

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: **2 724 726**

21) Número de solicitud: 201830222

51) Int. Cl.:

C04B 35/36 (2006.01)

H01F 1/10 (2006.01)

B01J 32/00 (2006.01)

B01J 23/78 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22) Fecha de presentación:

07.03.2018

43) Fecha de publicación de la solicitud:

13.09.2019

71) Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (100.0%)
C/ Serrano, 117
28006 Madrid ES**

72) Inventor/es:

**ADANEZ ELORZA, Juan;
DE DIEGO POZA, Luis Francisco;
GARCÍA LABIANO, Francisco;
GAYAN SANZ, Pilar;
ABAD SECADES, Alberto;
IZQUIERDO PANTOJA, María Teresa;
ABIAN VICEN, María y
PÉREZ VEGA, Raúl**

74) Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54) Título: **SOPORTE Y SISTEMA MAGNÉTICOS COMO TRANSPORTADORES DE O₂ Y CO₂**

57) Resumen:

Soporte y sistema magnéticos como transportadores de O₂ y CO₂

La presente invención se refiere a un soporte magnéticamente estable, estructural y químicamente a altas temperaturas en atmósferas oxidantes y reductoras, y que muestra y mantiene propiedades magnéticas a temperatura ambiente, de fórmula general (Mn_xFe_{1-x})₃O₄, que tiene estructura cristalina tipo espinela, y al sistema de fórmula general (Mn_xFe_{1-x}M_y)₃O_{4+δ}/FA formado por dicho soporte y una fase activa. La presente invención además se refiere a los procedimientos de obtención de dicho soporte y de dicho sistema magnético, así como a sus usos en procesos en que dicho sistema necesita ser separado de otros materiales tras su uso en procesos industriales con atmósferas oxidantes y/o reductoras. La presente invención se engloba dentro del sector industrial y de la energía en procesos dirigidos a la mitigación del cambio climático.

ES 2 724 726 A1

DESCRIPCIÓN

SOPORTE Y SISTEMA MAGNÉTICOS COMO TRANSPORTADORES DE O₂ Y CO₂

La presente invención se refiere a un soporte magnéticamente estable, estructural y
5 químicamente a altas temperaturas en atmósferas oxidantes y reductoras, y que
muestra y mantiene propiedades magnéticas a temperatura ambiente, de fórmula
general $(Mn_xFe_{1-x})_3O_4$, que tiene estructura cristalina tipo espinela, y al sistema de
fórmula general $(Mn_xFe_{1-x}M_y)_3O_{4+\delta}$ /FA formado por dicho soporte y una fase activa. La
presente invención además se refiere a los procedimientos de obtención de dicho
10 soporte y de dicho sistema magnético, así como a sus usos en procesos en que dicho
sistema necesita ser separado de otros materiales tras su uso en procesos industriales
con atmósferas oxidantes y/o reductoras. La presente invención se engloba dentro del
sector industrial y de la energía en procesos dirigidos a la mitigación del cambio
climático.

15

ESTADO DE LA TÉCNICA

Existen diversos procesos industriales en los que un material particulado debe
separarse de otros materiales tras su uso en condiciones en las que un óxido metálico
20 puede oxidarse y/o reducirse. Las propiedades magnéticas de ciertos materiales
pueden utilizarse para tal fin. Preferiblemente, esta invención describe materiales para
su uso como soporte de material particulado que mantengan propiedades magnéticas
tras su uso en el proceso industrial.

25 Las tecnologías de combustión con transportadores de oxígeno o en inglés, Chemical
Looping Combustion (CLC), son adecuadas para la concentración y separación del
CO₂ en la combustión de combustibles fósiles por su bajo coste y penalización
energética. Existen diferentes variantes de esta tecnología como la combustión con
transportadores sólidos de oxígeno, la combustión con transportadores sólidos de
30 oxígeno con generación de oxígeno gaseoso o CLOU, de sus siglas en inglés, la
producción de oxígeno generado con transportadores sólidos de oxígeno o CLAS, de
sus siglas en inglés, la combustión asistida con transportadores sólidos de oxígeno o
OCAC, de sus siglas en inglés, la generación de hidrógeno por procesos de reformado

con transportadores sólidos de oxígeno o CLR, la generación de hidrógeno por procesos de gasificación con transportadores sólidos de oxígeno o CLG.

5 Además, se han desarrollado otras tecnologías de separación y concentración del CO₂ mediante sorbentes a alta temperatura, como el procedimiento de combustión con captura de CO₂ con sorbentes sólidos (o calcium-looping, CaL en sus siglas en inglés), preferiblemente con sorbentes cálcicos, aunque pueden utilizarse otros tipos de sorbentes.

10 Preferiblemente, en estos sistemas se necesitan dos reactores interconectados pero aislados uno del otro por la atmósfera de reacción. Se necesita además partículas de un sólido que actúe como transportador del oxígeno o de sorbente del CO₂ circulando entre los reactores. Por lo tanto en estos procesos, los sólidos se someten a un alto número de ciclos en ambientes reductores, oxidantes o ambos (procesos redox). En
15 general estos sólidos son óxidos metálicos simples o una combinación de dos óxidos metálicos, de metales como Ni, Cu, Fe, Mn y/o Co, para el transporte de oxígeno, o de metales como Ca, Mg o Li para el transporte de CO₂, soportados en un inerte.

20 Cuando se utilizan combustibles sólidos en un proceso de combustión, las cenizas del combustible deben ser extraídas de forma continua del reactor donde se alimenta el combustible para evitar su acumulación. En los procesos Chemical Looping (CL) descritos anteriormente, estas cenizas se encuentran mezcladas con las partículas de transportador que están circulando entre los reactores del proceso, y por tanto cierta cantidad del transportador será extraída junto a las cenizas del combustible. Si las
25 partículas de transportador son extraídas de forma continua del proceso será necesario, para mantener el inventario requerido de las mismas en el proceso, alimentarlas de forma continua de nuevo al sistema. Para reducir los costes de materias primas referentes a las partículas de transportador sería conveniente que las partículas extraídas fueran reintroducidas al proceso, disminuyendo así la cantidad de
30 partículas frescas necesarias. Sin embargo, para llevar a cabo esta reutilización es necesario separarlas de las cenizas del combustible con las que vienen mezcladas. Esta separación selectiva (cenizas-transportador) puede hacerse por diferentes procesos físicos o químicos (flotabilidad, densidad, magnetismo). De todas ellas, la separación magnética es una técnica barata, fácil de implementar y conocida a nivel
35 industrial.

Así mismo, los sorbentes del CO₂ pueden encontrarse mezclados con cenizas de un combustible sólido utilizado en procesos de calcinación de calizas, preferiblemente para su uso en producción de cemento.

5

Para realizar una separación magnética del transportador de las cenizas del combustible u otro tipo de partículas se requiere que las partículas de transportador sean magnéticas tras su uso en el proceso a alta temperatura con ambientes oxidantes y/o reductores. Si el transportador mantiene la propiedad magnética a temperatura ambiente, el proceso de separación puede llevarse a cabo reduciendo los costes del proceso.

Es conocida la propiedad magnética que los óxidos de hierro en estado reducido de Fe₃O₄ tienen a temperatura ambiente, sin embargo no en estados oxidados como FeO o Fe₂O₃. Por tanto la adición de pequeñas cantidades de hierro a los transportadores del proceso CL, no es una solución adecuada ya que al pasar por ambientes oxidantes y/o reductores, no mantendrán sus propiedades magnéticas. Si tras su uso en el proceso, el material se encuentra como Fe₂O₃, puede realizarse una etapa previa de reducción con H₂ a alta temperatura (300-400°C) para reducir la hematita, Fe₂O₃ a magnetita, Fe₃O₄, para generar propiedades magnéticas y poder separar entonces el sólido. Sin embargo, esto añade una etapa más al proceso de separación, no exenta de un alto coste por el consumo de H₂ y de equipos.

Otros compuestos con propiedades magnéticas que pueden utilizarse como transportadores son los óxidos mixtos de Fe y Mn. Estos metales pueden formar compuestos mixtos en la forma espinela (Mn_xFe_{1-x})₃O₄ (Novák P. Contribution of octahedrally co-ordinated Mn³⁺ ion to magnetic torque. Czechoslovak Journal of Physics 1971;21:1198-1212 y Bakare PP, Gupta MP, Date SK, Sinha APB. Structural, magnetic and Mössbauer studies on Mn_xFe_{3-x}O₄ (0 ≤ x ≤ 1). Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Chemical Sciences 1984;93:1349-1359). Además de la espinela, en forma oxidada pueden formar la fase bixbyita (Mn_xFe_{1-x})₂O₃, y en forma reducida formar el compuesto mangano-wustita (Mn_xFe_{1-x})O. Únicamente la espinela tiene propiedades magnéticas, por lo que es importante que se mantenga en esa fase. Además de los compuestos Fe-Mn, también se ha propuesto la adición de otros cationes que mejoran las propiedades magnéticas de estos compuestos, como por

ejemplo la adición de Ti^{4+} ([Mostafa NY, Hessien MM, Shaltout AA. Hydrothermal synthesis and characterizations of Ti substituted Mn-ferrites. Journal of Alloys and Compounds 2012; 529:29-33] y [Abián *et al.* en “Titanium substituted manganese-ferrite as an oxygen carrier with permanent magnetic properties for chemical looping combustion of solid fuels“, Fuel 195 (2017) 38–48]), a mezclas de Mn-Fe para su uso como transportadores de oxígeno con propiedades magnéticas en procesos CLC para la separación del transportador de las cenizas del proceso.

En todos estos trabajos (Abián *et al.* ya mencionado y R. Pérez-Vega, *et al.* Development of $(Mn_{0,77}Fe_{0,23})_2O_3$ particles as an oxygen carrier for coal combustion with CO_2 capture via in-situ gasification chemical looping combustion (iG-CLC) aided by oxygen uncoupling (CLOU), In Fuel Processing Technology, Volume 164, 2017, Pages 69-79), los materiales desarrollados sufren rápidas reducciones y oxidaciones de su fase espinela (forma magnética) durante las etapas a alta temperatura de los procesos CLC, por lo que no mantendrían sus propiedades magnéticas estables tras su uso en el proceso.

Por tanto, es necesario desarrollar materiales transportadores de oxígeno o sorbentes de CO_2 magnéticamente estables en todo el rango de temperaturas en el que tienen lugar los procesos con atmósferas oxidantes y/o reductoras a alta temperatura, tales como CLC, CLOU y CaL mediante el uso de soportes magnéticos que además sean inertes a las reacciones redox que tienen lugar en dichos procesos.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La invención se refiere a un soporte con propiedades magnéticas que es estable estructural y químicamente a altas temperaturas en atmósferas oxidantes y reductoras. Dicho soporte tiene fórmula general $(Mn_xFe_{1-x}M_y)_3O_{4+\delta}$ y estructura cristalina tipo espinela; se ha sometido a un dopaje con metales (M) seleccionados de entre Ti, Mg, Ca y Si, que se introducen en las vacantes catiónicas de la estructura de la espinela.

En dicho soporte se puede sustentar una fase activa (FA) dando lugar a un sistema magnéticamente estable, estructural y químicamente a altas temperaturas en atmósferas oxidantes y reductoras, donde dicha FA es preferiblemente al menos un óxido de Ni, al menos un óxido de Cu, al menos un óxido de Fe, al menos un óxido de

Mn o al menos un óxido de Co), para el transporte de oxígeno en procesos CLC, u óxidos de metales alcalino o alcalino-térreos, preferiblemente óxido de Li, óxido de Ca, u óxido de Mg para el transporte de CO₂ en procesos CaL, resultando una fórmula general $(Mn_xFe_{1-x}M_y)_3O_{4+\delta}/FA$.

5

Así, el soporte magnéticamente estable de la presente invención, presenta las siguientes ventajas frente a otros soportes:

- el soporte presenta comportamiento magnético, en particular ferrimagnetismo (FM) y permeabilidades relativas mejoradas con respecto a soportes sin dopar, o con otros rangos de dopaje, permitiendo recuperar el transportador de las cenizas extraídas al terminar los procesos de combustión.

10

De igual manera, el sistema formado por el soporte magnético más la fase activa, $(Mn_xFe_{1-x}M_y)_3O_{4+\delta}/FA$, presenta las siguientes ventajas frente a otros transportadores de oxígeno o CO₂:

15

- la fase activa FA que transporta el O₂ o el CO₂ no reacciona con el soporte magnético de la invención.
- el soporte mantiene tanto su estructura cristalina como propiedades magnéticas, tras múltiples ciclos redox en procesos en atmósferas oxidantes y/o reductoras.

20

Gracias a sus propiedades magnéticas, se puede recuperar dicho soporte magnético, así como la fase activa FA utilizada y adheridos a él, mediante la aplicación de un campo magnético para separarlo de las cenizas/residuos de la combustión u otros componentes, sin un gran gasto de energía, pudiéndose así reutilizar en los siguientes ciclos a realizar.

25

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un soporte magnéticamente estable a una temperatura menor que su temperatura de Curie (a partir de aquí "el soporte de la invención"), caracterizado por la fórmula general $(Mn_xFe_{1-x}M_y)_3O_{4+\delta}$

30

donde M se selecciona de entre Ti, Mg, Ca y Si;

x tiene un valor de entre 0,1 y 0,75; e

y tiene un valor de entre 0,01 y 0,06; y

δ tiene un valor de entre 0,03 y 0,36;

35

y donde dicho soporte al menos tiene estructura cristalina tipo espinela.

En la presente invención se entiende por “soporte” a cualquier sustancia sobre la que se deposita una fase activa FA, donde dicha FA es preferiblemente un óxido metálico, y donde dicho soporte resulta inerte a los procesos de oxidación y/o reducción descritos en la presente invención, así como es inerte a reaccionar químicamente con dicha FA.

En la presente invención los soportes utilizados son materiales que presentan al menos estructura cristalina espinela, de hierro y manganeso, y dopadas con otro catión que puede ser Ti, Mg, Ca y Si, de tal manera que al ser sometidos a distintas atmósferas reactivas, por ejemplo a una atmósfera de oxidación a alta temperatura, el material espinela no es oxidado a un material con estructura cristalina de bixbyita, resultando inerte y por tanto manteniendo sus propiedades magnéticas. Y por otro lado, si el soporte de la presente invención es sometido a una atmósfera reductora el material espinela no es reducido a una fase de estructura tipo mangano-wüstita.

En una realización preferida de la invención, el soporte magnéticamente estable está caracterizado por que x tiene un valor de entre 0,33 y 0,66.

En otra realización preferida del soporte de la invención, y tiene un valor de entre 0,01 y 0,04.

En otra realización preferida de la presente invención, el soporte magnéticamente estable está caracterizado por que M es Ti.

En otra realización preferida del soporte magnéticamente estable, M es Ti y $x = 0,5$ e $y = 0,01$.

En una realización más preferida, el soporte magnéticamente estable está caracterizado porque tiene fórmula general $(Mn_xFe_{1-x}M_y)_3O_{4+\delta}$ donde M es Ti, donde x es 0,5, y es 0,01 y δ es 0,09, con fórmula $(Mn_{0,5}Fe_{0,5}Ti_{0,01})_3O_{4,09}$.

Otro aspecto de la invención, se refiere a un sistema magnéticamente estable (a partir de aquí “el sistema de la invención”) caracterizado por la fórmula general $(Mn_xFe_{1-x}M_y)_3O_{4+\delta}/FA$, donde $(Mn_xFe_{1-x}M_y)_3O_{4+\delta}$ es el soporte de la invención y está en

un porcentaje en peso de entre un 40 % y 85 % con respecto al sistema final; y

- donde la fase activa FA es una fase activa en forma de partículas seleccionada de entre

5

- un óxido de Ca, óxido de Li, óxido de Mg, o
- al menos un óxido de Cu, al menos un óxido de Mn, al menos un óxido de Fe, al menos un óxido de Co o al menos un óxido de Ni,

- donde dichas partículas tienen un tamaño de entre 1 μm y 20 μm ,
- donde dicha fase activa FA está sustentada sobre un soporte;

10

y donde dicha fase activa FA está en un porcentaje en peso de entre un 15 % y 60 % con respecto al sistema final.

15

En una realización preferida de la presente invención, el soporte magnéticamente estable tiene un porcentaje en peso de entre 60 % y 80% con respecto al sistema y la fase activa FA un porcentaje en peso de entre 20 % y 40 % con respecto al sistema.

20

En la presente invención se entiende por “fase activa (FA)” a cualquier sustancia capaz transportar oxígeno o CO_2 . La fase activa FA que transporta oxígeno es capaz de aceptar oxígeno del aire para cederlo a un combustible durante un proceso de combustión total o parcial. La fase activa FA para transporte de oxígeno más comúnmente utilizada es al menos un óxido de metales de transición tales como Ni, Cu, Fe, Mn y Co. Para que una fase activa FA sea usada para el transporte de oxígeno debe presentar una serie de características como elevadas velocidades de reducción y oxidación, baja tendencia a la deposición de carbono durante su reducción y una elevada capacidad de regeneración, y esto durante un elevado número de ciclos redox de operación. La fase activa FA que transporta CO_2 es capaz de aceptar CO_2 de una corriente gaseosa donde se encuentra este gas junto con otros gases para separarlo selectivamente de la mezcla de gases. La fase activa FA para transporte de CO_2 más comúnmente utilizada es CaO , la cual preferiblemente acepta el CO_2 tras reaccionar con éste a través de una reacción denominada carbonatación. Además de CaO también puede utilizarse como fase activa FA para transporte de CO_2 otros óxidos como MgO y Li_2O . Para que una fase activa FA sea usada para el transporte de CO_2 debe presentar una serie de características como elevadas velocidades de absorción y desorción del CO_2 , comúnmente conocidas como reacciones de carbonatación y calcinación, mantenidas durante un elevado número de ciclos de

35

operación.

En la presente invención se entiende por “sustentar o sustentada” a la acción de depositar un material, que en este caso es la fase activa FA, sobre el soporte magnéticamente estable y que ambos materiales, FA y soporte, queden íntimamente relacionadas y/o aglutinadas de manera que las propiedades mecánicas o físicas de uno puedan ser aprovechadas por el otro. Los métodos utilizados para sustentar son spray-drying o secado por atomización, mezcla másica, compactación, granulación, extrusión, briqueteado, pelletización, y, sinterización.

5

En otra realización más preferida, el sistema magnéticamente estable está caracterizado porque tiene fórmula general $(Mn_xFe_{1-x}M_y)_3O_{4+\delta}$ /FA donde M es Ti.

En otra realización más preferida, el sistema magnéticamente estable está caracterizado porque la fase activa FA es óxido de Ca.

En otra realización más preferida, el sistema magnéticamente estable está caracterizado porque la fase activa FA es un óxido de Cu.

En otra realización aún más preferida, el sistema magnéticamente estable está caracterizado porque tiene fórmula general $(Mn_xFe_{1-x}M_y)_3O_{4+\delta}$ /FA donde M es Ti, $x=0,5$ e $y=0,01$, con fórmula $(Mn_{0,5}Fe_{0,5}Ti_{0,01})_3O_{4,09}$ /FA, y donde FA es al menos un óxido metálico simple, preferiblemente óxido Cu, Mn, Fe, Co o Ni. El soporte utilizado en esta realización aún más preferida, $(Mn_{0,5}Fe_{0,5}Ti_{0,01})_3O_{4,09}$, presenta un valor óptimo en cuanto a susceptibilidad e inerticidad. (ver tabla 1)

En otra realización aún más preferida, el sistema magnéticamente estable está caracterizado porque tiene fórmula general $(Mn_xFe_{1-x}M_y)_3O_{4+\delta}$ /FA donde M es Ti, $x=0,5$ e $y=0,01$, con fórmula $(Mn_{0,5}Fe_{0,5}Ti_{0,01})_3O_{4,09}$ /FA, y donde FA comprende un óxido de Ca, Mg o Li, y preferiblemente un óxido de Ca. El soporte utilizado en esta realización aún más preferida, $(Mn_{0,5}Fe_{0,5}Ti_{0,01})_3O_{4,09}$, presenta un valor óptimo en cuanto a susceptibilidad e inerticidad (ver tabla 1).

En la presente invención se entiende por “inerticidad” al porcentaje en peso de material, soporte en esta patente, que no reacciona con gases reactivos en atmosferas

reductoras u oxidantes.

Otro aspecto de la invención es el procedimiento de obtención del soporte de la presente invención de fórmula general $(Mn_xFe_{1-x}M_y)_3O_{4+\delta}$ y donde dicho procedimiento

5 comprende los siguientes pasos:

- a) mezclar las cantidades estequiométricas de Mn_3O_4 y Fe_2O_3 con respecto al peso final de soporte;
- b) adicionar sobre la mezcla obtenida en la etapa (a) al menos un compuesto seleccionado de entre un precursor de óxido titanio, un precursor de óxido de magnesio, un precursor de óxido de calcio, un precursor de óxido de silicio, un óxido de titanio, óxido de magnesio, óxido de calcio u óxido de silicio, en un porcentaje en peso de entre 1 % y 6 % con respecto al peso final de soporte.
- 10 c) tratar térmicamente la mezcla obtenida en la etapa (b) a una temperatura de entre 1300 °C y 1400 °C durante un periodo de tiempo de entre 2 horas y 10 horas; y
- 15 d) moler el producto calcinado obtenido en la etapa (c) hasta obtener un tamaño de partículas de entre 2 y 10 μm .

20 En una realización preferida del procedimiento de obtención del soporte de la presente invención, la mezcla de la etapa (a) y la molienda de la etapa d) se realiza en uno de los siguientes: molino planetario, triturador y mortero.

En una realización preferida del procedimiento de obtención del soporte de la presente invención, la mezcla de la etapa (a) se realiza en un molino planetario.

En otra realización preferida del procedimiento de obtención del sistema la etapa (c) se lleva a cabo en mufla u otro sistema de horno a una temperatura de entre 1340 °C y 1360 °C y durante un periodo de tiempo de entre 5,5 horas y 6,5 horas.

30

Otro aspecto de la invención es un procedimiento de obtención del sistema magnéticamente estable caracterizado por que además de las etapas anteriores de la obtención del soporte comprende las siguientes etapas:

- a) mezclar las cantidades estequiométricas de Mn_3O_4 y Fe_2O_3 con respecto al peso final de soporte;

35

- 5 b) adicionar sobre la mezcla obtenida en la etapa (a) al menos un compuesto seleccionado de entre un precursor de óxido titanio, un precursor de óxido de magnesio, un precursor de óxido de calcio, un precursor de óxido de silicio, un óxido de titanio, óxido de magnesio, óxido de calcio u óxido de silicio, en un porcentaje en peso de entre 1 % y 6 % con respecto al peso final de soporte.
- 10 c) tratar térmicamente la mezcla obtenida en la etapa (b) a una temperatura de entre 1300 °C y 1400 °C durante un periodo de tiempo de entre 2 horas y 10 horas;
- d) moler del producto calcinado obtenido en la etapa (c) hasta obtener un tamaño de partículas de entre 2 y 10 μm ;
- e) mezclar y aglomerar el producto obtenido en la etapa (d) con fase activa FA; y
- 15 f) moler el producto obtenido en la etapa (e) y/o seleccionar las partículas de tamaño de entre 100 μm y 300 μm .

20 En una realización preferida del procedimiento de obtención del sistema de la presente invención, la mezcla de la etapa (a) se realiza en uno de los siguientes: molino planetario, triturador y mortero.

En una realización preferida del procedimiento de obtención del sistema de la presente invención, la mezcla de la etapa (a) se realiza en un molino planetario.

25 En otra realización preferida del procedimiento de obtención del sistema la etapa (c) se lleva a cabo en mufla u otro sistema de horno a una temperatura de entre 1340 °C y 1360 °C y durante un periodo de tiempo de entre 5,5 horas y 6,5 horas.

30 En una realización preferida del procedimiento de obtención del sistema magnéticamente estable, la etapa (e) de mezclado y aglomeración se realiza mediante un método seleccionado de la siguiente lista: "spray-drying" o secado por atomización, mezcla másica, compactación, granulación, extrusión, briqueteado, pelletización, o, sinterización

35 En una realización más preferida del procedimiento de obtención del sistema magnéticamente estable, la etapa (e) de mezclado se realiza mediante granulación.

En la presente invención se entiende por “granulación” cualquier operación que tiene como objetivo aglomerar sustancias finamente divididas como son los polvos por medio de adición de sustancias aglutinantes. Uno de los métodos más utilizados es el de lecho fluidizado, el cual se fundamenta en que un gas a mayor velocidad que la velocidad de asentamiento del polvo, puede suspender a éste en el aire.

Cuando la mezcla y aglomeración del producto con la fase activa FA se hace mediante mezcla másica, compactación, briquetado, extrusión, pelletización o sinterización es necesario realizar la etapa (f) en molino planetario o de bolas.

Cuando la mezcla y aglomeración del producto con la fase activa FA se hace mediante granulación o “spray drying” no es necesaria la etapa de molienda, solo selección.

Otro aspecto de la invención se refiere al uso del soporte de la invención como soporte de una fase activa. En una realización preferida la fase activa es un óxido metálico de Ca, Li, o Mg, para el transporte de CO₂ o es al menos un óxido de Cu, al menos un óxido de Mn, al menos un óxido de Fe, al menos un óxido de Co o al menos un óxido de Ni, para el transporte de oxígeno.

En la presente invención se entiende por “transportador de oxígeno” a cualquier sustancia capaz de aceptar oxígeno del aire y cederlo al combustible durante un proceso de combustión total o parcial. En la presente invención estos transportadores son al menos un óxidos metálicos simples de Ni, Cu, Fe, Mn y Co, siendo necesario que presenten elevadas velocidades de reducción y oxidación, alta resistencia mecánica para limitar su rotura y atrición, no presentar signos de aglomeración, baja tendencia a la deposición de carbono durante su reducción y una elevada capacidad de regeneración, ya que deben soportar un gran número de ciclos de operación. Frecuentemente, estos transportadores se utilizan en conjunto con un soporte. De tal manera que, el óxido metálico le confiere al sistema la capacidad de transportar oxígeno al combustible y por otro lado, el soporte confiere la resistencia mecánica al sistema para poder ser utilizado durante muchos ciclos. Si el soporte presentase propiedades magnéticas invariables tras el uso en el proceso podría utilizarse para recuperar el sistema soporte/transportador de las pérdidas existentes en el residuo sólido generado en tales procesos.

35

En la presente invención se entiende por “transportador de dióxido de carbono” a cualquier sustancia capaz de aceptar dióxido de carbono del medio mediante carbonatación o calcinación y cederlo tras calcinación. En la presente invención los transportadores de dióxido de carbono son óxido de calcio, óxido de litio y óxido de
5 magnesio.

Otro aspecto de la invención se refiere al uso del sistema de la presente invención como transportador de CO₂.

10 Preferiblemente se refiere al uso del sistema de la presente invención en reacciones con captura de CO₂ mediante ciclos de carbonatación/calcinación.

Otro aspecto de la invención se refiere al uso del sistema de la presente invención como transportador de oxígeno. Preferiblemente se refiere al uso del sistema de la
15 invención en reacciones de combustión con transportadores de oxígeno o en reacciones de combustión con transportadores sólidos de oxígeno con generación de oxígeno gaseoso.

En la presente invención se entiende por “procedimiento de combustión con
20 transportadores de oxígeno” a cualquier procedimiento en el que tenga lugar una transferencia de oxígeno del aire al combustible por medio de un transportador de oxígeno, preferiblemente en forma de óxido metálico, que circula entre dos reactores interconectados entre sí, uno en el que se produce una reducción y otro en el que se produce una oxidación, y no poniéndose en contacto en ningún momento el
25 combustible con el aire. La combustión puede ser total o parcial.

En la presente invención se entiende por “procedimiento de combustión con transportadores sólidos de oxígeno con generación de oxígeno gaseoso” a cualquier
30 procedimiento derivado de un procedimiento de combustión con transportadores de oxígeno, en el que también existen dos reactores interconectados, uno en el que se produce una reducción y otro en el que se produce una oxidación, y en el que el transportador de oxígeno tiene la capacidad de liberar O₂ tras su descomposición a altas temperaturas. De manera que en el reactor de reducción se alimenta directamente el combustible sólido (por ejemplo carbón) que reacciona con el oxígeno
35 liberado por el óxido metálico generando CO₂ y vapor de H₂O. En el reactor de

oxidación el transportador de oxígeno se regenera con aire dejándolo de nuevo preparado para iniciar un nuevo ciclo.

5 En la presente invención se entiende por “procedimiento de combustión con captura de CO₂ con sorbentes sólidos (CaL)” a cualquier procedimiento en el que se exista una captura de CO₂ mediante los ciclos de carbonatación/calcinación que se base en un aceptor de CO₂, preferiblemente la reacción del CaO con el CO₂ presente en una corriente gaseosa, y en la reacción inversa de calcinación del CaCO₃ en un segundo reactor, en una atmósfera concentrada de CO₂.

10

En la presente invención se entiende por “temperatura de Curie (T_{Curie})” como la temperatura por encima de la cual un cuerpo con propiedades magnéticas (K_m > 1) pierde su magnetismo, mostrando una permeabilidad relativa similar a la del vacío (K_m = 1).

15

En la presente invención se entiende por “índice de velocidad normalizado” al parámetro que mide la reactividad que presenta un transportador de oxígeno. Este se puede calcular mediante la fórmula:

$$\text{Índice de velocidad (\% / min)} = 60 \cdot 100 \cdot \left(\frac{d\omega}{dt} \right)$$

20 donde ω representa la pérdida de masa normalizada o conversión másica del transportador de oxígeno durante la reducción con un 15 vol% de gas o durante la oxidación con un 10 vol% O₂. Estos valores se fijaron como valores de referencia para comparar los índices de velocidad normalizada entre distintos transportadores de oxígeno.

25

En la presente invención se entiende por “análisis termogravimétrico o TGA por sus siglas en inglés” a la técnica de análisis que consiste en medir la variación de la masa de una sustancia sólida en función del cambio de temperatura y/o tiempo al paso de una corriente de gas.

30

En la presente invención se entiende por “precursor” a compuestos como nitratos, acetatos, carbonatos, sulfatos de los cationes correspondientes, que en el medio de reacción se transformaran en el óxido correspondiente de dichos cationes. En esta invención los precursores son: nitrato de titanio, nitrato de magnesio, nitrato de calcio o

nitrate de silicio, o acetato de titanio, acetato de magnesio, acetato de calcio o acetato de silicio, o sulfato de titanio, sulfato de magnesio, sulfato de calcio o sulfato de silicio.

5 En la presente invención se entiende por "permeabilidad relativa (K_m)" a la proporción de la magnetización interna respecto a un campo magnético aplicado. Si el material no responde a la magnetización del campo aplicado, la permeabilidad relativa será de 1. Si el material se magnetiza en respuesta al campo magnético externo aplicado, la permeabilidad relativa será positiva con un valor mayor que uno.

10 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y
15 no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La Figura 1 muestra la variación de masa de $(Mn_{0,5}Fe_{0,5}Ti_{0,01})_3O_{4,09}$ con el tiempo
20 durante tres ciclos redox consecutivos de N_2 -aire a 950 °C realizados en TGA.

La Figura 2 muestra la variación de masa de $(Mn_{0,5}Fe_{0,5}Ti_{0,01})_3O_{4,09}$ con el tiempo durante tres ciclos redox consecutivos de H_2 -aire a 950 °C realizados en TGA

25 EJEMPLOS

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

30 **Ejemplo 1: soporte magnéticamente estable de fórmula $(Mn_{0,5}Fe_{0,5}Ti_{0,01})_3O_{4,09}$.**

Se mezclan primero en un molino planetario los óxidos metálicos en polvo en relación
máscica de Mn_3O_4 (Strem Chemical Inc.), Fe_2O_3 (Panreac Prs.) y TiO_2 (Panreac Prs.)
48,5:50,0:1,5. Se obtienen briquetas en forma de pastilla por presión en prensa
hidráulica. Se calcina la mezcla a 1350 °C en aire durante 6 h y se muelen las
35 briquetas a tamaño 10 μm .

Estas partículas se caracterizan física y químicamente, como se muestra en la Tabla 1. Las partículas obtenidas se caracterizan mediante difracción de rayos X para conocer las fases cristalinas que las componen. También, se realiza una medida de permeabilidad relativa para evaluar su magnetismo inicial. Posteriormente, las partículas son expuestas a varios ciclos redox en análisis termogravimétrico (de sus siglas en inglés TGA) para obtener la reactividad del material preparado frente a O₂ (condiciones termodinámicas que permiten la oxidación de la espinela) y H₂ (como gas con alto poder reductor). Finalmente, se realiza la medida de la permeabilidad relativa de las partículas sometidas a diferentes atmósferas reactantes por un lado a una atmosfera oxidante en ciclos de aire-N₂, y por otro lado a una atmosfera reductora en ciclos de H₂-aire, para evaluar el magnetismo en los materiales tras ser expuestos a dichas atmósferas.

La fase espinela estuvo compuesta por las siguientes fases cristalinas con fórmula general (Mn_xFe_{1-x})O₄: Mn₂FeO₄ y Mn₃Fe₃O₈.

Durante su tratamiento térmico, la fase espinela no se oxida, permitiendo que el material conserve magnetismo a temperatura ambiente.

El valor de la permeabilidad relativa (K_m), que es la proporción de la magnetización interna respecto a un campo magnético aplicado y que se calcula tras una medida en un susceptibilímetro MS3 de Bartington Instruments para las partículas obtenidas en el procedimiento descrito y que no han sido expuestas a ninguna atmosfera reactante, resultó ser de 9,9.

El valor de K_m para las partículas expuestas a una atmósfera oxidante (tras 3 ciclos redox N₂-aire), calculado tras la medida en un susceptibilímetro MS3 de Bartington Instruments, resultó ser de 8,8.

El valor de K_m para las partículas expuestas a una atmósfera reductora (tras 3 ciclos redox H₂-aire), calculado tras la medida en un susceptibilímetro MS3 de Bartington Instruments, resultó ser de 5,2.

En particular, en condiciones de oxidación, tras la realización de 3 ciclos redox en TGA de reducción con N₂ y oxidación en aire a 950°C (condiciones termodinámicas que

5 permiten la oxidación de la espinela), como se muestra en Figura 1, únicamente un 11,7 % de la fase espinela es capaz de oxidarse para formar bixbyita, comportándose el resto de manera inerte (88,3 %), lo cual permite que el material siga poseyendo propiedades magnéticas a temperatura ambiente, con un valor de permeabilidad relativa de $K_m = 8,8$.

10 Y en condiciones de reducción, tras la realización de 3 ciclos redox en TGA de reducción con H_2 y oxidación en aire a $950^\circ C$ (condiciones termodinámicas que permiten la reducción de la espinela), como se muestra en Figura 2, únicamente un 53,2 % de la fase espinela es capaz de reducirse a la fase mangano-wüstita, comportándose el resto de manera inerte (46,8 %), lo cual permite que el material siga poseyendo propiedades magnéticas a temperatura ambiente, con un valor de permeabilidad relativa de $K_m = 5,2$.

15 Las disminuciones observadas de la permeabilidad relativa tras el uso en atmósferas oxidante y reductoras se encuentran directamente relacionadas con la inerticidad que presenta el soporte a los gases de reacción.

Ejemplo 2: soporte magnéticamente estable de fórmula $(Mn_{0,17}Fe_{0,83}Ti_{0,04})_3O_{4,21}$.

20 Se mezclan primero en un molido planetario los óxidos metálicos en polvo en relación másica de Mn_3O_4 (Strem Chemical Inc.), Fe_2O_3 (Panreac Prs.) y TiO_2 (Panreac Prs.) 16,0:80,5:3,5. Se obtienen briquetas en forma de pastilla por presión en prensa hidráulica. Se calcina la mezcla a $1350^\circ C$ en aire durante 6 h y se muelen las briquetas a tamaño $10 \mu m$.

25 Estas partículas se caracterizan física y químicamente, como se muestra en la Tabla 1. Las partículas obtenidas se caracterizan mediante difracción de rayos X para conocer las fases cristalinas que las componen. También, se realiza una medida de magnetismo inicial. Posteriormente, las partículas son expuestas a varios ciclos redox en análisis termogravimétrico (de sus siglas en inglés TGA) para obtener la reactividad del material preparado frente a O_2 (condiciones termodinámicas que permiten la oxidación de la espinela) y H_2 (como gas con alto poder reductor). Finalmente, se realiza la medida de la permeabilidad relativa de las partículas sometidas a diferentes atmósferas reactantes por un lado a una atmósfera oxidante de N_2 -aire, y por otro lado a una atmósfera reductora de H_2 -aire, para evaluar el magnetismo en los materiales tras ser expuestos a dichas atmósferas.

35

La fase espinela estuvo compuesta por las siguientes fases cristalinas con fórmula general $(\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x})\text{O}_4$: MnFe_2O_4 y Mn_2FeO_4 .

- 5 Durante su tratamiento térmico, la fase espinela no se oxida, permitiendo que el material conserve magnetismo a temperatura ambiente.

El valor de la permeabilidad relativa (K_m), que es la proporción de la magnetización interna respecto a un campo magnético aplicado y que se calcula tras una medida en un susceptibilímetro MS3 de Bartington Instruments para las partículas obtenidas en el procedimiento descrito y que no han sido expuestas a ninguna atmosfera reactante, resultó ser de 4,9.

El valor de K_m para las partículas expuestas a una atmósfera oxidante (tras 3 ciclos redox N_2 -aire), calculado tras la medida en un susceptibilímetro MS3 de Bartington Instruments, resultó ser de 4,5.

El valor de K_m para las partículas expuestas a una atmósfera reductora (tras 3 ciclos redox H_2 -aire), calculado tras la medida en un susceptibilímetro MS3 de Bartington Instruments, resultó ser de 3,2.

En particular, en condiciones de oxidación, tras la realización de 3 ciclos redox en TGA de reducción con N_2 y oxidación en aire a 950°C (condiciones termodinámicas que permiten la oxidación de la espinela) únicamente un 10,2 % de la fase espinela es capaz de oxidarse para formar bixbyita, comportándose el resto de manera inerte (89,8 %), lo cual permite que el material siga poseyendo magnetismo a temperatura ambiente, con un valor de $K_m = 4,5$.

Y en condiciones de reducción, tras la realización de 3 ciclos redox en TGA de reducción con H_2 y oxidación en aire a 950°C (condiciones termodinámicas que permiten la reducción de la espinela) únicamente un 43,7 % de la fase espinela es capaz de reducirse a la fase mangano-wüstita, comportándose el resto de manera inerte (56,3 %), lo cual permite que el material conserve magnetismo a temperatura ambiente, con un valor de $K_m = 3,2$.

35

Ejemplo 3: soporte magnéticamente estable de fórmula $(\text{Mn}_{0,33}\text{Fe}_{0,67}\text{Ti}_{0,04})_3\text{O}_{4,21}$.

Se mezclan primero en un molido planetario los óxidos metálicos en polvo en relación másica de Mn_3O_4 (Strem Chemical Inc.), Fe_2O_3 (Panreac Prs.) y TiO_2 (Panreac Prs.) 31,0:65,5:3,5. Se obtienen briquetas en forma de pastilla por presión en prensa
5 hidráulica. Se calcina la mezcla a 1350°C en aire durante 6 h y se muelen las briquetas a tamaño 10 μm .

Estas partículas se caracterizan física y químicamente, como se muestra en la Tabla 1. Las partículas obtenidas se caracterizan mediante difracción de rayos X para
10 conocer las fases cristalinas que las componen. También, se realiza una medida de permeabilidad relativa para evaluar su magnetismo inicial. Posteriormente, las partículas son expuestas a varios ciclos redox en análisis termogravimétrico (de sus siglas en inglés TGA) para obtener la reactividad del material preparado frente a O_2 (condiciones termodinámicas que permiten la oxidación de la espinela) y H_2 (como gas
15 con alto poder reductor). Finalmente, se realiza la medida de la permeabilidad relativa de las partículas sometidas a diferentes atmósferas reactantes por un lado a una atmósfera oxidante de N_2 -aire, y por otro lado a una atmósfera reductora de H_2 -aire, para evaluar el magnetismo en los materiales tras ser expuestos a dichas atmósferas.

20 La fase espinela estuvo compuesta por las siguientes fases cristalinas con fórmula general $(\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x})\text{O}_4$: Mn_2FeO_4 , $\text{Mn}_3\text{Fe}_3\text{O}_8$ y $\text{Mn}_{1,58}\text{Fe}_{1,42}\text{O}_4$.

Durante su tratamiento térmico, la fase espinela no se oxida, permitiendo que el material conserve magnetismo a temperatura ambiente.

25 El valor de la permeabilidad relativa (K_m), que es la proporción de la magnetización interna respecto a un campo magnético aplicado y que se calcula tras una medida en un susceptibilímetro MS3 de Bartington Instruments para las partículas obtenidas en el procedimiento descrito y que no han sido expuestas a ninguna atmósfera reactante,
30 resultó ser de 9,1.

El valor de K_m para las partículas expuestas a una atmósfera oxidante (tras 3 ciclos redox N_2 -aire), calculado tras la medida en un susceptibilímetro MS3 de Bartington Instruments, resultó ser de 8,1.

35

El valor de K_m para las partículas expuestas a una atmósfera reductora (tras 3 ciclos redox H_2 -aire), calculado tras la medida en un susceptibilímetro MS3 de Bartington Instruments, resultó ser de 5,4.

- 5 En particular, en condiciones de oxidación, tras la realización de 3 ciclos redox en TGA de reducción con N_2 y oxidación en aire a $950^\circ C$ (condiciones termodinámicas que permiten la oxidación de la espinela) únicamente un 12,6 % de la fase espinela es capaz de oxidarse para formar bixbyita, comportándose el resto de manera inerte (87,4 %), lo cual permite permitiendo que el material siga poseyendo magnetismo a
10 temperatura ambiente, con un valor de $K_m = 8,1$.

- Y en condiciones de reducción, tras la realización de 3 ciclos redox en TGA de reducción con H_2 y oxidación en aire a $950^\circ C$ (condiciones termodinámicas que permiten la reducción de la espinela) únicamente un 46,1 % de la fase espinela es
15 capaz de reducirse a la fase mangano-wüstita, comportándose el resto de manera inerte (53,9 %), lo cual permite que el material siga poseyendo magnetismo a temperatura ambiente, con un valor de $K_m = 5,4$.

Ejemplo 4: soporte magnéticamente estable de fórmula $(Mn_{0,5}Fe_{0,5}Ti_{0,04})_3O_{4,21}$.

- 20 Se mezclan primero en un molido planetario los óxidos metálicos en polvo en relación mástica de Mn_3O_4 (Strem Chemical Inc.), Fe_2O_3 (Panreac Prs.) y TiO_2 (Panreac Prs.) 47,0:49,5:3,5. Se obtienen briquetas en forma de pastilla por presión en prensa hidráulica. Se calcina la mezcla a $1350^\circ C$ en aire durante 6 h y se muelen las briquetas a tamaño $10 \mu m$.

- 25 Estas partículas se caracterizan física y químicamente, como se muestra en la Tabla 1. Las partículas obtenidas se caracterizan mediante difracción de rayos X para conocer las fases cristalinas que las componen. También, se realiza una medida de permeabilidad relativa para evaluar su magnetismo inicial. Posteriormente, las
30 partículas son expuestas a varios ciclos redox en análisis termogravimétrico (de sus siglas en inglés TGA) para obtener la reactividad del material preparado frente a O_2 (condiciones termodinámicas que permiten la oxidación de la espinela) y H_2 (como gas con alto poder reductor). Finalmente, se realiza la medida de la permeabilidad relativa de las partículas sometidas a diferentes atmósferas reactantes por un lado a una
35 atmosfera oxidante de N_2 -aire, y por otro lado a una atmosfera reductora de H_2 -aire,

para evaluar el magnetismo en los materiales tras ser expuestos a dichas atmósferas.

Durante su tratamiento térmico, la fase espinela no se oxida, permitiendo que el material siga poseyendo magnetismo a temperatura ambiente.

5

El valor de la permeabilidad relativa (K_m), que es la proporción de la magnetización interna respecto a un campo magnético aplicado y que se calcula tras una medida en un susceptibilímetro MS3 de Bartington Instruments para las partículas obtenidas en el procedimiento descrito y que no han sido expuestas a ninguna atmosfera reactante, resultó ser de 9,3.

10

El valor de K_m para las partículas expuestas a una atmósfera oxidante (tras 3 ciclos redox N_2 -aire), calculado tras la medida en un susceptibilímetro MS3 de Bartington Instruments, resultó ser de 7,2.

15

La fase espinela estuvo compuesta por las siguientes fases cristalinas con fórmula general $(Mn_xFe_{1-x})O_4$: Mn_2FeO_4 y $Mn_3Fe_3O_8$.

20

El valor de K_m para las partículas expuestas a una atmósfera reductora (tras 3 ciclos redox H_2 -aire), calculado tras la medida en un susceptibilímetro MS3 de Bartington Instruments, resultó ser de 5,1.

25

En particular, en condiciones de oxidación, tras la realización de 3 ciclos redox en TGA de reducción con N_2 y oxidación en aire a $950^\circ C$ (condiciones termodinámicas que permiten la oxidación de la espinela) únicamente un 25,6 % de la fase espinela es capaz de oxidarse para formar bixbyita, comportándose el resto de manera inerte (74,4 %), lo cual permite permitiendo que el material siga poseyendo magnetismo a temperatura ambiente, con un valor de $K_m = 7,2$.

30

Y en condiciones de reducción, tras la realización de 3 ciclos redox en TGA de reducción con H_2 y oxidación en aire a $950^\circ C$ (condiciones termodinámicas que permiten la reducción de la espinela) únicamente un 50,7 % de la fase espinela es capaz de reducirse a la fase mangano-wüstita, comportándose el resto de manera inerte (49,3 %), lo cual permite que el material siga poseyendo magnetismo a

35

temperatura ambiente, con un valor de $K_m = 5,1$.

Ejemplo 5: soporte magnéticamente estable de fórmula $(\text{Mn}_{0,66}\text{Fe}_{0,34}\text{Ti}_{0,04})_3\text{O}_{4,21}$.

Se mezclan primero en un molido planetario los óxidos metálicos en polvo en relación
 másica de Mn_3O_4 (Strem Chemical Inc.), Fe_2O_3 (Panreac Prs.) y TiO_2 (Panreac Prs.)
 5 62,5:34,0:3,5. Se obtienen briquetas en forma de pastilla por presión en prensa
 hidráulica. Se calcina la mezcla a 1350°C en aire durante 6 h y se muelen las
 briquetas a tamaño $10\ \mu\text{m}$.

Estas partículas se caracterizan física y químicamente, como se muestra en la Tabla
 10 1. Las partículas obtenidas se caracterizan mediante difracción de rayos X para
 conocer las fases cristalinas que las componen. También, se realiza una medida de
 permeabilidad relativa para evaluar su magnetismo inicial. Posteriormente, las
 partículas son expuestas a varios ciclos redox en análisis termogravimétrico (de sus
 siglas en inglés TGA) para obtener la reactividad del material preparado frente a O_2
 15 (condiciones termodinámicas que permiten la oxidación de la espinela) y H_2 (como gas
 con alto poder reductor). Finalmente, se realiza la medida de la permeabilidad relativa
 de las partículas sometidas a diferentes atmósferas reactantes por un lado a una
 atmosfera oxidante de N_2 -aire, y por otro lado a una atmosfera reductora de H_2 -aire,
 para evaluar el magnetismo en los materiales tras ser expuestos a dichas atmósferas.

20 La fase espinela estuvo compuesta por las siguientes fases cristalinas con fórmula
 general $(\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x})\text{O}_4$: Mn_2FeO_4 y $\text{Mn}_{1,58}\text{Fe}_{1,42}\text{O}_4$.

Durante su tratamiento térmico, la fase espinela no se oxida, permitiendo que el
 25 material siga poseyendo magnetismo a temperatura ambiente.

El valor de la permeabilidad relativa (K_m), que es la proporción de la magnetización
 interna respecto a un campo magnético aplicado y que se calcula tras una medida en
 un susceptibilímetro MS3 de Bartington Instruments para las partículas obtenidas en el
 30 procedimiento descrito y que no han sido expuestas a ninguna atmosfera reactante,
 resultó ser de 8,9.

El valor de K_m para las partículas expuestas a una atmósfera oxidante (tras 3 ciclos
 redox N_2 -aire), calculado tras la medida en un susceptibilímetro MS3 de Bartington
 35 Instruments, resultó ser de 6,9.

El valor de K_m para las partículas expuestas a una atmósfera reductora (tras 3 ciclos redox H_2 -aire), calculado tras la medida en un susceptibilímetro MS3 de Bartington Instruments, resultó ser de 4,3.

5

En particular, en condiciones de oxidación, tras la realización de 3 ciclos redox en TGA de reducción con N_2 y oxidación en aire a $950^\circ C$ (condiciones termodinámicas que permiten la oxidación de la espinela) únicamente un 24,8 % de la fase espinela es capaz de oxidarse para formar bixbyita, comportándose el resto de manera inerte (75,2 %), lo cual permite permitiendo que el material siga poseyendo magnetismo a temperatura ambiente, con un valor de $K_m = 6,9$.

Y en condiciones de reducción, tras la realización de 3 ciclos redox en TGA de reducción con H_2 y oxidación en aire a $950^\circ C$ (condiciones termodinámicas que permiten la reducción de la espinela) únicamente un 58,6 % de la fase espinela es capaz de reducirse a la fase mangano-wüstita, comportándose el resto de manera inerte (41,4 %), lo cual permite que el material siga poseyendo magnetismo a temperatura ambiente, con un valor de $K_m = 4,3$.

20 **Ejemplo 6: soporte magnéticamente estable de fórmula $(Mn_{0,5}Fe_{0,5}Ti_{0,03})_3O_{4,15}$.**

Se mezclan primero en un molido planetario los óxidos metálicos en polvo en relación másica de Mn_3O_4 (Strem Chemical Inc.), Fe_2O_3 (Panreac Prs.) y TiO_2 (Panreac Prs.) 48,0:49,5:2,5. Se obtienen briquetas en forma de pastilla por presión en prensa hidráulica. Se calcina la mezcla a $1350^\circ C$ en aire durante 6 h y se muelen las briquetas a tamaño $10 \mu m$.

Estas partículas se caracterizan física y químicamente, como se muestra en la Tabla 1. Las partículas obtenidas se caracterizan mediante difracción de rayos X para conocer las fases cristalinas que las componen. También, se realiza una medida de permeabilidad relativa para evaluar su magnetismo inicial. Posteriormente, las partículas son expuestas a varios ciclos redox en análisis termogravimétrico (de sus siglas en inglés TGA) para obtener la reactividad del material preparado frente a O_2 (condiciones termodinámicas que permiten la oxidación de la espinela) y H_2 (como gas con alto poder reductor). Finalmente, se realiza la medida de la permeabilidad relativa de las partículas sometidas a diferentes atmósferas reactantes por un lado a una

35

atmosfera oxidante de N₂-aire, y por otro lado a una atmosfera reductora de H₂-aire, para evaluar el magnetismo en los materiales tras ser expuestos a dichas atmósferas.

5 La fase espinela estuvo compuesta por las siguientes fases cristalinas con fórmula general (Mn_xFe_{1-x})O₄: Mn₂FeO₄ y Mn₃Fe₃O₈.

Durante su tratamiento térmico, la fase espinela no se oxida, permitiendo que el material siga poseyendo magnetismo a temperatura ambiente.

10 El valor de la permeabilidad relativa (K_m), que es la proporción de la magnetización interna respecto a un campo magnético aplicado y que se calcula tras una medida en un susceptibilímetro MS3 de Bartington Instruments para las partículas obtenidas en el procedimiento descrito y que no han sido expuestas a ninguna atmosfera reactante, resultó ser de 9,3.

15 El valor de K_m para las partículas expuestas a una atmósfera oxidante (tras 3 ciclos redox N₂-aire), calculado tras la medida en un susceptibilímetro MS3 de Bartington Instruments, resultó ser de 7,7.

20 El valor de K_m para las partículas expuestas a una atmósfera reductora (tras 3 ciclos redox H₂-aire), calculado tras la medida en un susceptibilímetro MS3 de Bartington Instruments, resultó ser de 4,9.

25 En particular, en condiciones de oxidación, tras la realización de 3 ciclos redox en TGA de reducción con N₂ y oxidación en aire a 950°C (condiciones termodinámicas que permiten la oxidación de la espinela) únicamente un 19,4 % de la fase espinela es capaz de oxidarse para formar bixbyita, comportándose el resto de manera inerte (80,6 %), lo cual permite permitiendo que el material siga poseyendo magnetismo a temperatura ambiente, con un valor de K_m = 7,7.

30 Y en condiciones de reducción, tras la realización de 3 ciclos redox en TGA de reducción con H₂ y oxidación en aire a 950°C (condiciones termodinámicas que permiten la reducción de la espinela) únicamente un 52,4 % de la fase espinela es capaz de reducirse a la fase mangano-wüstita, comportándose el resto de manera
35 inerte (47,6 %), lo cual permite que el material siga poseyendo magnetismo a

temperatura ambiente, con un valor de $K_m = 4,9$.

Ejemplo 7: soporte magnéticamente estable de fórmula $(Mn_{0,5}Fe_{0,5}Ti_{0,05})_3O_{4,3}$.

Se mezclan primero en un molido planetario los óxidos metálicos en polvo en relación
 5 másica de Mn_3O_4 (Strem Chemical Inc.), Fe_2O_3 (Panreac Prs.) y TiO_2 (Panreac Prs.)
 48,0:49,5:5,0. Se obtienen briquetas en forma de pastilla por presión en prensa
 hidráulica. Se calcina la mezcla a $1350^\circ C$ en aire durante 6 h y se muelen las
 briquetas a tamaño $10 \mu m$.

10 Estas partículas se caracterizan física y químicamente, como se muestra en la Tabla
 1. Las partículas obtenidas se caracterizan mediante difracción de rayos X para
 conocer las fases cristalinas que las componen. También, se realiza una medida de
 permeabilidad relativa para evaluar su magnetismo inicial. Posteriormente, las
 partículas son expuestas a varios ciclos redox en análisis termogravimétrico (de sus
 15 siglas en inglés TGA) para obtener la reactividad del material preparado frente a O_2
 (condiciones termodinámicas que permiten la oxidación de la espinela) y H_2 (como gas
 con alto poder reductor). Finalmente, se realiza la medida de la permeabilidad relativa
 de las partículas sometidas a diferentes atmósferas reactantes por un lado a una
 atmosfera oxidante de N_2 -aire, y por otro lado a una atmosfera reductora de H_2 -aire,
 20 para evaluar el magnetismo en los materiales tras ser expuestos a dichas atmósferas.

La fase espinela estuvo compuesta por las siguientes fases cristalinas con fórmula
 general $(Mn_xFe_{1-x})O_4$: Mn_2FeO_4 y $Mn_3Fe_3O_8$.

25 Durante su tratamiento térmico, la fase espinela no se oxida, permitiendo que el
 material siga poseyendo magnetismo a temperatura ambiente.

El valor de la permeabilidad relativa (K_m), que es la proporción de la magnetización
 interna respecto a un campo magnético aplicado y que se calcula tras una medida en
 30 un susceptibilímetro MS3 de Bartington Instruments para las partículas obtenidas en el
 procedimiento descrito y que no han sido expuestas a ninguna atmosfera reactante,
 resultó ser de 9,1.

El valor de K_m para las partículas expuestas a una atmósfera oxidante (tras 3 ciclos
 35 redox N_2 -aire), calculado tras la medida en un susceptibilímetro MS3 de Bartington

Instruments, resultó ser de 7,1.

El valor de K_m para las partículas expuestas a una atmósfera reductora (tras 3 ciclos redox H_2 -aire), calculado tras la medida en un susceptibilímetro MS3 de Bartington
5 Instruments, resultó ser de 4,9.

En particular, en condiciones de oxidación, tras la realización de 3 ciclos redox en TGA de reducción con N_2 y oxidación en aire a $950^\circ C$ (condiciones termodinámicas que permiten la oxidación de la espinela) únicamente un 24,5 % de la fase espinela es
10 capaz de oxidarse para formar bixbyita, comportándose el resto de manera inerte (75,5 %), lo cual permite permitiendo que el material siga poseyendo magnetismo a temperatura ambiente, con un valor de $K_m = 7,1$.

Y en condiciones de reducción, tras la realización de 3 ciclos redox en TGA de
15 reducción con H_2 y oxidación en aire a $950^\circ C$ (condiciones termodinámicas que permiten la reducción de la espinela) únicamente un 51,3 % de la fase espinela es capaz de reducirse a la fase mangano-wüstita, comportándose el resto de manera inerte (48,7 %), lo cual permite que el material siga poseyendo magnetismo a
20 temperatura ambiente, con un valor de $K_m = 4,9$.

Tabla 1: Resultados obtenidos en la caracterización de los materiales

Muestra	T _{calc.} (°C)	T _{Curie} (°C)	Fases cristalinas	Permeabilidad Relativa de partículas frescas (sin reacción), K _m (-)	Características de las partículas tras reacción					
					Atmósfera oxidante (O ₂)			Atmósfera reductora (H ₂)		
					(kg O ₂ / s·kg TO)	SP _{inert} ^{**} (%)	K _m (-)	(kg O ₂ / s·kg TO)	SP _{inert} ^{***} (%)	K _m (-)
Ejemplo 1 (Mn _{0,5} Fe _{0,5} Ti _{0,01}) ₃ O _{4,09}	1350	229	(Mn _x Fe _{1-x}) ₃ O ₄ , Fe ₂ TiO ₄	9,9	88,3	8,8	1,0·10 ⁻³	46,8	5,2	
Ejemplo 2 (Mn _{0,17} Fe _{0,83} Ti _{0,04}) ₃ O _{4,21}	1350	435	(Mn _x Fe _{1-x}) ₃ O ₄ *, Fe ₂ TiO ₄ , Fe ₂ O ₃	4,9	89,8	4,5	9,0·10 ⁻⁴	56,3	3,2	
Ejemplo 3 (Mn _{0,33} Fe _{0,67} Ti _{0,04}) ₃ O _{4,21}	1350	319	(Mn _x Fe _{1-x}) ₃ O ₄ , Fe ₂ TiO ₄ , Fe ₂ O ₃	9,1	87,4	8,1	8,8·10 ⁻⁴	53,9	5,4	
Ejemplo 4 (Mn _{0,5} Fe _{0,5} Ti _{0,04}) ₃ O _{4,21}	1350	229	(Mn _x Fe _{1-x}) ₃ O ₄ , Fe ₂ TiO ₄	9,3	74,4	7,2	9,2·10 ⁻⁴	49,3	5,1	
Ejemplo 5 (Mn _{0,66} Fe _{0,34} Ti _{0,04}) ₃ O _{4,21}	1350	111	(Mn _x Fe _{1-x}) ₃ O ₄ , Fe ₂ TiO ₄	8,9	75,2	6,9	9,5·10 ⁻⁴	41,4	4,3	
Ejemplo 7 (Mn _{0,5} Fe _{0,5} Ti _{0,05}) ₃ O _{4,3}	1350	229	(Mn _x Fe _{1-x}) ₃ O ₄ , Fe ₂ TiO ₄	9,1	75,5	7,1	9,5·10 ⁻⁴	48,7	4,9	

*Las fases formuladas como (Mn_xFe_{1-x})₃O₄ corresponden a compuestos tales como Mn₂FeO₄, MnFe₂O₄, Mn₃Fe₃O₈ y/o Mn_{1,58}Fe_{1,42}O₄

**S_{pinert} = Expresa el porcentaje de espinela que es inerte y no reacciona con el oxígeno para formar bixbyita. Valor tomado tras 10 min de oxidación en el ciclo 3.

***S_{pinert} = Expresa el porcentaje de espinela que es inerte y no reacciona con el hidrógeno para formar mangano-wüstita. Valor tomado tras 10 min de reducción en el ciclo 3.

Ejemplo 8. Obtención del sistema magnéticamente estable de fórmula $(\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,01})_3\text{O}_{4,09}/\text{CuO}$

5 Ejemplo de realización de unión del soporte con una fase activa (FA) por granulación para preparar un transportador de oxígeno de base cobre para un proceso de combustión con transportadores de oxígeno.

Se prepararon 1000 g de transportador de oxígeno, para ello se llevaron a cabo las siguientes etapas:

10

En primer lugar, se mezclan 300 g CuO (Panreac con tamaño de partícula menor de 10 μm) y 700 g de $(\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,01})_3\text{O}_{4,09}$ (según el ejemplo de realización número 1, con tamaño de partícula menor de 10 μm) en molino con 190 bolas de acero durante 10 min.

15

A continuación, se prepara una suspensión con 300 g de agua, 12 g de PEO (óxido de polietileno), 3,4 g de Targon®, 11,7 g de Darvan®, 9,6 g de Dolapix® y se añade a la mezcla el $(\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,01})_3\text{O}_{4,09}$ preparado en la etapa 1.

20

La suspensión preparada es sometida a una etapa de granulación en lecho fluidizado a 80 °C. Las partículas obtenidas en la granulación son tamizadas con un tamiz de 100 a 300 μm . Las partículas recogidas con el tamaño apropiado de entre 100 a 300 μm son calcinadas a 1000 °C durante un tiempo de 2 h en una mufla de aire, con una rampa de calentamiento de 10°C/min para alcanzar dicha temperatura.

25

Ejemplo 9. Uso del sistema $(\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,01})_3\text{O}_{4,09}/\text{CuO}$ en un proceso de combustión con transportadores de oxígeno (CLC).

30 Sobre el material soporte formulado como $(\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,01})_3\text{O}_{4,09}$ se ha soportado una fase activa FA consistente en CuO con una relación del 30 % en peso respecto de la masa total. Tras la preparación de un material como transportador de oxígeno para un proceso CLC (ver Ejemplo 8: preparación de un transportador de oxígeno (soporte + FA) por granulación), se realiza una caracterización físico-química del mismo para evaluar la inerticidad del soporte al gas de reacción en un proceso CLC, el
35 comportamiento (reactividad) del transportador de oxígeno en un proceso CLC y su

magnetismo.

La estructura cristalina del sistema magnéticamente estable se caracterizó mediante difracción de rayos X para conocer las fases cristalinas que componen dicho sistema.

5 En primer lugar, se realizó una medida de permeabilidad relativa con las partículas no sometidas a ningún proceso reactivo para evaluar su magnetismo inicial. Posteriormente, las partículas son expuestas a varios ciclos redox en análisis termogravimétrico (de sus siglas en inglés TGA) para obtener la reactividad del transportadores de oxígeno a las reacciones redox del proceso CLC utilizando aire y
10 H₂. Además, se evaluó la inerticidad del soporte a dichas reacciones.

El transportador de oxígeno estuvo compuesto por las siguientes fases cristalinas: CuO, Mn₂FeO₄ y Mn₃Fe₃O₈. Siendo el CuO la fase activa FA y las fases tipo espinela modificada, (Mn_xFe_{1-x})₃O₄, las constituyentes del soporte. Se ha de decir que son las
15 mismas que las inicialmente descritas en el soporte sin unión de FA (ver Tabla 1).

En cuanto a la caracterización en TGA, se ha evaluado el comportamiento del transportador de oxígeno en conjunto con el soporte durante su reacción en un proceso CLC, a través de determinar la reactividad del mismo por reacción con
20 diferentes gases. Se determina que en atmósfera oxidante la velocidad de transferencia de oxígeno por kg de transportador de oxígeno es de $1,9 \cdot 10^{-3}$ kg O₂/s kg. Este valor es superior al medido para el soporte sin FA (ver Tabla 1: $1,2 \cdot 10^{-5}$ kg O₂/s kg). Así mismo, en atmósfera reductora se midió una velocidad de transferencia de oxígeno del transportador de oxígeno de $4,2 \cdot 10^{-3}$ kg O₂/s kg, valor muy superior al
25 medido para el materia soporte sin FA (ver Tabla 1: $1,0 \cdot 10^{-3}$ kg O₂/s kg).

El valor de velocidad normalizado calculado para este transportador de oxígeno frente al H₂ y al O₂ fue de 25,1 %/min y de 11,1 %/min respectivamente. Estos valores son similares a los calculados con otros transportadores de oxígeno ya evaluados en la
30 literatura, lo cual demuestra la idoneidad de este material para su uso como transportador de oxígeno en un proceso CLC.

En cuanto a la caracterización de la inerticidad del soporte realizada en TGA, tras la realización de 3 ciclos redox de reducción con N₂ y oxidación en aire a 950°C
35 (condiciones termodinámicas que permiten la oxidación de la fase espinela), a un

mismo tiempo de reacción de 10 minutos, similar al utilizado para los soportes de la Tabla 1, el soporte es capaz de oxidarse a fase bixbyita únicamente un 10 % de la cantidad total de soporte, comportándose el resto de manera inerte (90 %). Tras la realización de 3 ciclos redox en TGA de reducción con H₂ y oxidación en aire a 950°C (condiciones termodinámicas que permiten la reducción de la fase espinela) un 52 % del soporte fue capaz de reducirse a fase mangano-wüstita, comportándose el resto de manera inerte (48%). Estos valores de inerticidad a las reacciones redox del proceso CLC permiten al transportador de oxígeno mantener sus propiedades magnéticas tras su uso en el proceso.

10

El valor de la permeabilidad relativa (K_m) para las partículas obtenidas del sistema sin reacción, calculado tras la medida en un susceptibilímetro MS3 de Bartington Instruments, resultó ser de 7,3. El valor de K_m para las partículas de transportador de oxígeno expuestas a una atmósfera oxidante (tras 3 ciclos redox en TGA), calculado tras la medida en un susceptibilímetro MS3 de Bartington Instruments, resultó ser de 6,5. El valor de K_m para las partículas expuestas a una atmósfera reductora (tras 3 ciclos redox en TGA), calculado tras la medida en un susceptibilímetro MS3 de Bartington Instruments, resultó ser de 4,5.

Estos valores de permeabilidad relativa (K_m) obtenidos demuestran que el transportador de oxígeno mantiene propiedades magnéticas tanto en atmosferas oxidantes como reductoras, y por tanto permiten su separación magnética de una mezcla de sólidos.

25 **Ejemplo 10. Ejemplo comparativo con los ejemplos más cercanos del estado de la técnica.**

Ejemplo comparativo: Se han sintetizado los ejemplos más cercanos del estado de la técnica de compuestos similares diseñados para su uso como transportadores de oxígeno. Estos son: Mn₂₈FeTi₇, Mn₅₅FeTi₇, Mn₆₆FeTi₇, que corresponde a fórmulas químicas $(\text{Mn}_{0,28}\text{Fe}_{0,72}\text{Ti}_{0,07})_3\text{O}_{4,45}$, $(\text{Mn}_{0,55}\text{Fe}_{0,45}\text{Ti}_{0,07})_3\text{O}_{4,45}$ y $(\text{Mn}_{0,66}\text{Fe}_{0,34}\text{Ti}_{0,04})_3\text{O}_{4,45}$, respectivamente.

Los materiales más similares de la literatura encontrados con propiedades magnéticas son los mostrados en Tabla 2.

35 Se ha realizado una caracterización de los materiales mediante difracción de rayos X,

medidas de permeabilidad relativa y medidas de reactividad química tras varios ciclos redox en una unidad de análisis termogravimétrico (TGA), de manera análoga a lo ya realizado anteriormente. Todos los datos obtenidos tras la caracterización se presentan en la Tabla 2.

5

Estos materiales son menos inertes para su uso como soporte y menos magnéticos que los preparados en esta patente.

Más concretamente, el material $(\text{Mn}_{0,28}\text{Fe}_{0,72}\text{Ti}_{0,07})_3\text{O}_{4,45}$ está formado la fase espinela por las siguientes fases cristalinas Mn_2FeO_4 , y $\text{Mn}_{1,03}\text{Fe}_{1,97}\text{O}_4$. El valor de la permeabilidad relativa (K_m), para las partículas que no han sido expuestas a ninguna atmosfera reactante, resultó ser de 5,8. En condiciones de oxidación, tras la realización de 3 ciclos redox en TGA aire-N₂, se comporta de manera inerte un 85,0 %, lo cual permite que el material presente magnetismo a temperatura ambiente, con un valor de $K_m = 5,1$.

15

Y en condiciones de reducción, tras la realización de 3 ciclos redox en TGA de reducción H₂-aire, se comporta de manera inerte un 50 %, lo cual permite que el material presente magnetismo a temperatura ambiente, con un valor de $K_m = 3,4$.

20

Asi mismo, el material $(\text{Mn}_{0,55}\text{Fe}_{0,45}\text{Ti}_{0,07})_3\text{O}_{4,45}$ está formado la fase espinela por las siguientes fases cristalinas Mn_2FeO_4 , y $\text{Mn}_3\text{Fe}_3\text{O}_8$. El valor de la permeabilidad relativa (K_m), para las partículas que no han sido expuestas a ninguna atmosfera reactante, resultó ser de 8,3. En condiciones de oxidación, tras la realización de 3 ciclos redox en TGA aire-N₂, se comporta de manera inerte un 65,0 %, lo cual permite que el material presente magnetismo a temperatura ambiente, con un valor de $K_m = 5,7$.

25

Y en condiciones de reducción, tras la realización de 3 ciclos redox en TGA de reducción H₂-aire, se comporta de manera inerte un 23 %, lo cual permite que el material presente magnetismo a temperatura ambiente, con un valor de $K_m = 1,9$.

30

Finalmente, el material $(\text{Mn}_{0,66}\text{Fe}_{0,34}\text{Ti}_{0,07})_3\text{O}_{4,45}$ está formado la fase espinela por las siguientes fases cristalinas Mn_2FeO_4 , y $\text{Mn}_{1,58}\text{Fe}_{1,42}\text{O}_4$. El valor de la permeabilidad relativa (K_m), para las partículas que no han sido expuestas a ninguna atmosfera reactante, resultó ser de 7,8. En condiciones de oxidación, tras la realización de 3 ciclos redox en TGA aire-N₂, se comporta de manera inerte un 68,0 %, lo cual permite

35

que el material presente magnetismo a temperatura ambiente, con un valor de $K_m = 5,6$.

Y en condiciones de reducción, tras la realización de 3 ciclos redox en TGA de reducción H_2 -aire, se comporta de manera inerte un 20 %, lo cual permite que el
5 material presente magnetismo a temperatura ambiente, con un valor de $K_m = 1,8$.

Tabla 2: Resultados publicados en Abian et al. Fuel 195 (2017) 38

Muestra	T _{calc.} (°C)	T _{Curie} (°C)	Fases cristalinas	Permeabilidad Relativa de partículas frescas (sin reacción), K _m (-)	Características de las partículas tras reacción					
					Atmósfera oxidante (O ₂)			Atmósfera reductora (H ₂)		
					(kg O ₂ / s·kg TO)	S _{pinert} ^{**} (%)	K _m ^{**} (-)	(kg O ₂ / s·kg TO)	S _{pinert} ^{***} (%)	K _m ^{***} (-)
(Mn _{0,28} Fe _{0,72} Ti _{0,07}) ₃ O _{4,45}	1200	354	(Mn _x Fe _{1-x}) ₃ O ₄ [*] Fe _{1,5} Ti _{0,5} O ₄ Fe ₂ O ₃	5,8	6,5·10 ⁻⁵	85,0	5,1	1,7·10 ⁻³	50	3,4
(Mn _{0,55} Fe _{0,45} Ti _{0,07}) ₃ O _{4,45}	1200	196	(Mn _x Fe _{1-x}) ₃ O ₄ Fe ₂ TiO ₄ Fe ₂ O ₃	8,3	7,7·10 ⁻⁵	65,0	5,7	1,7·10 ⁻³	23	1,9
(Mn _{0,66} Fe _{0,34} Ti _{0,07}) ₃ O _{4,45}	1200	111	(Mn _x Fe _{1-x}) ₃ O ₄ Fe ₂ TiO ₄	7,8	4,3·10 ⁻⁵	68,0	5,6	1,7·10 ⁻³	20	1,8

*Las fases formuladas como (Mn_xFe_{1-x})₃O₄ corresponden a compuestos tales como Mn₂FeO₄, Mn₃Fe₃O₈, Mn_{1,58}Fe_{1,42}O₄ y/o Mn_{1,03}Fe_{1,97}O₄

**S_{pinert} = Expresa el porcentaje de espinela que es inerte y no reacciona con el oxígeno para formar bixbyita. Valor tomado tras 10 min de oxidación en el ciclo 3.

***S_{pinert} = Expresa el porcentaje de espinela que es inerte y no reacciona con el hidrógeno para formar mangano-wüstita. Valor tomado tras 10 min de reducción en el ciclo 3.

REIVINDICACIONES

1. Un soporte magnéticamente estable a una temperatura menor que su temperatura de Curie, caracterizado por la fórmula general $(Mn_xFe_{1-x}M_y)_3O_{4+\delta}$
- 5 donde M se selecciona de entre Ti, Mg, Ca o Si;
 x tiene un valor de entre 0,1 y 0,75; e
 y tiene un valor de entre 0,01 y 0,06; y
 δ tiene un valor de entre 0,03 y 0,36
 y donde dicho soporte al menos tiene estructura cristalina tipo espinela.
- 10
2. El soporte según la reivindicación 1, donde x tiene un valor de entre 0,33 y 0,66.
3. El soporte según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde y tiene un valor de entre 0,01 y 0,04.
- 15
4. El soporte según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde M es Ti.
5. El soporte según la reivindicación 4, donde x = 0,5 e y = 0,01.
- 20
6. El soporte según la reivindicación 1, donde M es Ti, donde x es 0,5, y es 0,01 y δ es 0,09, con fórmula final $(Mn_{0,5}Fe_{0,5}Ti_{0,01})_3O_{4,09}$
7. Un sistema magnéticamente estable caracterizado por la fórmula general $(Mn_xFe_{1-x}M_y)_3O_{4+\delta}/FA$ donde $(Mn_xFe_{1-x}M_y)_3O_{4+\delta}$ es el soporte según cualquiera de las
- 25 reivindicaciones de 1 a 6 y está en un porcentaje en peso de entre un 40 % y 85 % con respecto al sistema final; y
- donde la fase activa FA es una fase activa en forma de partículas seleccionada de entre
 - un óxido de Ca, óxido de Li, óxido de Mg, o
 - al menos un óxido de Cu, al menos un óxido de Mn, al menos un óxido de Fe, al menos un óxido de Co o al menos un óxido de Ni,
 - donde dichas partículas tienen un tamaño de entre 1 μ m y 20 μ m,
 - donde dicha fase activa FA está sustentada sobre un soporte; y
- 30

- donde dicha fase activa FA está en un porcentaje en peso de entre un 15 % y 60 % con respecto al sistema final.

8. El sistema según la reivindicación 7, caracterizado por que la fase activa FA es
5 óxido de Ca.

9. El sistema según la reivindicación 7, caracterizado por que la fase activa FA comprende al menos un óxido de Cu.

10 10. Un procedimiento de obtención del soporte según las reivindicaciones de 1 a 6, caracterizado por que comprende los siguientes pasos:

- a) mezclar las cantidades estequiométricas de Mn_3O_4 y Fe_2O_3 con respecto al peso final de soporte;
- b) adicionar sobre la mezcla obtenida en la etapa (a) al menos un compuesto
15 seleccionado de entre un precursor de óxido titanio, un precursor de óxido de magnesio, un precursor de óxido de calcio, un precursor de óxido de silicio, un óxido de titanio, óxido de magnesio u óxido de silicio, en un porcentaje en peso de entre 1 % y 6 % con respecto al peso final de soporte;
- c) tratar térmicamente el producto obtenido en la etapa (b) a una temperatura
20 de entre 1300 °C y 1400 °C durante un periodo de tiempo de entre 2 horas y 10 horas; y
- d) moler del producto calcinado obtenido en la etapa (c) hasta obtener un tamaño de partículas de entre 2 μm y 10 μm .

25 11. El procedimiento de obtención del sistema magnéticamente estable según las reivindicaciones de 7 a 9, caracterizado por que comprende las etapas (a) a (d) del procedimiento descrito en la reivindicación 10 y las siguientes etapas:

- e) mezclar y aglomerar el producto obtenido en la etapa (d) con una fase activa
30 FA;
- f) moler el producto obtenido en la etapa (e) y/o seleccionar las partículas de tamaño de entre 100 μm y 300 μm .

12. Uso del soporte según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 6, como soporte
35 de una fase activa.

13. Uso del sistema según cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8 como transportador de dióxido de carbono.

5 14. Uso del sistema según la reivindicación 13 en reacciones con captura de CO₂ mediante ciclos de carbonatación/calcinación.

15. Uso del sistema según cualquiera de las reivindicaciones 7 u 9 como transportador de oxígeno.

10

16. Uso del sistema según la reivindicación 15 en reacciones de combustión con transportadores de oxígeno o en reacciones de combustión con transportadores sólidos de oxígeno con generación de oxígeno gaseoso.

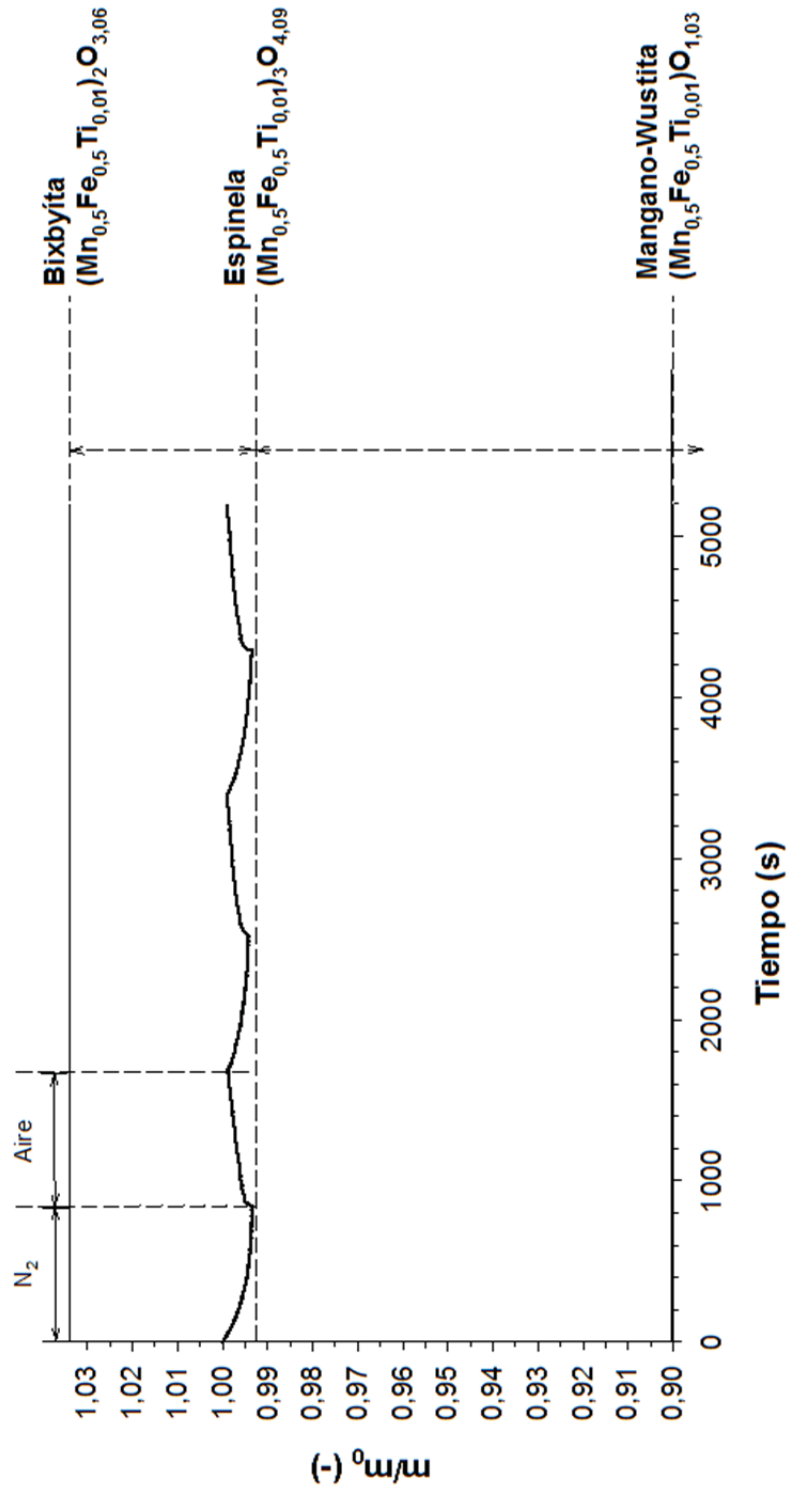


Fig. 1.

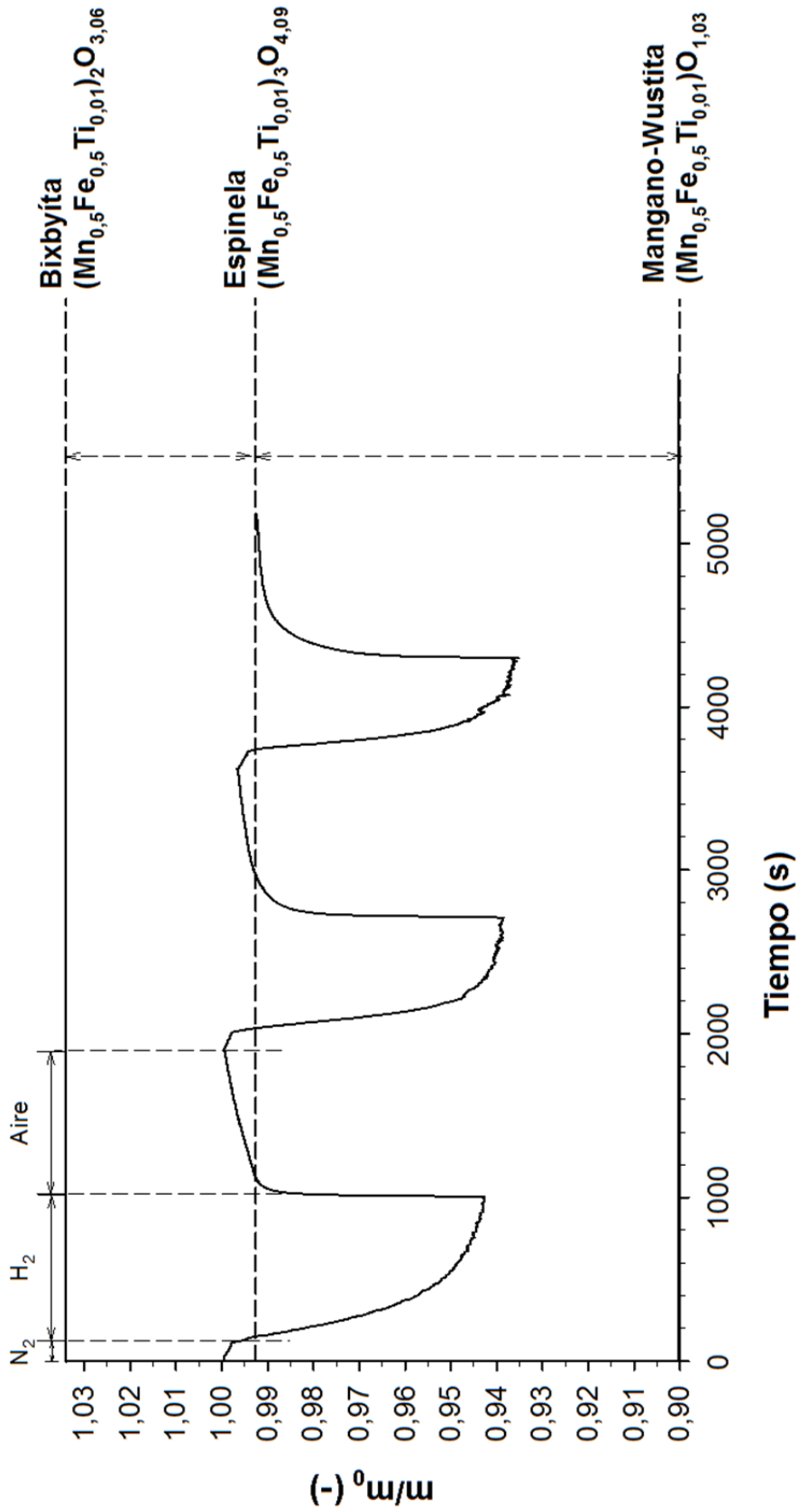


Fig. 2



- ②¹ N.º solicitud: 201830222
②² Fecha de presentación de la solicitud: 07.03.2018
③² Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤¹ Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ ⁶ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	ABIÁN, M., et al., Evaluation of $(MnxFe_{1-x})_2Ti_yO_z$ Particles as Oxygen Carrier for Chemical Looping Combustion, Energy Procedia, 18/08/2017, Vol. 114, Páginas 302 - 308, ISSN 1876-6102, <DOI: doi:10.1016/j.egypro.2017.03.1171>; apartado: "Experimental" y Tabla 1.	1-16
A	ABIÁN, M., et al., Titanium substituted manganese-ferrite as an oxygen carrier with permanent magnetic properties for chemical looping combustion of solid fuels, Fuel, 18/01/2017, Vol. 195, Páginas 38 - 48, ISSN 0016-2361, <DOI: doi:10.1016/j.fuel.2017.01.030>; apartado: "Experimental" y Tabla 1.	1-16
A	JP 2018043177 A (TANAKA PRECIOUS METAL IND) 16/08/2017, resumen.	1-16
A	GILLOT, B., et al., Cation valencies and distribution in the spinels $CoxCuyMnzFeuO_{4+\delta}$ thin films studied by X-ray photoelectron spectroscopy, Thin Solid Films, 04/05/2017, Vol. 357, Páginas 223 - 231, ISSN 0040-6090, <DOI: doi:10.1016/S0040-6090(99)00402-2>; resumen.	1-16
A	TOPFER J et al. Point defects and deviation from stoichiometry in $(Znx-y/4Mn_{1-x-3y/4}Fe_{2+y})_{1-\delta}O_4$, JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCI., 01/03/2004, Vol. 24, Páginas 603 - 612, ISSN 0955-2219, <DOI: doi: 10.1016/S0955-2219(03)00246-2>; resumen.	1-16
A	KANG SUN-HO et al. The effect of nonstoichiometry (δ) on the magnetic properties of $(Mg_{0.22}Mn_{0.07}Fe_{0.71})_{3-\delta}O_4$ ferrite, Journal of Applied Physics, 15/10/2000, Vol. 88, Páginas 4754 - 4757, ISSN 0021-8979, <DOI: doi:10.1063/1.1312844>; resumen.	1-16

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
26.10.2018

Examinador
M. d. García Poza

Página
1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C04B35/36 (2006.01)

H01F1/10 (2006.01)

B01J32/00 (2006.01)

B01J23/78 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C04B, H01F, B01J

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL