



Universidad de Concepción

Dirección de Postgrado

Facultad de Ingeniería – Programa de Magíster en Ciencias de la Ingeniería con
Mención en Ingeniería Química

Metanación de Monóxido de Carbono sobre una Escoria con Alto Contenido de Fe: Estudio Cinético

Tesis para optar al grado de Magíster en Ciencias de la Ingeniería con
Mención en Ingeniería Química

Ismael Alexis Fuentes Pereira

CONCEPCIÓN - CHILE

2015

Profesores guías: Dra. Ximena García Carmona

Dr. Romel Jiménez Concepción

Depto. de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería

Universidad de Concepción

Agradecimientos

En primer lugar, agradezco a mis profesores tutores Ximena García y Romel Jiménez por sus brillantes y constantes ideas, aportes, correcciones y su gran apoyo en el desarrollo de la presente tesis.

Agradezco también a los profesores del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Concepción, por su nivel de exigencia y disposición en mi formación como profesional y graduado. También a muchas personas, que no alcanzaría a mencionar, que me ayudaron en el desarrollo de la tesis. Entre ellas destaco a la profesora Sonia Helle del Instituto de Geología Económica Aplicada (GEA) y a la srta. Carolina Poblete de Unidad de Desarrollo Tecnológico (UDT) que siempre tuvieron una excelente disposición y una gran calidad humana. También, agradezco al profesor Roberto Parra del Departamento de Ingeniería Metalúrgica (DIMET).

No puedo dejar de mencionar a mis compañeros de laboratorio: Pauli, Cami, Manuel, Marco, Alex, entre otros, con quienes pasé buenos y entretenidos momentos.

Además, y no menos importante, agradezco a mis padres, Marta y Luis, por su constante apoyo y cariño. A mis hermanos Jorge y José Luis, y a gente y amigos importantes como Manuel, Eduardo y Andrea.

Por último, agradezco a las siguientes entidades y programas que aportaron financieramente en mi estadía en el programa:

- A la Dirección de Postgrado de la Universidad de Concepción por las becas de exención de Arancel y de Estipendio concedidas en 2013 y 2014, y al aporte parcial para la participación en el Congreso Iberoamericano de Catálisis en Medellín en 2014.
- A la Unidad de Desarrollo Tecnológico UDT por la beca “apoyo a tesista” (PFT-064) en el marco del proyecto de Fondo Basal PFB-27.
- A los proyectos VRID_Enlace 213.096.064-10 y Fondecyt Regular 1140410.

Sumario

La metanación de CO constituye una alternativa útil para producir gas natural sintético (SNG) en Chile, desde el punto de vista logístico y técnico. Si este proceso es catalizado por elementos de desechos metalúrgicos de gran disponibilidad, esta alternativa es aún más interesante. El principal objetivo de esta investigación fue evaluar la actividad catalítica de una escoria con alto contenido de Fe para la reacción de formación de metano a partir de gas de síntesis.

La determinación de las condiciones de pretratamiento de la escoria para activarla como catalizador en la metanación de CO, se llevó a cabo mediante reducción térmica programada (TPR), en que se determinó que un pretratamiento con H_2 puro a 800°C por 2 h, garantiza la reducción mayoritaria de los óxidos de Fe a Fe metálico. El análisis termogravimétrico (TGA), junto a balances de masa estequiométricos permitieron cuantificar en un 87% el grado de reducción alcanzado a las condiciones de pretratamiento.

La concentración de metales en la escoria se cuantificó mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX) y Análisis de Absorción Atómica (AAS), y la determinación de las principales fases cristalinas de Fe en la escoria fresca, reducida y utilizada en un ensayo de metanación catalítico se realizó mediante Difracción de Rayos X (XRD). Se cuantificó en un 36,4% m/m el contenido de Fe total y se determinó que las principales fases cristalinas de Fe en la escoria fresca corresponden a fayalita (43,4% m/m) y magnetita (17,4% m/m). La composición fue determinada experimentalmente, y verificada mediante balances estequiométricos y TGA. El pretratamiento en H_2 redujo completamente la magnetita y mayoritariamente la fayalita a Fe metálico (35,2% m/m), que se considera fase activa para la metanación de CO. No se observó la formación de nuevas fases cristalinas al exponer la escoria reducida a las condiciones de metanación.

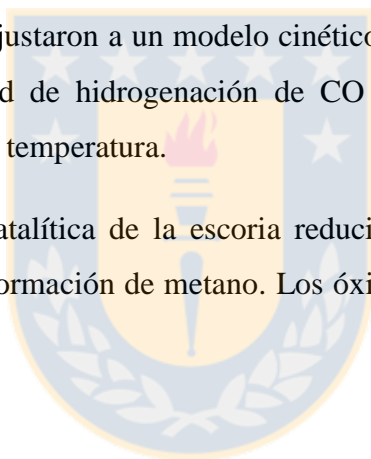
Se evaluó el efecto del pretratamiento y de la reacción de metanación sobre el tamaño promedio de partículas de Fe (dispersión), y sobre la morfología de las partículas del catalizador (forma, tamaño relativo y arreglo) y sus características superficiales (textura y aspecto), mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), respectivamente. Se determinó que dicho pretratamiento

y exposición de la escoria a las condiciones de reacción no tuvieron efecto significativo sobre estas características.

Los ensayos de metanación de CO se realizaron en un reactor de lecho fijo y la composición de los gases de reacción se cuantificó en un Espectrómetro de masas OmniStar/ThermoStar. Se verificó la ausencia de limitaciones difusionales internas, externas y de transferencia de calor, tanto experimentalmente como mediante la cuantificación de los números de Mears y de Weisz-Prater, por lo que las mediciones de velocidad de reacción se llevaron a cabo bajo estricto régimen cinético.

Se demostró que el paso cinéticamente relevante en la hidrogenación de CO corresponde a la disociación directa del CO adsorbido (sin asistencia de hidrógeno), y que la superficie catalítica está cubierta por CO e H_2 y que las vacancias también deben ser consideradas en el balance de sitios. Se calculó una energía de activación de 20,8 kJ/mol, en que los datos se ajustaron a un modelo cinético con significado físico de sus parámetros para la velocidad de hidrogenación de CO en función de las presiones parciales de los reactivos y la temperatura.

Se comprobó la actividad catalítica de la escoria reducida en la metanación de CO, mediante la verificación de formación de metano. Los óxidos de Fe fueron inactivos en esta reacción.



Índice General

1. Introducción.....	1
1.1 Introducción general.....	1
1.2 Metanación de CO.....	3
1.3 Catalizadores de Fe en reacción de metanación de CO.....	5
1.4 Escoria de cobre como potencial catalizador para metanación de CO.....	7
1.5 Mecanismos y modelos cinéticos para metanación de CO.....	9
1.6 Régimen cinético.....	12
2. Hipótesis del Trabajo.....	15
3. Objetivos.....	15
4. Trabajo Experimental.....	16
4.1 Condiciones de Activación y Caracterización de Escoria.....	16
4.1.1 Fluorescencia de rayos X (FRX).....	16
4.1.2 Análisis por absorción atómica (AAS).....	16
4.1.3 Reducción térmica programada con H ₂ (TPR_H ₂).....	17
4.1.4 Difracción de rayos X (XRD).....	18
4.1.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	19
4.1.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	20
4.1.7 Determinación de porcentajes de óxidos de Fe.....	20
4.1.8 Análisis termogravimétricos (TGA).....	21
4.1.9 Otras caracterizaciones físicas de la escoria.....	22
4.2 Pruebas Catalíticas.....	23
4.2.1 Diseño experimental.....	23
4.2.2 Parámetros de estudio.....	25
4.2.3 Secuencia de ensayos cinéticos.....	26

5. Resultados y Discusión.....	28
5.1 Determinación de Condiciones de Activación y Caracterizaciones de Escoria....	28
5.1.1 Análisis por Fluorescencia de rayos X y por Absorción atómica.....	28
5.1.2 Reducción térmica programada con H ₂	29
5.1.3 Determinación de fases cristalinas de Fe y otras especies.....	31
5.1.4 Microscopía electrónica de transmisión.....	34
5.1.5 Microscopía electrónica de barrido.....	37
5.1.6 Determinación cuantitativa de fases de Fe en escorias	39
5.1.7 Otras caracterizaciones físicas.....	44
5.2 Ensayos de Reacción de Metanación de CO.....	45
5.2.1 Condiciones para la Obtención de un Régimen Cinético.....	45
5.2.1.1 Limitaciones difusionales internas.....	45
5.2.1.2 Limitaciones difusionales externas.....	46
5.2.1.3 Limitaciones de transferencia de calor.....	48
5.2.2 Modelación y Mecanismo Cinético.....	49
6. Conclusiones.....	58
Bibliografía.....	59
Anexos.....	64
A. Mecanismos de reacción y modelos cinéticos.....	64
B. Procedimiento experimental para ensayos catalíticos.....	69
C. Procedimiento experimental de calibraciones.....	71
D. Cálculos de consumo de H ₂ en ensayos TPR.....	72
E. Balances máxicos estequiométricos.....	73
F. Ejemplo de cálculo de criterios teóricos para eliminación de limitaciones de transferencia de masa y calor.....	79
G. Deducción de modelo cinético propuesto para hidrogenación de CO.....	83
H. Procedimiento de modelación cinética.....	84

I. Determinación de energía de activación del paso KRS, y entalpías y entropías de adsorción85

J. Deducción matemática para energía de activación aparente.....86



Índice de Figuras

Figura n°1: Constante de equilibrio en función de la temperatura.....	5
Figura n°2: Actividades de catalizadores metálicos para la FTS respecto a la energía de adsorción disociativa de CO.....	6
Figura n°3: Actividad catalítica óptima para la reacción de metanación en función del costo del metal.....	6
Figura n°4: Esquema referencial del procesamiento de escoria.....	9
Figura n°5: Rutas de reacción más comunes en hidrogenación de CO para metanación.....	10
Figura n°6: Tests de diagnóstico para limitaciones extra-partículas e intra-partículas.....	13
Figura n°7: Tests de diagnóstico para limitaciones de transferencia de calor en reacción endotérmica y reacción exotérmica.....	14
Figura n°8: Sistema experimental de pruebas catalíticas.....	23
Figura n°9: Sistema de reacción catalítica montado.....	24
Figura n°10: Perfil de reducción de FeO _x en escoria mediante TPR.....	31
Figura n°11: XRD para escoria fresca, reducida y usada en metanación.....	33
Figura n°12: Micrografía de catalizador 6,7% Fe/SiO ₂ , utilizado como referencia en TEM.....	34
Figura n°13: Micrografías representativas de escoria fresca, mediante TEM.....	35
Figura n°14: Micrografías representativas de escoria reducida, mediante TEM.....	35
Figura n°15: Micrografías representativas de escoria usada, mediante TEM.....	35
Figura n°16: Distribución de tamaño de partículas en escoria fresca y usada.....	36
Figura n°17: Micrografías representativas de escoria fresca, mediante SEM.....	38
Figura n°18: Micrografías representativas de escoria reducida, mediante SEM.....	38
Figura n°19: Micrografías representativas de escoria usada, mediante SEM.....	38
Figura n°20: Ensayo termogravimétrico para pretratamiento de oxidación.....	40

Figura n°21: Ensayo termogravimétrico para pretratamiento de reducción.....	41
Figura n°22: Perfil de reducción en pretratamiento.....	42
Figura n°23: Test experimental de LDI.....	45
Figura n°24: Número de Weisz-Prater en función del tamaño de pellets para LDI.....	46
Figura n°25: Test experimental de LDE.....	47
Figura n°26: Número de Mears en función del flujo total del gas para LDE.....	47
Figura n°27: Test experimental de LQ.....	48
Figura n°28: Número de Mears en función del factor de dilución para LQ.....	49
Figura n°29: Cinética de hidrogenación de CO a 250°C.....	50
Figura n°30: Bondad de modelo cinético de hidrogenación propuesto a 250°C.....	51
Figura n°31: Cinética de hidrogenación de CO a 300°C.....	52
Figura n°32: Cinética de hidrogenación de CO a 350°C.....	52
Figura n°33: Gráfico de Arrhenius y Van't Hoff para constantes cinéticas y de adsorción respectivamente.....	53
Figura n°34: Bondad de modelo cinético a distintas presiones parciales de reactivos y temperaturas.....	55
Figura n°35: Coberturas superficiales de CO, H ₂ y espacios vacíos en función de la temperatura.....	56
Figura n°36: Comprobación de la formación de CH ₄	57

Índice de Tablas

Tabla n°1: Principales investigaciones tecnológicas actuales a nivel mundial para producción de SNG.....	1
Tabla n°2: Elementos metálicos mayores determinados por FRX.....	28
Tabla n°3: Elementos metálicos menores determinados por AAS.....	29
Tabla n°4: Tamaño promedio de partículas de Fe en escoria fresca, reducida y usada, mediante XRD.....	34
Tabla n°5: Tamaño promedio de partículas de Fe, dispersión y moles de Fe activos mediante XRD y TEM en escoria usada.....	37
Tabla n°6: Distribución másica de principales fases en escoria fresca.....	39
Tabla n°7: Distribución másica de principales fases en escoria reducida.....	43
Tabla n°8: Distribución porcentual másica de fases en escoria fresca, reducida y completamente reducida.....	44
Tabla n°9: Valores de porosidad, densidad del lecho y de partículas de escoria fresca.....	44
Tabla n°10: Distribución de tamaños nominales de pellets de escoria fresca.....	44
Tabla n°11: Cambios de entalpías y entropías de adsorción de CO y H ₂	53

1. Introducción

1.1 Introducción general.

A nivel mundial, en los últimos 15 años se ha investigado nuevamente la producción de gas natural sintético (SNG) a partir de biomasa y carbón, debido al aumento de los precios del gas natural, al deseo de una menor dependencia de importación del gas natural entre ciertos países y a la oportunidad de reducir los gases de efecto invernadero [1]. En la Tabla n°1 se nombran y describen brevemente las investigaciones asociadas a ello.

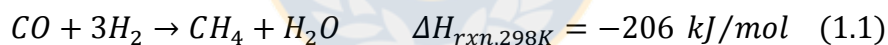
Tabla n°1: Principales investigaciones tecnológicas actuales a nivel mundial para producción de SNG [1].

Materia prima	Centro de investigación (CI)	Descripción general
Carbón	Great Point Energy (US)	Ha desarrollado el proceso de hidro-metanación en el que se realiza gasificación del carbón y metanación a 600°C - 700°C. Se han realizado pruebas pilotos por más de 1200 h.
	Research Triangle Institute (US)	Ha desarrollado un sistema de producción de SNG y electricidad a partir de lignina o carbones sub-bituminosos. El carbón se piroliza para formar una mezcla de gases con carbono, char y H ₂ . El char se utiliza en producir electricidad y los gases se metanizan.
	Servicio Público de Arizona (US)	Ha desarrollado el proceso de hidrogasificación, en que el carbón es gasificado con H ₂ a 870°C y 70 bar. El CH ₄ es directamente producido en el gasificador sin catalizador.
Biomasa	CI de Energía de Netherlands (Holanda)	Ha estudiado la gasificación de biomasa en un gasificador de lecho fluidizado (MILENA), limpieza de gases y metanación. Tiene planes de desarrollar un gasificador a gran escala.
	CI de Energía Solar y de Hidrógeno (Alemania)	Ha desarrollado un proceso de gasificación/reformado de absorción mejorado (AER) para producir un gas rico en H ₂ a baja temperatura.
	Instituto de Paul-Scherrer (Suiza)	Sus investigaciones se han focalizado en convertir madera a SNG. En 2009 produjo 100 m ³ /h de SNG con un poder calorífico de 10,7 kW/m ³ durante 250 h.

A nivel nacional, como se sabe, existe una fuerte dependencia energética de proveedores externos, lo que se refleja en que el 96% del petróleo crudo, el 76% del gas natural y el 94% del carbón utilizados deben importarse [2]. El problema de esta dependencia es el acelerado aumento de los precios de dichos suministros y los cambios en las condiciones de entrega (como sucedió con Argentina en el año 2006).

Favorablemente, Chile posee un potencial energético para poder auto-abastecerse de energía. Un ejemplo lo constituyen los 1450 MW potenciales a partir de residuos de la industria maderera y de plantaciones (biomasa) [3]. Esta biomasa podría ser gasificada para obtener gas de síntesis (CO y H₂) y utilizar dicho gas en la producción de SNG, olefinas mediante la síntesis de Fischer-Tropsch (FTS) y otros productos; dependiendo de las condiciones de operación y del catalizador utilizado [4].

En particular, la producción de SNG mediante metanación constituye una alternativa local sustentable e interesante desde el punto de vista logístico, debido a la posibilidad de inyectar el SNG a la red de gaseoductos existentes a lo largo del país en pequeñas plantas distribuidas estratégicamente, y desde el punto de vista técnico, por la posibilidad de utilizar el calor y vapor generado por la reacción de metanación (fuertemente exotérmica) en la gasificación de biomasa (fuertemente endotérmica) [5]. En esta investigación, se estudiará la reacción de metanación de CO (1.1):



Las características de esta reacción son, como se ha mencionado, su alta exotermicidad lo que favorece su ocurrencia a bajas temperaturas. Además, es una reacción heterogénea que generalmente se lleva a cabo en presencia de un catalizador sólido [6].

Esta reacción ha sido estudiada en presencia de una amplia variedad de catalizadores, dentro de los cuales los catalizadores basados en metales del grupo VIII han mostrado gran actividad [7, 8]. Entre éstos, el hierro presenta una de las mejores relaciones beneficio/costo [8], el cual es posible de encontrar en cantidades importantes en escorias de procesos metalúrgicos [9-14]. Estas escorias pueden someterse a pretratamientos de activación para su utilización como catalizadores en distintas reacciones [11], por lo que se espera que ello también sea posible para la metanación de CO. De esta forma, será posible la obtención de un catalizador de bajo costo, viabilizando así los procesos de

pequeña escala, para los cuales los elevados costos de los catalizadores constituyen una barrera.

En esta investigación se demostrará la actividad catalítica de una escoria metalúrgica en la reacción de metanación; se caracterizará y encontrarán sus condiciones de activación, y se determinará dicha actividad bajo diferentes condiciones de operación. Además, se llevará a cabo un estudio cinético orientado a definir un modelo consistente con un mecanismo de reacción basado en evidencias experimentales.

1.2 Metanación de CO.

La metanación puede ser definida, de forma general, como la hidrogenación de los óxidos de carbono a metano. Se busca formar un combustible rico en metano que contenga alto poder calorífico y eliminar el CO presente en gases ricos en H₂ para evitar el envenenamiento del catalizador. La formación de metano a partir de CO es una reacción particular e indeseada dentro de la Síntesis de Fischer-Tropsch (FTS) [15].

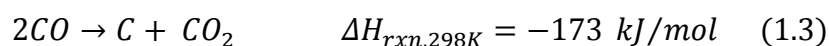
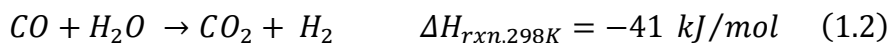
Cuando la razón entre los moles de hidrógeno y los moles de monóxido de carbono es igual o superior a 3, la hidrogenación de CO a metano (metanación) puede ser descrita por la reacción (1.1) [15, 16]:



Esta reacción es relativamente lenta a baja temperatura y presión, por lo que se necesitan catalizadores para acelerar su velocidad a valores comercialmente aceptables [15]. Tradicionalmente se han usado catalizadores en base a Ni debido a su estabilidad, alta actividad y selectividad a CH₄; sin embargo, el Fe, Co, Ru, Pt, Rh también son activos en esta reacción [7, 8, 15, 16]. Se lleva a cabo a temperaturas bajas (250°C - 350°C) [17, 18] para asegurar altos rendimientos de metano, debido a que la termodinámica está limitada por su exotermicidad. Se realiza industrialmente, en general, en reactores de lecho fijo gracias a su relativa facilidad operacional, utilizando intercambiadores de calor y gases refrigerantes para eliminar el calor, debido a su alta exotermicidad [17].

Dos parámetros que se deben considerar en esta reacción catalítica corresponden a la actividad y selectividad hacia el CH₄. Se ha reportado en la literatura que la actividad es

inhibida por altas presiones de CO [15, 18]. Respecto a la selectividad a CH_4 , ésta depende principalmente de las propiedades estructurales de los catalizadores, condiciones de reacción y razón de gases en la alimentación [4, 19]. A continuación se presentan las principales reacciones que pueden afectar a la selectividad a metano:



La reacción Water Gas Shift, WGS (1.2) puede ser la principal reacción secundaria que afecte la selectividad a metano en los catalizadores de Fe, especialmente a altas conversiones de CO ($\geq 70\%$) [4, 19, 20].

La reacción de Boudouard (1.3) puede conducir a la depositación de carbono en el catalizador con la subsecuente desactivación. Sin embargo, en el rango tradicional de temperaturas ($250^\circ\text{C} - 350^\circ\text{C}$) a presión atmosférica y razón $H_2/CO \geq 2,8$ se plantea que dicha depositación es despreciable [15]. Sin embargo, esta reacción toma importancia a temperaturas superiores a 430°C [4].

También se pueden formar parafinas, olefinas y alcoholes. Sin embargo, sus selectividades se favorecen en las condiciones de Síntesis de Fischer Tropsch (FTS), es decir, a altas presiones ($P \geq 20 \text{ bar}$), bajas razones $H_2/CO (< 3)$ y bajas temperaturas ($T \approx 200^\circ\text{C}$) en catalizadores de Fe [19, 20].

En la Fig. nº1 se presenta un diagrama termodinámico que representa la dependencia de las constantes de equilibrio en función de la temperatura para las reacciones involucradas en la metanación de CO/CO₂. A medida que aumenta la temperatura, la reacción inversa va adquiriendo más importancia. Si $K_p = 1$ ($\log K_p = 0$), la velocidad con que se consumen los reactivos es igual a la velocidad con que se consumen los productos, y si $K_p < 1$ ($\log K_p < 0$), la reacción inversa es predominante. En particular, la formación de metano es favorecida termodinámicamente a temperaturas bajas, como se mencionó anteriormente, por tratarse de una reacción exotérmica. Por ello, para desarrollar un estudio catalítico de la cinética de hidrogenación de CO, es conveniente operar a bajas temperaturas ($\approx 300^\circ\text{C}$); de esta forma la velocidad que se mida (neta) será más cercana a la velocidad directa de reacción y la velocidad inversa será despreciable, lo que permitirá realmente evaluar el efecto catalítico; Además, las bajas

temperaturas de reacción reducen el peligro de las limitaciones de transporte (de calor y masa) durante el estudio cinético.

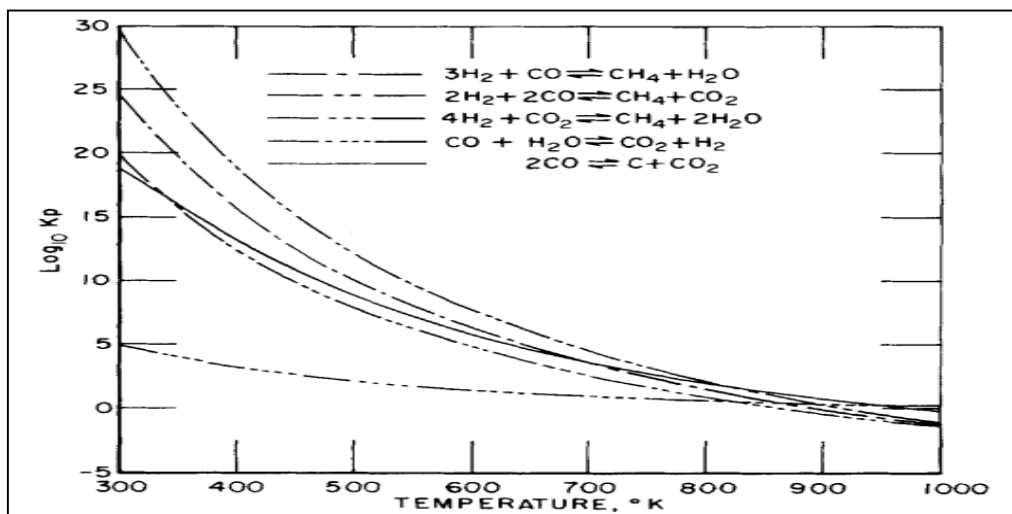


Figura nº1: Constante de equilibrio en función de la temperatura para reacciones (1.1), (1.2) y (1.3). Extraído de [15].

En este estudio se utilizarán como precursores de la fase activa los óxidos de Fe, que se presentan en gran cantidad en escorias de cobre.

1.3 Catalizadores de Fe en reacción de metanación de CO.

Distintos catalizadores en base a metales del grupo VIII han sido estudiados en la reacción de metanación de CO. En la investigación de Norskov [8] se midió la actividad catalítica de algunos catalizadores soportados sobre Al_2O_3 en función de su energía de adsorción disociativa de CO en cada superficie metálica, en la reacción de metanación de CO (ver Fig. nº2). Se observa que el Fe es uno de los metales más activos en esta reacción. Por otro lado, Norskov señala que en los catalizadores ubicados al lado izquierdo del punto máximo de la curva de la figura 2 (curva tipo volcán) existe una baja barrera energética para lograr la disociación del enlace C – O; en cambio a la derecha del mismo volcán, la barrera energética para lograr esta disociación es alta, pero la estabilidad de los intermediarios reactivos en la superficie también lo es. Es decir, el mecanismo de reacción es definido por la barrera energética para lograr la disociación de la molécula de C – O y la estabilidad de los intermediarios reactivos en la superficie catalítica. Luego, el mecanismo de reacción, que se discutirá más adelante, puede variar de un catalizador a otro.

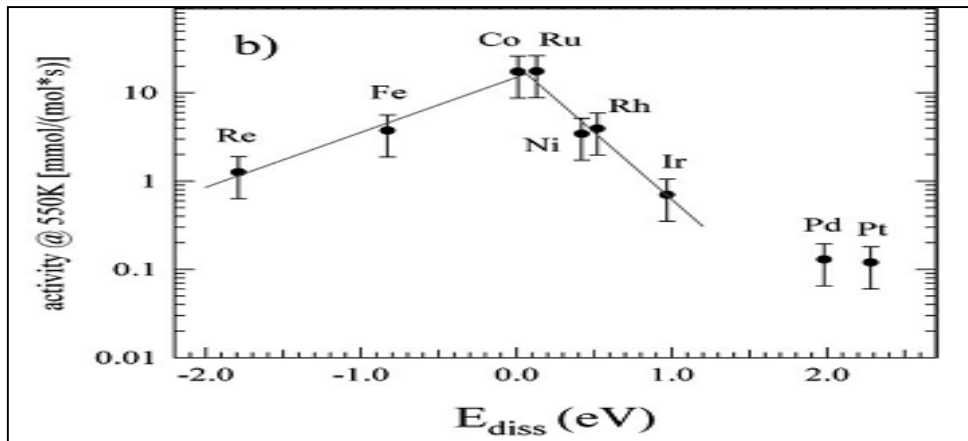


Figura n°2: Actividades de catalizadores metálicos para la FTS respecto a la energía de adsorción disociativa de CO. Extraído de [8].

Vannice [7] en su investigación también presentó un diagrama similar al recién descrito (que difiere en que la actividad se presenta en función del calor de adsorción de CO y los metales son soportados sobre sílice) y, al igual que Norskov, encontró que el Fe es uno de los metales más activos para la hidrogenación CO a metano. En dicha investigación el 60-75% de los productos de reacción correspondió a metano al utilizar un catalizador 5% Fe/SiO_2 a $P \approx 1$ bar y $T \approx 250^\circ C$.

Además, entre los catalizadores más usados para la FTS (Fe, Co y Ru) el Fe es más selectivo a metano [19]. Incluso, se ha reportado para el Fe velocidades de formación de CH_4 por sitios activos expuestos (TOF) mayores que para el Ni y Rh a las mismas condiciones de reacción [21]. Otra ventaja de Fe es su menor costo respecto a otros metales del grupo VIII [8] como se muestra en la Fig. n°3:

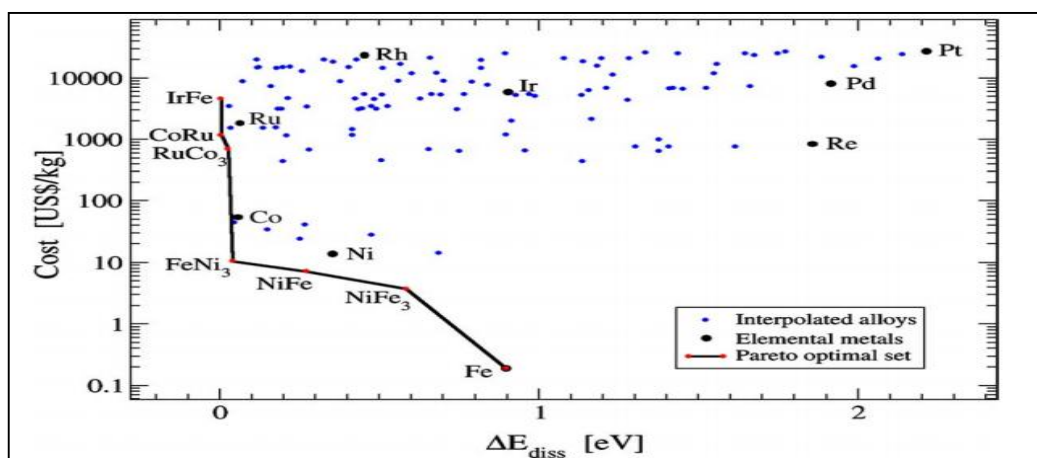


Figura n°3: Actividad catalítica óptima para la reacción de metanación en función del costo del metal. Extraído de [8].

Por lo tanto, se concluye que el uso de Fe representa una de las alternativas más favorables respecto a la relación costo/beneficio. Incluso, el panorama es aún más favorable considerando que el Fe de este estudio se obtendrá directamente de residuos metalúrgicos, de gran disponibilidad.

El Fe en forma de óxido es inactivo en la hidrogenación de CO a metano, por lo que el sólido que lo contiene debe ser sometido a pretratamiento para activar el catalizador [22], vía generación de Fe metálico y/o fases de carburos de Fe. Aún persisten las discrepancias respecto a cuál es la fase activa del hierro en la hidrogenación de CO para FTS (y metanación como caso particular), ya que las fases de hierro durante el pretratamiento y reacción pueden presentarse simultáneamente como Fe metálico, óxidos y carburos de Fe. Algunos autores señalan que la fase activa en esta reacción es el Fe metálico [23] y otros los carburos de Fe [4, 19]. La naturaleza y abundancia relativa de estas distintas fases de Fe dependen principalmente de la atmósfera del gas de reducción o reacción, composición de éste, temperatura, tiempo de exposición al gas, naturaleza del catalizador y presencia de promotores [22].

Se ha reportado que al reducir completamente los óxidos de Fe con H_2 se obtiene Fe metálico, y que los carburos de hierro se forman al exponer el catalizador a condiciones de gas de síntesis (presiones cercanas a 10 bar y razones $H_2/CO \approx 2$) [22].

El proceso de reducción ocurre tanto en el seno (“bulk”) como en la superficie del catalizador y es favorecido conforme aumenta la temperatura y tiempo de reducción [24, 25]. Además, este proceso es afectado por la interacción $Fe - SiO_2$, provocando que la temperatura de reducción sea más alta para muestras con SiO_2 respecto a muestras sin SiO_2 [26, 27]; por lo tanto, se espera que para la reducción del Fe en las escorias de Cu se requieran condiciones de reducción severas, debido a su contenido de sílice.

1.4 Escoria de cobre como potencial catalizador para la metanación de CO.

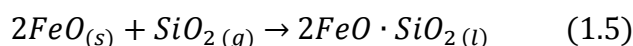
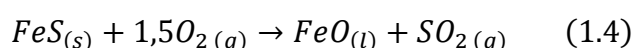
Las escorias corresponden a subproductos sólidos resultantes de la fundición y refinado de metales como el cobre, plomo, zinc, etc. [11]. De acuerdo a sus orígenes y características, se pueden clasificar principalmente en tres categorías: Escorias ferrosas, no ferrosas y de incineración. Las escorias ferrosas incluyen principalmente a la escoria

de alto horno, de acero y ferroaleaciones; las no ferrosas principalmente a la escoria de cobre (material precursor del catalizador de esta investigación) y de sales [9].

Una escoria de cobre, corresponde a una solución de óxidos resultante del proceso de fundición del cobre [12, 14, 28], cuya función es concentrar el Fe y otros componentes, lo que permite la separación del Cu. Debido a su capacidad para disolver elementos específicos, es usada además para la eliminación de impurezas como As, Pb y otros; sin embargo, también es la principal ruta de pérdida de metales valiosos en el proceso metalúrgico, como el Cu y Ni [14]. La disposición de su gran producción ($\approx 2,2$ toneladas de escoria/ tonelada de cobre, con un promedio anual mundial de 25 millones de toneladas de escoria de cobre) produce gran impacto ambiental, por lo que durante estas tres últimas décadas, numerosos investigadores y unidades productoras de cobre han intentado explorar los posibles usos para este residuo. Algunas aplicaciones incluyen la producción de cemento, vidrio, relleno de vertederos y la recuperación de metales valiosos por rutas metalúrgicas extractivas [10].

Estas escorias de cobre y sus derivados también han sido utilizadas con éxito como catalizadores, en oxidación avanzada para la eliminación de fenol en agua y en el agotamiento de contaminantes en el agua (4-clorofenol y 5,2-naftalensulfonato) [28], y más recientemente, en el reformado seco de metano [11].

Las escorias se componen típicamente de hierro (30-40%), sílice (35-40%), alúmina (<10%), óxido de calcio (<10%), cobre (0,5-2%) [10], en que el hierro se encuentra principalmente como FeO unido a sílice (fayalita: $2FeO \cdot SiO_2$) [12, 13, 29]. La fayalita se produce voluntariamente en los procesos metalúrgicos de fusión y conversión con el fin de fijar el FeO en la escoria, y así lograr que, a las temperaturas de operación normales ($T_{op.} \approx 1250^\circ C$), la escoria se encuentre en estado líquido ($T_{fusión} \approx 1170^\circ C$) para evitar el bloqueo de tuberías asociadas a los equipos [12]. Las reacciones asociadas a la formación de fayalita corresponden a [13, 30]:



En menor proporción se encuentra Fe_3O_4 , que es indeseable y se busca reducir a fayalita mediante la adición de sílice [12, 14].

monómeros CH_x^* . En el segundo, se produce la disociación del enlace $C - O$ con la asistencia de H^* quimisorbido, y luego, en las etapas siguientes, se forman intermediarios hidrogenados como CH_xO^* y CH_x^* ($x = 1, 2, 3$).

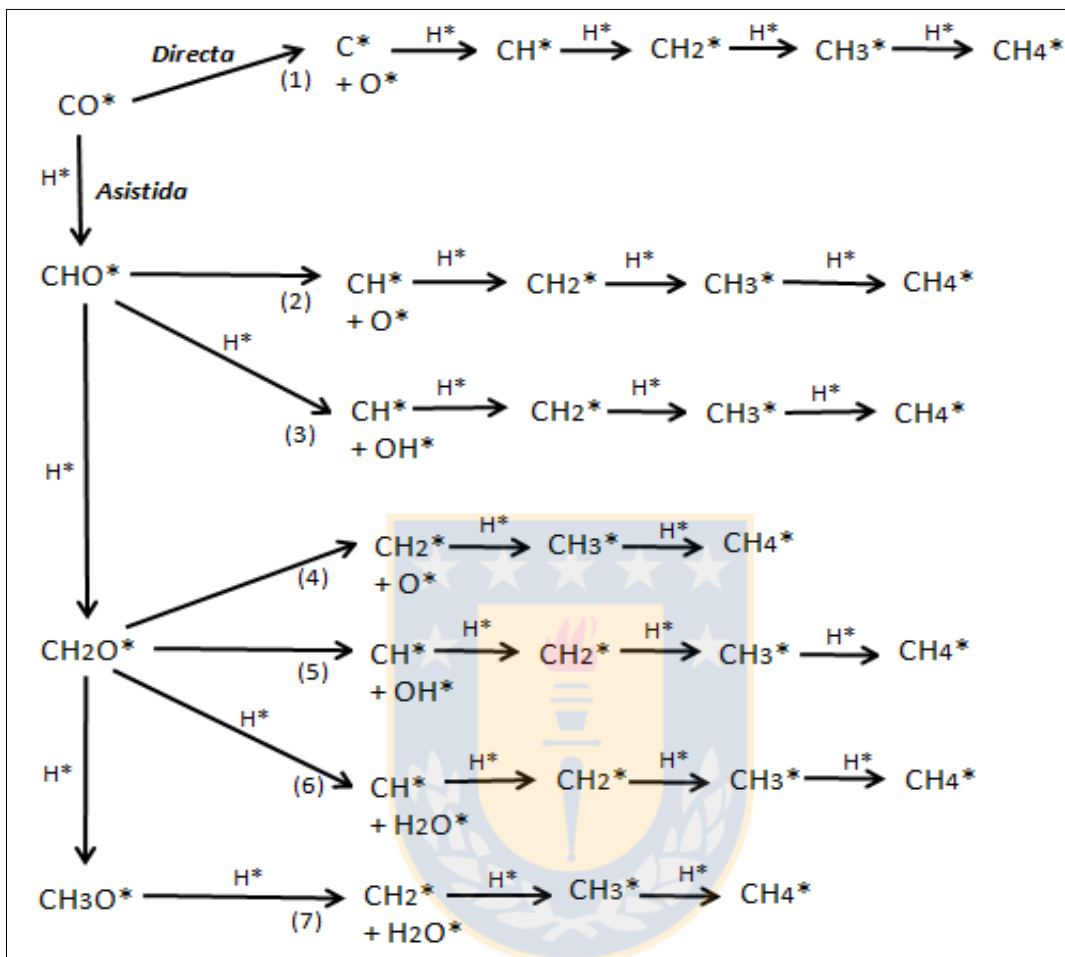


Figura n°5: Rutas de reacción más comunes en hidrogenación CO para metanación [16, 33, 34, 35].

Para el caso de catalizadores en base a hierro utilizados en la hidrogenación de CO , tradicionalmente ha existido discrepancia acerca de si la ruptura del enlace $C - O$ ocurre sin asistencia de H^* (vía disociación directa) [18, 35, 36], o por la asistencia de un H^* que rompe dicho enlace en la molécula HCO^* (vía disociación asistida con un segundo H^*) [37, 38], o bien, mediante ambas vías simultáneamente [34, 39].

Particularmente, en la metanación sobre Fe, algunos autores sostienen que el mecanismo de disociación asistida con H^* es predominante a altas presiones parciales de H_2 (sobre 2 bar) [34, 39]. Otros, han reportado que la disociación del enlace $C-O$ ocurre principalmente sin asistencia de H^* [18, 36]. Govender [36], a través de análisis cinéticos isotópicos determinó que el CO adsorbido se disocia directamente a dos

especies activas de carbonos, C_{α} y C_{β} , las cuales forman metano e hidrocarburos superiores. Ziegler [18], a través de estudios de densidad funcional (DFT) también determinó que la disociación de CO ocurre sin asistencia de H_2 y que la formación de CH_4 se debe a sucesivas hidrogenaciones de carbono adsorbido (C^*).

Se ha reportado que las especies quimiadsorbidas CO^* y H^* , y los espacios vacíos predominan en la superficie del catalizador [5, 40].

Los modelos cinéticos para cada posible etapa cinéticamente relevante de los mecanismos más comunes de hidrogenación de CO a metano (ver Fig. n°5) se presentan en anexo A. En cada uno de los modelos se utilizan los siguientes supuestos:

- Las reacciones siguen un mecanismo tipo Langmuir-Hinshelwood (reactivos reaccionan adsorbidos en superficies).
- Los pasos de adsorción de los reactantes están cuasi-equilibrados.

Cada modelo se puede simplificar con determinadas suposiciones para luego evaluar los parámetros (por regresión lineal o no lineal) y determinar si éstos poseen sentido físico. Para evaluar y aceptar estos parámetros se recomienda considerar los siguientes criterios [41, 42]:

1. Linealidad de los gráficos de Arrhenius y Van't Hoff para las constantes cinéticas y de equilibrio, respectivamente.
2. La adsorción debe ser un proceso exotérmico $\Delta H_{ad}^0 < 0$.
3. Los cambios de entropía deben ser menores que los valores de entropía de los compuestos en fase fluida, así, la entropía debe disminuir después de la adsorción ($0 < -\Delta S_{ad}^0 < S_g^0$).

Por otro lado, para que el estudio cinético sea válido, se debe desarrollar en estricto régimen cinético; es decir, en ausencia de limitaciones de transferencia de calor y masa. Los criterios más utilizados para garantizar la ausencia de limitaciones de transporte durante un estudio cinético se presentan en la sección 1.6.

1.6 Régimen cinético.

Es imposible obtener una expresión cinética precisa a partir de datos influenciados por limitaciones de transferencia de masa (externas e internas) y de calor. Una vez conocida la expresión cinética precisa, se pueden incorporar gradientes de concentración y temperatura al modelo del reactor con el objetivo de maximizar su producción [41].

Para comprobar que no existen limitaciones difusionales externas (entre el seno del fluido y la superficie externa del pellet) y de calor, se utilizará el criterio de Mears [43, 44]:

$$\frac{Rr_p n}{k_m C_0} < 0,15 \quad (1.6)$$

$$\left| \frac{-\Delta H_{rxn} R r_p E_{ap}}{h T^2 R_g} \right| < 0,15 \quad (1.7)$$

En que,

R : Velocidad de reacción observada por unidad de volumen de catalizador.

r_p : Radio medio de pellets.

n : Orden de reacción.

k_m : Coeficiente de transferencia de materia.

C_0 : Concentración de reactivo en el seno del fluido.

H_{rxn} : Calor de reacción.

E_{ap} : Energía de activación aparente.

h : Coeficiente de transferencia de calor en la fase gas.

T : Temperatura en el seno del fluido.

R_g : Constante de gases ideales.

Para comprobar que no existen limitaciones difusionales internas (entre la superficie externa del pellet y la superficie interna del poro) se utilizará el criterio de Weisz-Prater [43, 45]:

$$N_{w-p} = \frac{R r_p^2}{C_s D_{eff}} \leq 0,3 \quad (1.8)$$

C_s : Concentración de reactivo en la superficie externa del pellets.

D_{eff} : Difusión efectiva en los poros del catalizador.

Además de los criterios teóricos presentados, existen pruebas experimentales que permiten verificar la ausencia o presencia de limitaciones de transporte [46, 47]:

Test para gradiente de concentración extra-partícula: Consiste en llevar a cabo la reacción variando el flujo total de reactivos, pero manteniendo constante la razón entre la masa de escoria y el flujo total de dichos reactivos (F/W). De existir un gradiente significativo entre la superficie externa de las pellets y el seno del fluido, la conversión de los reactantes aumentará respecto al flujo. Si la conversión no varía, se puede asumir la inexistencia de limitaciones difusionales externas (ver Fig. n° 6-a). El principio físico de este test, considera que el coeficiente de transferencia de masa depende de la velocidad de los reactivos en caso que existan limitaciones difusionales externas.

Test para gradiente de concentración intra-partícula: Consiste en llevar a cabo la reacción utilizando muestras de escorias con diferente rango de tamaño de pellet. Si no se observa una variación en la conversión dentro de determinados rangos, implica que en dichos rangos no existen limitaciones difusionales internas (ver Fig. n°6-b). El principio físico de este test, considera que la velocidad de reacción depende del tamaño de pellets en caso que existan limitaciones difusionales internas.

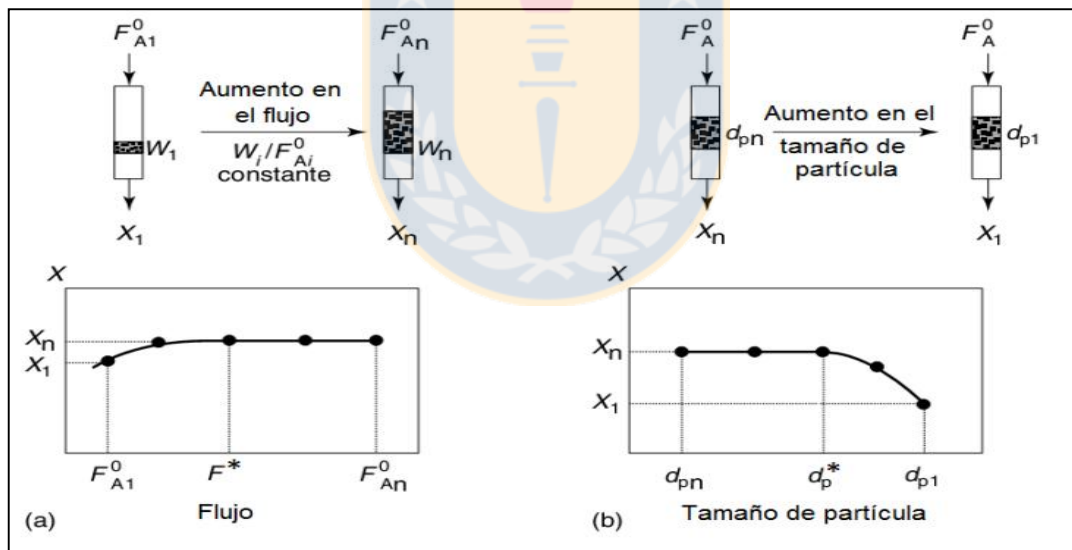


Figura n°6: Tests de diagnóstico para (a) limitaciones extra-partículas y (b) e intra-partículas.

Test para gradientes térmicos: Consiste en realizar ensayos cinéticos variando el grado de dilución del lecho, a condiciones de flujo y masa total de catalizador constantes (escoria) y analizar el efecto que genera en la conversión de reactante [48]. Si existen problemas de evacuación de calor, la conversión será variable: aumentará con la

dilución en reacciones endotérmicas (Fig. nº7-a) y disminuirá en reacciones exotérmicas (Fig. nº 7-b).

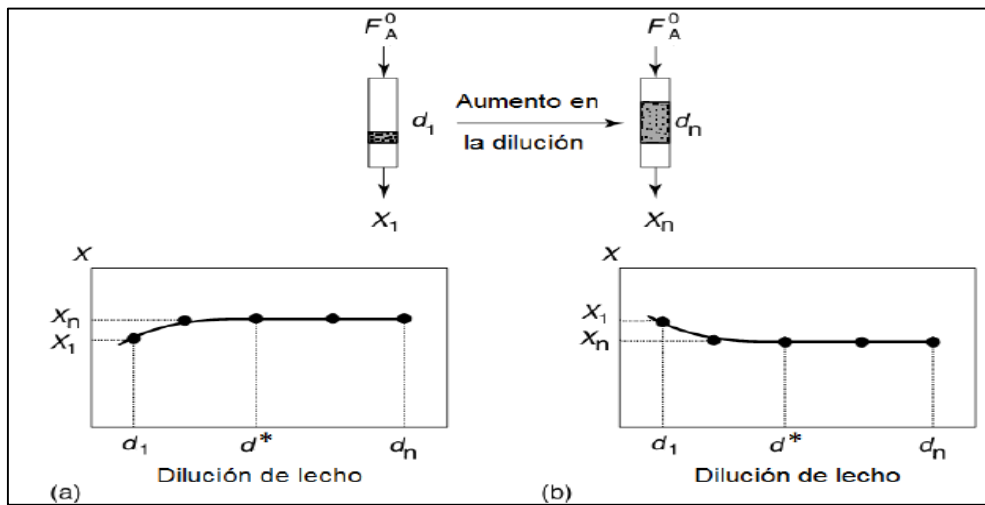


Figura nº7: Tests de diagnóstico para limitaciones de transferencia de calor en (a) reacción endotérmica y (b) reacción exotérmica.



2. Hipótesis del Trabajo

1. Es posible activar una escoria de alto contenido de hierro, proveniente de un proceso metalúrgico, para su utilización como catalizador en la reacción de metanación de CO.
2. Mediante mediciones de velocidad de consumo de CO a distintas temperaturas y razones H_2/CO es posible obtener un modelo con sentido físico, que represente la cinética de la reacción de hidrogenación de CO sobre esta escoria metalúrgica activada.

3. Objetivos

Objetivo General

Evaluar la actividad catalítica de una escoria con alto contenido de hierro, para la reacción de formación de metano a partir de gas de síntesis (H_2/CO) en un reactor de lecho fijo.

Objetivos Específicos

1. Establecer condiciones de pretratamiento adecuadas para el uso de la escoria de Fe como catalizador en la metanación de CO.
2. Evaluar el efecto del proceso de reducción de la escoria metalúrgica sobre sus características físico-químicas y propiedades catalíticas.
3. Evaluar el efecto de las presiones parciales de reactivos (H_2 y CO) y temperatura sobre la velocidad de hidrogenación de CO en estricto régimen cinético, mediante la deducción de un modelo cinético con significado físico de sus parámetros, consistente con un mecanismo de reacción.

4. Trabajo Experimental

4.1 Condiciones de Activación y Caracterización de Escoria.

4.1.1 Fluorescencia de rayos X (FRX).

En fluorescencia de rayos X (FRX) se utiliza una técnica espectroscópica utilizada habitualmente para sólidos, en que los rayos X son utilizados para excitar la muestra y entregar información de su composición. En particular, esta técnica permitió determinar la concentración “bulk” de los principales elementos metálicos en la escoria fresca (Fe, Si, Al, Ca, K, Na, entre otros, en su forma de óxido).

El principio de esta técnica se basa en que el haz de rayos X penetra en los átomos de la muestra y emerge mostrando una cierta longitud de onda de rayo X (“color”) característica de un determinado elemento, y la intensidad de dicha onda entrega información respecto a la cantidad del elemento en la muestra.

El análisis se realizó en el equipo RIGAKU, en el Instituto de Geología Económica Aplicada (GEA) de la Universidad de Concepción.

4.1.2 Análisis por absorción atómica (AAS).

El análisis de elementos minoritarios de la escoria (Cu, As, Zn, Pb, Co y Ni) se llevó a cabo, en primer lugar, mediante ataque ácido (HNO_3) o digestión nítrica a la escoria a una razón 1 g escoria: 10 mL HNO_3 concentrado a 80-90°C, y luego midiendo mediante un Análisis de Absorción Atómica (AAS).

El análisis por absorción atómica se basa en el principio de que los átomos individuales son capaces de interactuar con la radiación electromagnética. Para ello, los componentes de la muestra deben pasar a su estado atómico (exponiéndolos a un ambiente altamente energético). Luego, deben ser capaces de absorber rayos X y así lograr su estado excitado. En este estado la materia tiende a liberar energía en forma de fotones, los cuales son característicos de cada elemento.

Este análisis se llevó a cabo en un espectrómetro de absorción atómica marca GBC-905 en el Instituto de Geología Económica Aplicada (GEA) de la Universidad de Concepción.

4.1.3 Reducción térmica programada con H₂ (TPR_H₂).

Los ensayos TPR permiten monitorear la reducibilidad de las especies en las muestras analizadas, mediante un aumento lineal de la temperatura en el tiempo en presencia de una corriente reductora (por lo general H₂ o CO diluidos en un gas inerte). Esta técnica proporciona información sobre las fases presentes en la superficie y seno (“bulk”) de la partícula que pueden o no ser responsables de la actividad catalítica, del eventual grado de reducción y de la interacción de las especies metálicas con el soporte.

Con este ensayo se determinó el tratamiento (temperatura y tiempo de reducción, y parámetros de la corriente reductora) requerido por la muestra para garantizar la reducción del hierro presente. Además, permitió evaluar y comparar el grado de reducción alcanzado por la muestra durante distintas condiciones de reducción.

El perfil típico de un ensayo TPR contiene una serie de picos, en el que cada uno representa un proceso distinto de reducción que corresponde a un determinado componente químico del sólido. El área de cada pico es proporcional a la concentración de este componente en el sólido. Este perfil depende de la muestra examinada y de parámetros experimentales (temperatura y tiempo de reducción, masa muestra, composición y velocidad de mezcla gaseosa reductiva, rampa de calentamiento, etc.).

El consumo de hidrógeno en función de la temperatura, debido a la reducción del catalizador, es captado por un detector de conductividad térmica (TDC) y el total de este consumo se puede calcular a partir del área bajo el perfil TPR resultante, usando como referencia un ensayo de calibración (reducción de CuO) en similares condiciones. Esta técnica se basa en el cambio de conductividad térmica del gas debido a una reacción REDOX; por ello, es fundamental que la diferencia de conductividad entre el gas reductor (H₂, CO) y el diluyente (Ar, He, N₂) sea la mayor posible, para elevar la sensibilidad de la medición; así, la mezcla más utilizada es H₂/Ar.

Como procedimiento experimental se realizó:

1) Reducción de la muestra: Se cargó la muestra fresca (≈ 150 mg) en un tubo de cuarzo en forma de U (DI=10 mm) y se calentó en un flujo de 40 mL/min de H₂ puro a una velocidad de calentamiento de 5°C/min, desde temperatura ambiente hasta la temperatura objetivo (650°C, 750°C o 800°C), y se mantuvo durante 2 horas (o ½ hora)

en las mismas condiciones. Luego, se expuso a 40 mL/min N₂ puro durante 20 minutos para limpiar la muestra y finalmente se enfrió hasta temperatura ambiente en gas inerte.

2) Comprobación grado de reducción: La muestra reducida se calentó a una velocidad de 5°C/min en un flujo de 30 mL/min de una mezcla gaseosa con 5% v/v H₂/Ar, desde temperatura ambiente hasta 800 - 900°C y se mantuvo durante 15 minutos en estas condiciones. Se monitoreó y registró el cambio de conductividad del gas al pasar por la muestra, en función del tiempo y la temperatura. Finalmente, se enfrió hasta temperatura ambiente con N₂ puro.

Además, se monitoreó la reducción de una muestra no reducida previamente, permitiendo la comparación entre ambos resultados.

Los ensayos TPR se realizaron en un analizador de quimisorción ChemBET TPR/TPD equipado con TCD, marca Quantachrome Instrument. La señal del TDC fue calibrada mediante un ensayo con óxido de cobre para cuantificar la cantidad de H₂ consumido, obteniéndose un factor de conversión de $F=2,682 \times 10^{-9}$ mol H₂/(mV·s) (Gas H₂/Ar, 30 mL/min, atenuación 32 y corriente 150 mA). Estos ensayos se llevaron a cabo en el Laboratorio de Carbones y Catálisis del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Concepción.

4.1.4 Difracción de rayos X (XRD).

La difracción de rayos X es una técnica útil para identificar las distintas fases cristalinas formadas en el seno del sólido y para estimar tamaños de partículas, debido a que los rayos X poseen suficiente energía como para penetrar sólidos y así sondear sus estructuras internas.

Los rayos X se hacen incidir en la superficie de los sólidos, variando el ángulo de incidencia. Dicho ángulo y la intensidad de los picos son característicos de cada material, lo que permite identificar las fases presentes en la muestra. Por lo tanto, esta técnica sirvió para determinar las principales fases de hierro y otras especies cristalinas presentes en la escoria fresca, y qué tipos de fases de hierro se formaron a las condiciones de reducción y después de un ensayo de metanación catalítico.

A partir de los datos de difracción de rayos X es posible determinar el diámetro promedio de los cristales, a través de la ecuación de Scherrer:

$$d_p = \frac{0,94 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (4.1)$$

Donde,

d_p : Diámetro promedio de cristal que difracta, (nm).

β : Ancho del pico a la mitad de su altura, (radianes).

λ : Longitud de onda de radiación X utilizada, (nm).

θ : Ángulo de Bragg al cual ocurre la medición del reflejo.

Este análisis se realizó en un difractómetro RIGAKU Geigerflex equipado con el sistema D-Max/A para la adquisición de patrones de difracción, que cuenta con una fuente de radiación a partir de ánodo de FeK- α con un λ de 0,19373 nm y filtros de Mn, y opera a 35 kV y 15 mA. La velocidad de barrido fue de 1°/min y el paso de 0,020° para un rango entre $3^\circ < 2\theta < 90^\circ$ en todas las muestras analizadas. Se llevó a cabo en el Instituto de Geología Económica Aplicada (GEA) de la Universidad de Concepción.

4.1.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica que permite observar la superficie de un catalizador, y entre otros, determinar el tamaño promedio de las partículas y su distribución en la superficie del catalizador. En particular, esta técnica permitió observar el efecto del pretratamiento y de la reacción de metanación sobre el tamaño promedio de partículas de óxidos de Fe o hierro metálico, calcular la dispersión de la fase activa, y comparar estos resultados con los obtenidos de XRD.

La principal diferencia con la microscopía electrónica de barrido (SEM) consiste en que TEM puede mostrar estructuras más pequeñas, debido a que utiliza un haz de electrones y por lo tanto una longitud de onda considerablemente menor que el de la luz visible utilizada en SEM.

La técnica permite el estudio a nivel molecular ($\leq 0,5 \text{ nm}$) de la distribución del tamaño de partículas, mediante representaciones matemáticas del tipo:

$$\bar{d}_p = \frac{\sum_i n_i d_i}{\sum_i d_i} \quad (4.2)$$

Donde, n_i representa el número de partículas con tamaño d_i , y \bar{d}_p es el tamaño promedio de las partículas de la muestra.

Con \bar{d}_p y suponiendo una geometría hemisférica de las partículas, es posible calcular la dispersión del hierro, D_{Fe} , a partir de la ecuación:

$$D_{Fe} = \frac{6V_m}{A_m \bar{d}_p} \quad (4.3)$$

Donde, V_m es el volumen de una molécula de Fe ($11,8 \text{ \AA}^3$) y A_m es su superficie ($6,09 \text{ \AA}^2$) [47].

Estos análisis se realizaron con un microscopio electrónico de transmisión marca Jeol, modelo JEM-1200 EX II, en el Centro de Espectroscopía y Microscopía Electrónica de la Universidad de Concepción.

4.1.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La microscopía electrónica de barrido forma parte de una serie de técnicas que utilizan el principio de bombardear una muestra de sólido con un haz primario de electrones de alta energía, los cuales inciden en la muestra y pueden traspasarla o pueden dispersarse liberando electrones secundarios, electrones dispersos, fotones y rayos X. Esta liberación y transmisión de electrones proporciona información acerca de las propiedades morfológicas y cristalográficas de la muestra. En particular, esta técnica permitió observar el efecto del pretratamiento y de la reacción de metanación sobre la morfología de las partículas del catalizador (forma, tamaño relativo y arreglo de partículas) y sus características superficiales (textura y aspecto).

Los ensayos fueron realizados en un microscopio electrónico de barrido Jeol, modelo JSM-6380 LV, en el Centro de Espectroscopía y Microscopía Electrónica de la Universidad de Concepción.

4.1.7 Determinación de porcentajes de óxidos de Fe.

El contenido de magnetita (Fe_3O_4) fue medido en una balanza SATMAGAN (SATuration MAGnetization ANAlyser) modelo 135, utilizando una calibración con estándares de magnetita pura y mezclas de magnetita – sílice. El principio de funcionamiento consiste en medir la fuerza que actúa en la muestra en un campo

magnético con un gradiente espacial. El campo magnético es lo suficientemente fuerte para saturar el componente magnético en la muestra.

El procedimiento experimental correspondió a:

- i) Se colocó una muestra estándar (con un % másico de magnetita conocido y el resto de cuarzo) en la cápsula del equipo. Se ajustó el nivel de la flecha indicadora en medio de la escala, se movió la palanca lateral para producir magnetismo y se ajustó nuevamente el nivel de la flecha en medio de la escala. Se leyó el porcentaje de magnetismo en la balanza SATMAGAN.
- ii) Se repitió i) con otras muestras estándares, y se construyó una curva de calibración.
- iii) Se repitió i) con la muestra de escoria fresca, y se determinó su porcentaje real de magnetita, usando la curva de calibración.

El contenido de FeO (y fayalita) en la muestra de escoria fresca se determinó a partir del contenido de Fe total (mediante FRX) y de Fe_3O_4 , mediante balances másicos estequiométricos.

4.1.8 Análisis termogravimétricos (TGA).

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica utilizada para monitorear el cambio de masa de una sustancia a medida que es calentada de manera controlada con un programa de calentamiento, en una atmósfera definida, en función de la temperatura (ensayo dinámico) o tiempo (ensayo isotérmico).

Esta técnica permitió determinar la pérdida de masa experimental debido al pretratamiento de reducción; y luego, junto a balances de masa estequiométricos que predicen la pérdida de masa teórica que habría si se redujeran completamente los óxidos de Fe a Fe metálico, se determinó el grado de reducción con dicho pretratamiento. Además, permitió corroborar los porcentajes de óxidos de Fe.

Se realizó el siguiente procedimiento experimental:

Para reducción:

- i. El portamuestras vacío se sometió a calentamiento desde temperatura ambiente hasta $800^{\circ}C$, a razón de $10^{\circ}C/min$, y luego se mantuvo a esta temperatura durante 2 h, con un

flujo de 40 mL/min de H₂ puro. Este paso fue usado para obtener un factor de corrección para los resultados de iii.

ii. Se maceró una muestra en un mortero de ágata durante 3 minutos para que el contacto con el aire fuese uniforme, y se pesó alrededor de 60 mg en la celda de la termobalanza.

iii. Se colocó esta muestra en el portamuestras, se esperó que su peso se estabilizara y se repitió el mismo programa de calentamiento.

iv. Se repitió i, ii y iii, pero con una atmósfera inerte (N₂).

Para oxidación:

i. Se colocó el portamuestras vacío y luego se calentó desde temperatura ambiente hasta 1000°C a 5°C/min, con un flujo de 50 mL/min de aire (paso para obtener factor de corrección para iii)

ii. Se pesó alrededor de 60 mg de muestra en la celda de la termobalanza.

iii. Se colocó esta muestra en el portamuestras, se esperó que su peso se estabilizara y se repitió el mismo programa de calentamiento.

iv. Se repitió i, ii y iii, pero con una atmósfera inerte (N₂).

Los ensayos se realizaron en una balanza termogravimétrica NETZSCH serie STA 409 PC, disponible en el Laboratorio de Carbones y Catálisis del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Concepción.

4.1.9 Otras caracterizaciones físicas de la escoria.

Se determinó la porosidad y la densidad del lecho de la escoria con el fin de complementar la caracterización de la escoria y utilizar estos parámetros en el análisis teórico de las limitaciones difusionales mediante los criterios de Mears y Weisz-Prater. La porosidad se calculó en base a la densidad del lecho y la densidad de las partículas. Para ello, se realizaron los siguientes pasos:

- Se midió la masa de una muestra con una balanza y su volumen total con una probeta, con lo cual se calculó la densidad del lecho.

- Se trasvasió la escoria a un cilindro hueco para ser prensada. Se aplicó una presión de 150 bar ($P_{\text{máx posible}} = 250 \text{ bar}$) con una prensa hidráulica marca MESTRA, con el fin de

eliminar los espacios vacíos, y se calculó el volumen de la escoria comprimida. Con este valor y el de la masa de la muestra se calculó la densidad de las partículas.

- Finalmente, la porosidad se calculó como:

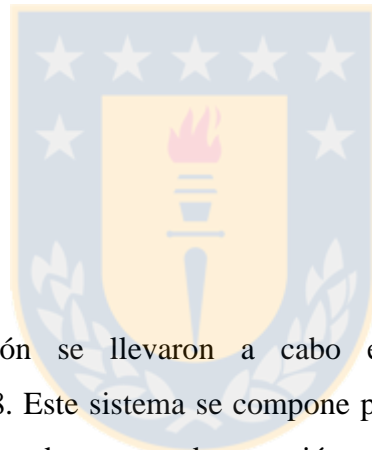
$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_l}{\rho_p} \quad (4.4)$$

ε : Porosidad de la escoria.

ρ_l : Densidad del lecho de escoria.

ρ_p : Densidad de partículas de escoria.

Se determinó la distribución del tamaño de pellets nominal en la escoria fresca. Para ello, se utilizó una batería de tamices en orden decreciente respecto a su tamaño de huecos (en el rango aproximado de 50 μm - 400 μm). La escoria fresca se colocó en el tamiz con mayor tamaño de huecos, se agitó 5 min la batería y se midió la masa depositada en cada tamiz.



4.2 Pruebas catalíticas.

4.2.1 Diseño experimental.

Los ensayos de metanación se llevaron a cabo en el sistema experimental esquematizado en la Fig. n°8. Este sistema se compone principalmente de una zona de almacenamiento y mezclado de gases, de reacción, un sistema de medición de concentración de gases y una unidad de medición de flujo.

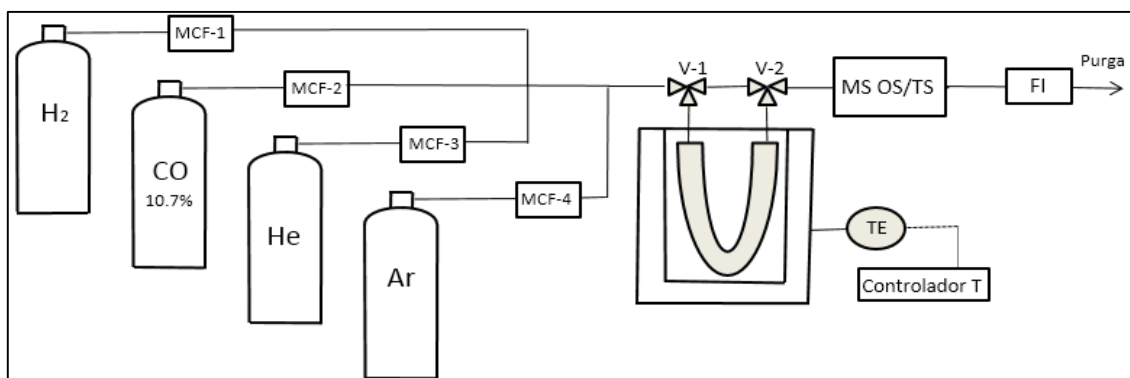


Figura n°8: Sistema experimental de pruebas catalíticas.

La zona de almacenamiento consta de 4 bombonas: Dos correspondientes a los gases reactantes (H_2 extra puro y CO al 10,7% v/v en He) y dos de gases inertes (He y Ar

extra puros). Además, se utilizó una bombona de CH₄ al 25% para calibrar. Cada flujo de gas se controló y monitoreó mediante controladores de flujo másico (MCF Brooks modelo 5850E y MCF Kofloc modelo 8500).

La reacción se desarrolló en un reactor diferencial de cuarzo en forma de U con un diámetro interno de 4,5 mm el cual se expande a 10 mm en la zona donde se deposita la escoria (sobre una frita). El reactor se encontró dentro de un horno a una temperatura controlada, la cual fue medida con una termocupla (TE) tipo K.

La concentración de los gases se midió por espectroscopía de masas en un espectrómetro de masa OmniStar/ThermoStar, el cual entrega un valor de corriente eléctrica (A) representativa de la concentración de un determinado compuesto (detectado por su peso molecular y siendo éstos: CO (28 uma), CH₄ (15 uma) y Ar (40 uma). Como el valor de la corriente eléctrica asociada a la concentración de un gas puede variar en el tiempo, se expresó en forma relativa, dividiendo dicha corriente por el valor de una corriente de un gas inerte (Ar al 10%), usado como referencia interna. Así, previo a los ensayos de medición cinética se requirió calibrar la concentración molar (mol/mol) de cada gas (CO y CH₄ con 10% Ar y balance de He) a partir de la concentración volumétrica (vol/vol) considerando idealidad del gas, respecto a la razón entre la corriente de dicho gas y la corriente de Ar.

Las calibraciones de los MFC se realizaron con un flujómetro manual (FI), en el cual el flujo volumétrico fue medido gracias al desplazamiento de una película debido al empuje del gas y al tiempo de dicho desplazamiento medido por un cronómetro digital.

Este sistema experimental se presenta en la Fig. n°9:



Figura n°9: Sistema de reacción catalítica montado.

El detalle de los procedimientos de los ensayos cinéticos y de las calibraciones previas se presentan en anexo B y C, respectivamente.

4.2.2 Parámetros de estudio.

A partir de los datos experimentales se calcularon los siguientes parámetros:

Velocidad de reacción por sitios activos expuestos, TOF: Los modelos cinéticos posibles (anexo A) presentan las TOF (Turnover Frequency). Estas velocidades se calcularon a partir de parámetros experimentales, considerando que el reactor se comporta de manera diferencial (conversión de reactantes inferior al 15%), y que la variación del volumen y moles totales del gas fue despreciable (debido a las bajas conversiones y a que en general los gases inertes superan el 50% del volumen total del gas), a través de:

$$TOF_{CO} = \frac{(y_{CO,E} - y_{CO,S}) \cdot F_t}{\gamma_{CO} \cdot \alpha \cdot m} \cdot \frac{PM_{Fe}}{D \cdot \%Fe} \quad (4.5)$$

$y_{CO,E}$: Fracción volumétrica (o molar) de CO en la entrada del reactor.

$y_{CO,S}$: Fracción volumétrica (o molar) de CO en la salida del reactor.

F_t : Flujo volumétrico total de la mezcla de gases.

γ_{CO} : Coeficiente estequiométrico de CO en la reacción de metanación.

α : Volumen molar de un gas a condiciones ambientales (24,45 L/mol).

m : Masa total de escoria fresca.

PM_{Fe} : Peso molecular de la fase activa (Fe).

D : Dispersión de Fe en el catalizador.

$\% Fe$: Porcentaje másico de Fe total en la escoria fresca.

Las fracciones molares de CO se obtuvieron de las mediciones de concentración (mol/mol) en el espectrómetro de masa en condiciones de estado estacionario. El flujo volumétrico total correspondió a la suma de los flujos volumétricos reales de los gases que pasaron por los controladores. Las fracciones molares de CH₄ se obtuvieron de la misma manera.

Para calcular las TOF de CH₄ se utilizó:

$$TOF_{CH_4} = S_{CH_4/CO} \cdot TOF_{CO} \quad (4.6)$$

En que $S_{CH_4/CO}$ corresponde a la selectividad de formación de CH_4 respecto al consumo de CO.

Selectividad: Como se mencionó en la sección 1.2, pueden existir otras reacciones (especialmente la WGS) que afecten la selectividad a CH_4 en las condiciones de reacción estudiadas en este trabajo. La selectividad de formación de CH_4 se calculó respecto al consumo de CO:

$$S_{CH_4/CO} = \frac{y_{CH_4,S} - y_{CH_4,E}}{y_{CO,E} - y_{CO,S}} \quad (4.7)$$

$y_{CH_4,E}$: Fracción volumétrica (o molar) de CH_4 en la entrada del reactor.

$y_{CH_4,S}$: Fracción volumétrica (o molar) de CH_4 en la salida del reactor.

Conversión total, X: Se calculó para el CO.

$$X_{CO} = \frac{y_{CO,E} - y_{CO,S}}{y_{CO,E}} \quad (4.8)$$

4.2.3 Secuencia de ensayos cinéticos.

En primer lugar, se analizó experimentalmente el efecto de las limitaciones difusionales sobre la velocidad de reacción, según lo expuesto en la sección 1.6. Para ello, se midió la velocidad de reacción sobre lechos con distintos tamaños promedios de pellets. Luego, al seleccionar el rango de tamaños en que se confirmó la ausencia de limitaciones difusionales internas, se midió la velocidad de la reacción a distintos flujos totales, para una velocidad espacial constante. Luego, al seleccionar el rango de flujos donde se confirmó la ausencia de limitaciones difusionales externas, se analizó el efecto de limitaciones térmicas a partir de distintas diluciones con sílice.

Para validar un modelo cinético y calcular los parámetros cinéticos se midió la velocidad de reacción en función de las presiones parciales¹ de los reactivos a diferentes temperaturas. Específicamente, el rango de presiones parciales para el H_2 fue entre 18 y 40 kPa y para el CO entre 0,6 y 1,1 kPa (límites asociados a la capacidad del sistema, determinada por los MFC), y las temperaturas fueron 250°C, 300°C y 350°C (rango

¹ Las presiones parciales se calcularon a partir de las concentraciones molares, considerando gas ideal.

típico de metanación). Además, se demostró la presencia de metano en el gas de salida del reactor.

El procedimiento de ensayos cinéticos, pretratamiento de la escoria, calibración de controladores de flujo másico y del espectrómetro de masa se presentan en los anexos A y B.



5. Resultados y Discusión

5.1 Determinación de Condiciones de Activación y Caracterizaciones de Escoria.

5.1.1 Análisis por Fluorescencia de rayos X y por Absorción atómica.

Mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX) se determinó la concentración másica (expresados en su forma de óxido) de los principales elementos metálicos en la escoria fresca (Tabla n°2). El porcentaje de Fe total es de 36,4% m/m, por lo que efectivamente este tipo de escoria es un atractivo potencial catalizador para la metanación de CO, considerando que el Fe ha demostrado ser uno de los metales de transición más activos para la FTS.

El Fe en las escorias de cobre, según la literatura de procesos metalúrgicos presentada en el marco teórico, se encuentra como FeO unido a sílice (fayalita) y como Fe_3O_4 (magnetita), lo cual será comprobado mediante análisis de Difracción de Rayos X. El gran contenido de sílice total se debe a que en este tipo de escorias se añade dicha sílice para estabilizar al óxido FeO y así lograr que la escoria se encuentre líquida a las temperaturas de operación normal de las fundiciones. La sílice puede formar fayalita (con el Fe) o tridimita (SiO_2 libre o no enlazada, formada a alta temperatura y que al enfriarse hasta temperatura ambiente se transforma a cuarzo [49]). La composición de la escoria analizada está dentro del rango de concentraciones típicas para este tipo de escorias [10].

Tabla n°2: Elementos metálicos mayores determinados por FRX.

Óxido	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	MgO	TiO_2
% m/m	52,0	34,2	7,0	3,8	1,4	1,2	0,76	0,51

Los metales minoritarios en la escoria fresca fueron medidos mediante Análisis de Absorción Atómica (AAS). Los resultados se presentan en la Tabla n°3.

Como se mencionó en el marco teórico, la escoria es utilizada para la eliminación de impurezas, que correspondieron a As, Pb, y como fuente de pérdida de metales valiosos, que correspondieron a Zn, Cu, Ni y Co, por lo que se comprueba su origen metalúrgico. Los contenidos residuales más altos correspondieron a los de Zn y Cu.

Tabla n°3: Elementos metálicos menores determinados por AAS.

<u>Metal</u>	<i>Zn</i>	<i>Cu</i>	<i>Pb</i>	<i>As</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>
% m/m	0,73	0,61	0,05	0,04	0,01	< 0,004

5.1.2 Reducción térmica programada con H₂.

Como se mencionó en la sección 4.1.1 con este ensayo se determinó el pre-tratamiento requerido por la escoria para garantizar la reducción mayoritaria del hierro presente, y evaluar comparativamente el efecto de las condiciones de pretratamiento sobre el grado de reducción de los óxidos de Fe.

Se observa que en la escoria fresca el consumo de H₂ aumenta a partir de 430°C aproximadamente (Fig. n°10), lo que indicaría que a esta temperatura comienza la reducción de los óxidos de Fe y se comienza a formar Fe metálico. Esto está de acuerdo con la literatura, en que se ha reportado que reduciendo catalizadores de Fe con H₂ puro, se formó Fe metálico a partir de 300°C [50].

La presencia de sólo un pico de reducción, indicaría que bajo las condiciones de reducción estudiadas, ocurre la completa reducción de una única fase de Fe. A través de cálculos estequiométricos (ver anexo D) y considerando las composiciones de las principales fases de Fe (17,4 % m/m de Fe_3O_4 y 43,4% m/m de Fayalita), lo cual se discutirá posteriormente, se determinó que para los 187 mg de escoria fresca (masa cargada en ensayos TPR) se tendrían que consumir 564 μ mol y 796 μ mol de H₂ para que se reduzca completamente el Fe_3O_4 y el FeO contenido en fayalita, a Fe metálico, respectivamente. La presencia del pico a 890°C se atribuye a la reducción completa de Fe_3O_4 a Fe metálico, ya que hasta esta temperatura se han consumido 778 μ mol de H₂, lo cual es suficiente para reducir completamente este óxido. Además, este óxido es más fácil de reducir debido a que no está unido a sílice [26], como se discutirá

posteriormente. En otras palabras, tanto fayalita como Fe_3O_4 se reducen paralelamente hasta $890^{\circ}C$, luego, a esta temperatura el Fe_3O_4 es completamente reducido a Fe metálico, y sobre esta temperatura, el FeO contenido en fayalita se seguirá reduciendo gradualmente a Fe metálico. Por otro lado, según estos cálculos, a $890^{\circ}C$ sólo se reduce el 57,2% de los óxidos de Fe, y como no es posible aumentar más la temperatura debido a las limitaciones del equipo, se elevaron los tiempos de exposición a altas temperaturas ($650^{\circ}C - 800^{\circ}C$). Este grado de reducción es comparable al reportado por Luo S. [24], que logró 94,7% de reducción en un catalizador con composición similar (óxidos de Fe, SiO_2, Al_2O_3 , otros), usando H_2 a $1100^{\circ}C$ durante 60 min. Además, el comportamiento general de reducción es similar al reportado por Guzmán [11] en el mismo tipo de escoria.

Los picos observados en los ensayos correspondientes a un segundo proceso de reducción indican la presencia de óxidos de Fe en las escorias pre-reducidas. El efecto del tiempo de pre-reducción se observa al comparar las dos curvas correspondientes a las escorias pre-reducidas a $650^{\circ}C$ (Fig. n°10). La curva correspondiente a la muestra pretratada durante 2 h, presenta un mayor grado de reducción de estos óxidos en comparación con la muestra pretratada durante 0,5 h. El efecto de la temperatura se aprecia al comparar las curvas de reducción de las muestras pretratadas a $650^{\circ}C$, $750^{\circ}C$ y $800^{\circ}C$ durante 2 horas, donde el aumento de temperatura de tratamiento favorece el proceso de reducción, lo que está de acuerdo a la termodinámica. No fue posible cuantificar por este método los grados de reducción, ya que no se dispone de las curvas TPR completas (debido a limitaciones de temperatura en equipo); sin embargo, en las próximas secciones, se calculará el grado de reducción a la condición de pretratamiento seleccionada, mediante otros métodos.

Al pre-reducir con H_2 desde temperatura ambiente hasta $800^{\circ}C$ y prolongar esta temperatura durante 2 h (Fig. n°10, curva roja), se observa un bajo consumo de H_2 en el ensayo TPR, lo que sugiere que dicha pre-reducción garantiza la reducción mayoritaria de los óxidos de Fe a Fe metálico. Luego, este pretratamiento será el utilizado previamente a los ensayos cinéticos de metanación, para garantizar la mayor cantidad de Fe metálico posible al inicio de los ensayos catalíticos.

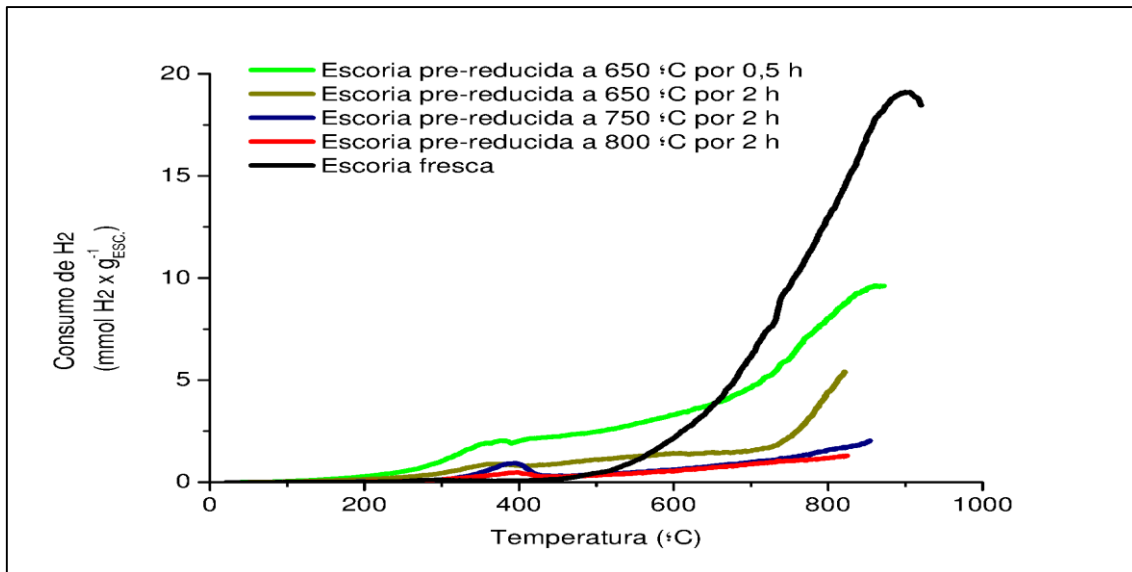


Figura nº10: Perfil de reducción de FeO_x en escoria mediante TPR. Atenuación 16 y corriente 150 mA. 187 mg de escoria fresca.

5.1.3 Determinación de fases cristalinas de Fe y otras especies.

Mediante Difracción de rayos X (XRD) se identificaron las principales fases cristalinas de la escoria fresca, reducida y usada en la reacción de metanación (Fig. nº11).

En el difractograma XRD de la escoria fresca se comprueba que el hierro se presenta en las fases fayalita (ortorrómbica) y magnetita (cúbica). La fayalita, como se mencionó anteriormente, corresponde a una fase en que la sílice estabiliza al FeO debido a las interacciones $Fe - SiO_2$, las que suprimen el paso $FeO \rightarrow Fe^0$ y provocan el desplazamiento del pico de reducción a una temperatura más alta [26, 27]; por lo tanto, las condiciones de reducción deben ser más severas cuando esta interacción ocurre. La magnetita se produce por la sobreoxidación de FeO que no forma fayalita en los procesos de fusión y formación de escorias [30]. La presencia de cuarzo (hexagonal) se debe a que se añadió una proporción mayor a la requerida para formar sólo fayalita [14]. Las fases cristalinas mencionadas anteriormente han sido detectadas por XRD en otros estudios de escorias de cobre (fresca): Fayalita fue reportada por Gutiérrez [28], Gorai [10], Cardona [14] y Guzmán [11]; Magnetita por Gorai y Cardona; y Cuarzo por Gutiérrez y Guzmán.

En el difractograma XRD de la escoria reducida se confirma que las condiciones de pretratamiento seleccionadas fueron adecuadas para formar hierro metálico (cúbico), el

cual ha sido postulado como posible fase activa en la FTS (y metanación) [23]. Mediante ensayos TPR y balances estequiométricos se determinará posteriormente el porcentaje de Fe metálico en esta muestra. No se observa la presencia de magnetita, lo que demostraría la reducción completa a hierro metálico a las condiciones de reducción aplicadas, como se discutió en los ensayos TPR. Además, se observa una disminución relativa del pico principal de fayalita en esta muestra respecto de la escoria fresca. Esta disminución considera tanto el aumento de concentración debido a la pérdida de masa de escoria gracias al pretratamiento de reducción (que se estima en un 11,2% para las concentraciones totales de cada elemento metálico, detallado en sección 5.1.6) y a la disminución de su concentración por la reducción parcial de esta fase a hierro metálico. No fue posible cuantificar la disminución neta de concentración mediante XRD usando solamente el cociente entre ambas alturas de pico (en escoria fresca y reducida), debido a que, en general, no existe una relación lineal entre ambas variables y depende de la micro-absorbancia, orientación de las partículas durante preparación experimental y naturaleza mineral [51]. Por otro lado, se observó un aumento en el pico principal de cuarzo, que se habría formado de rupturas del enlace $FeO - SiO_2$ gracias a la reducción del FeO contenido en fayalita a Fe metálico y/o debido a la pérdida de masa de la escoria durante el pretratamiento de reducción. Por lo tanto, considerando los ensayos TPR previamente discutidos, se postula que el Fe_3O_4 es completamente reducido a Fe metálico, y el FeO contenido en fayalita es mayormente reducido a Fe metálico (el resto permanece formando fayalita).

En el difractograma XRD de la escoria utilizada en la metanación (durante 10 h), se observan los mismos elementos cristalinos que en la escoria reducida. Este resultado demuestra que no se forman nuevas fases cristalinas (como algunos carburos de Fe) como resultado de la reacción. La ausencia de carburos de Fe (cristalinos) se atribuye a la alta razón H_2/CO usada en la reacción (razón H_2/CO equivalente a 35), a la muy baja concentración de CO (0,8% m/m) y baja presión total (1 Atm). Estas condiciones difieren de las condiciones de Síntesis de Fischer Tropsch (FTS), en la cual estos componentes han sido detectados [22]. Además, se ha reportado que a temperaturas sobre los 400 K, la cobertura superficial de carburos y depositación de carbono aumenta significativamente según el aumento de presión parcial de CO [18] (la cual en este trabajo corresponde a una relativa baja presión de 0,08 atm). Por lo tanto, la potencial fase activa puede ser atribuida a Fe metálico, como ha sido reportado previamente [23].

Por otro lado, se observa una disminución relativa del pico principal de Fe metálico respecto al de escoria reducida, lo que se ha reportado como una re-oxidación de esta fase debido a la presencia de los productos oxigenados H_2O y CO_2 (lo que hace prever que a tiempos prolongados de reacción existiría un grado de desactivación) [52], o bien, a la disminución relativa, por un aumento de masa de escoria por depositación de carbono amorfo (no detectable por XRD); sin embargo, la alta razón H_2/CO [15] y la ausencia de carbono reportado por XRD, eliminan esta posibilidad. Finalmente, se presenta un aumento relativo en el pico principal de fayalita y disminución de cuarzo, lo que se debería a que cierta cantidad de cuarzo se unió al FeO formado a partir del Fe metálico re-oxidado, formando así más fayalita.

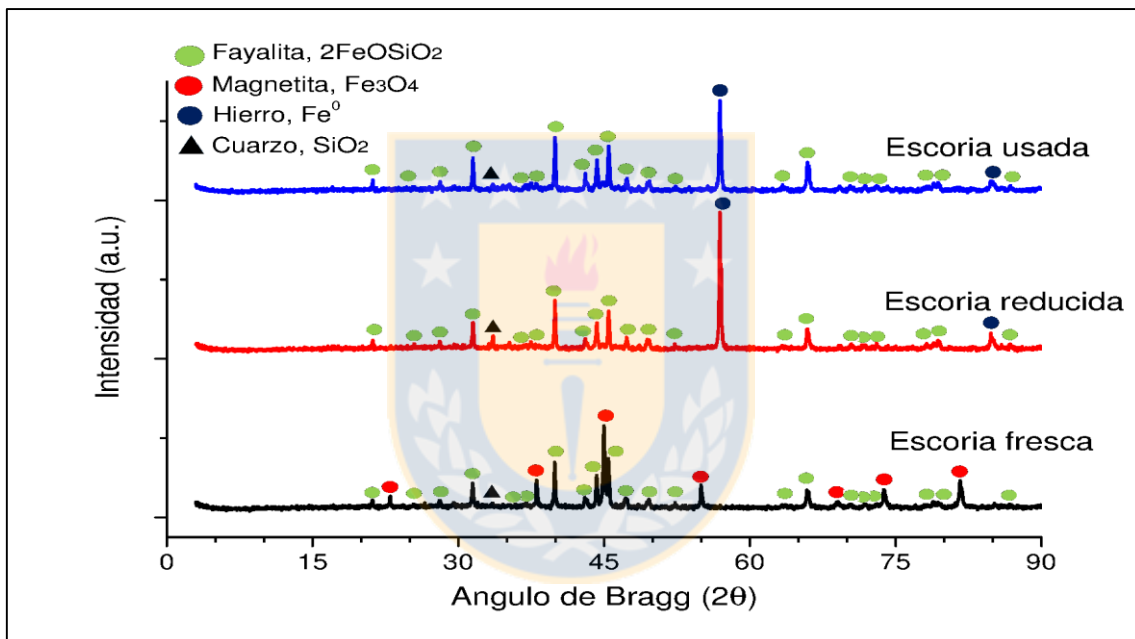


Figura n°11: XRD para escoria fresca, reducida y usada en metanación.

Se calculó el tamaño promedio de cristal para cada escoria a partir de la ecuación de Scherrer (ver sección 4.1.4). Los resultados se presentan en la Tabla n°4. Los ángulos de difracción utilizados para este cálculo, para cada cristal de fase de hierro corresponden a: $44,96^\circ$ (Fe_3O_4); $45,44^\circ$ ($2FeO \cdot SiO_2$) y $56,92^\circ$ (Fe^0). Se observa que las condiciones de reducción o exposición de la escoria a condiciones de metanación no tienen efecto significativo sobre el tamaño promedio de cristales. Al exponer la escoria reducida a la reacción de metanación se observó una disminución del tamaño promedio de cristales de un 6,5% para fayalita y 4,9% para Fe metálico, respecto a los tamaños de estas fases en la escoria reducida.

Tabla n°4: Tamaño promedio de partículas de Fe en escoria fresca, reducida y usada, mediante XRD.

d_p (nm)	Escoria Fresca	Escoria Reducida	Escoria Usada
Fe_3O_4	52,7	No se detectó	No se detectó
$2FeO \cdot SiO_2$	58,0	58,3	54,5
Fe^0	No se detectó	55,3	52,6

Considerando que la fase activa en la metanación corresponde a Fe metálico, se calculó una dispersión de 2.2% a partir del tamaño promedio de cristal en la escoria usada (52,6 nm), y su superficie ($6,09 \text{ \AA}^2$) y volumen ($11,8 \text{ \AA}^3$) [47], mediante la ecuación (4.3).

5.1.4 Microscopía Electrónica de Transmisión.

La Fig. n°12 muestra una micrografía de un catalizador 6,7% Fe/SiO_2 , donde se determinó que el tamaño de partículas de cuarzo es mayor al de los óxidos de Fe en varios órdenes de magnitud, y que las partículas de óxidos de Fe se pueden diferenciar de cuarzo por presentar, en general, una tonalidad más oscura que las de cuarzo.

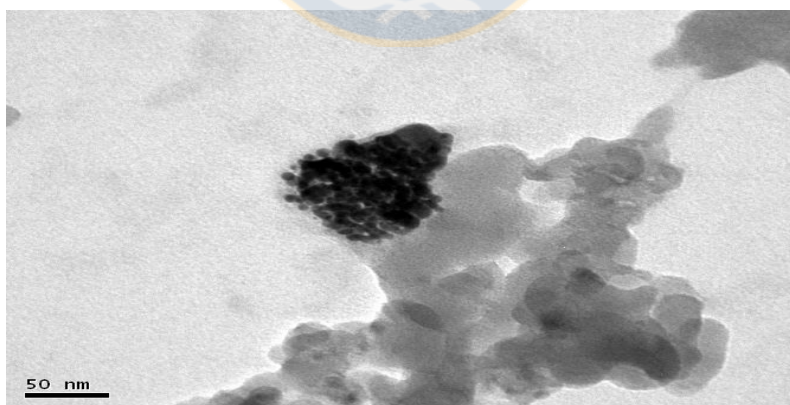


Figura n°12: Micrografía de catalizador 6,7 % Fe/SiO_2 , utilizado como referencia en TEM. Extraído de [53]

Se realizó análisis TEM a la escoria fresca (Fig. n°13), reducida (Fig. n°14) y usada en la reacción de metanación (Fig. n°15), con el objetivo de calcular el tamaño promedio de partículas asociadas al Fe.

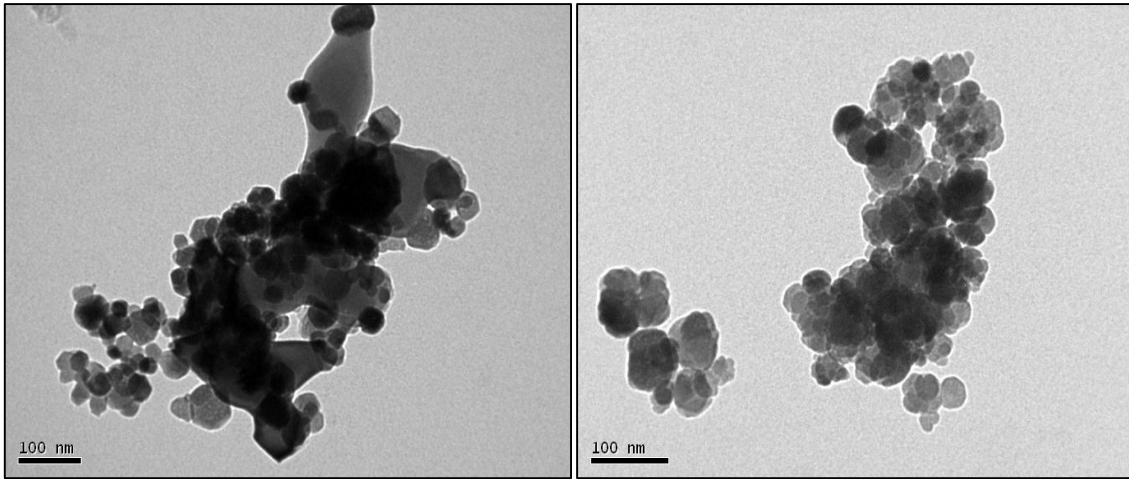


Figura n°13: Micrografías representativas de escoria fresca, mediante TEM.

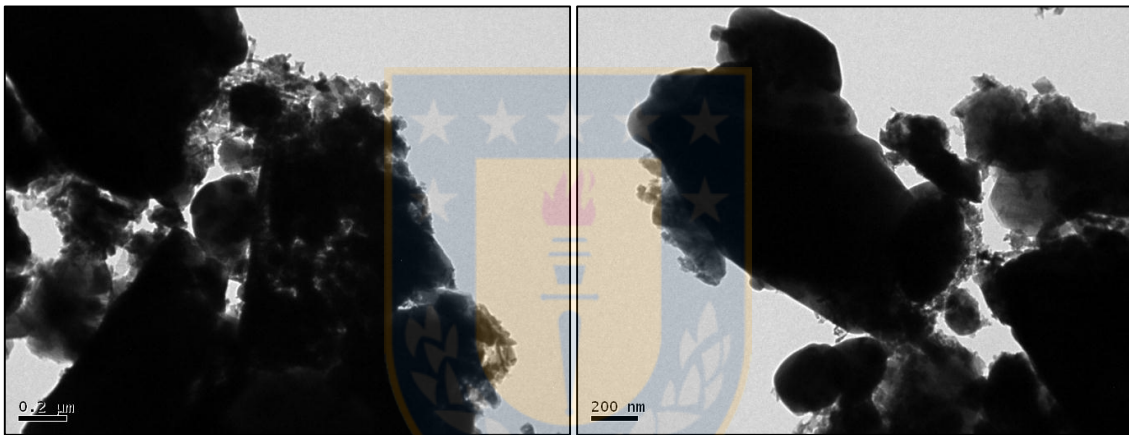


Figura n°14: Micrografías representativas de escoria reducida, mediante TEM.

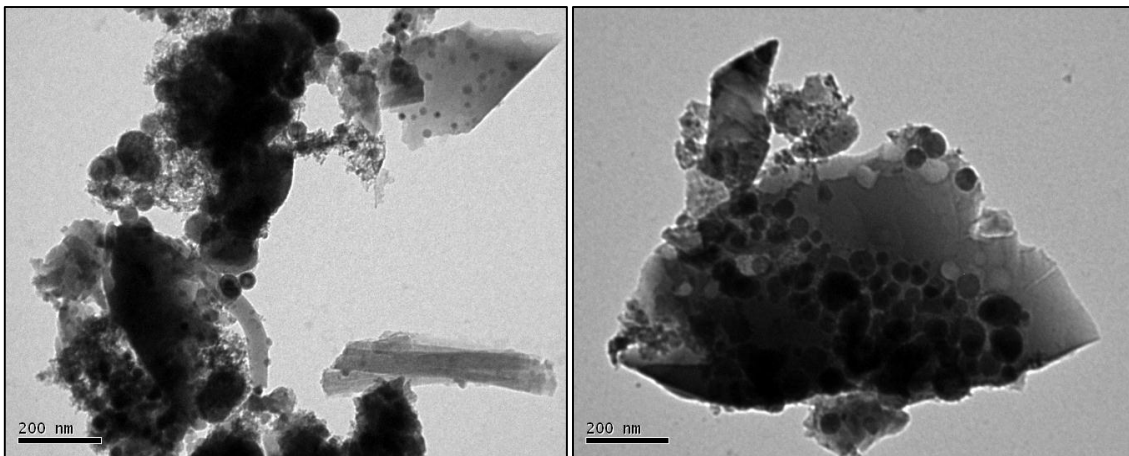


Figura n°15: Micrografías representativas de escoria usada, mediante TEM.

En la Fig. n°16 se presenta la distribución del tamaño de partículas para la escoria fresca y usada, excluyendo cuarzo.

En la escoria fresca, la mezcla cuantificada contiene un % de fases de Fe y en menor cantidad contiene fases de Al, Ca y otros (detalles en sección 5.1.6). Lo no cuantificado corresponde a cuarzo. De esta figura se observa que el rango de tamaño de partículas varía entre 10 y 90 nm, el 74% del número de partículas mide 30 y 60 nm y que el tamaño promedio de partículas es de 47,1 nm. En la escoria usada, el rango de tamaño de partículas varía entre 10 y 100 nm, el 51% del número de partículas mide 30 y 60 nm y el tamaño promedio de partículas es de 48,0 nm. En ambas, se midió el tamaño de 100 partículas. Comparando ambas distribuciones, se observa un aumento prácticamente despreciable del tamaño promedio de partículas (1,9%) como consecuencia del proceso de reducción y posterior uso en metanación. Considerando este valor y aquellos calculados mediante XRD, se concluye que la exposición de la escoria a la reacción de metanación no afecta significativamente el tamaño promedio de las partículas de Fe metálico, y por lo tanto, tampoco a la dispersión de la fase activa.

No fue posible cuantificar partículas en las micrografías obtenidas de la escoria reducida, debido a la falta de contraste entre las partículas de Fe y aquellas de cuarzo.

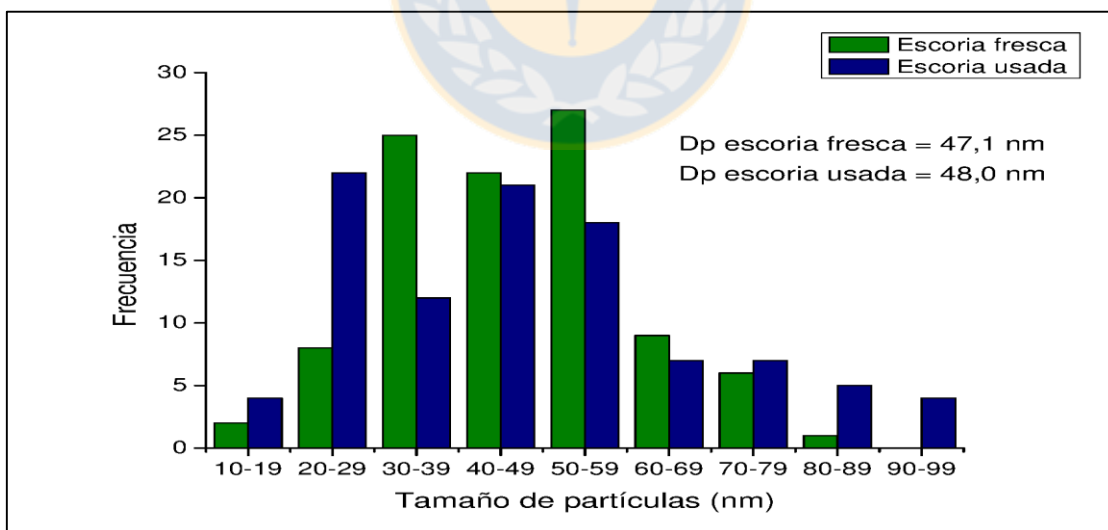


Figura n°16: Distribución de tamaño de partículas en escoria fresca y usada.

En la Tabla n°5 se concluye que XRD y TEM entregan valores similares de tamaño promedio de Fe metálico y dispersión, D, para la escoria usada. Se reportará como valor definitivo de dispersión aquel calculado mediante XRD, debido a que en TEM la

presencia de otros metales pudo haber afectado la estimación del tamaño promedio de partículas de Fe metálico.

Tabla n°5: Tamaño promedio de partículas de Fe, dispersión y moles de Fe activos mediante XRD y TEM en escoria usada.

Técnica	$d_p Fe^0$(nm)	Dispersión (%)	Moles Fe activo($\mu\text{mol Fe/g. esc.}$)
<i>XRD</i>	52,6	2,2	144
<i>TEM</i>	48,1	2,4	158

5.1.5 Microscopía Electrónica de Barrido.

Se realizaron ensayos SEM en la escoria fresca (Fig. n°17), reducida (Fig. n°18) y usada en metanación (Fig. n°19). En los 3 estados de la escoria se destacan principalmente agregados de gran tamaño (superior a 2 μm), los que soportan o están rodeados de flóculos y partículas de menor tamaño. Ambos grupos tienen una heterogénea distribución de tamaño de partículas. Estas observaciones y órdenes de tamaño son concordantes con lo observado en ensayos TEM.

Al comparar las micrografías de las tres escorias, no se observan cambios significativos en el orden de tamaños de agregados ni en su morfología; es decir que la escoria no cambia físicamente de forma apreciable bajo las condiciones de reducción ni de metanación usadas, lo cual se atribuye a la presencia de sílice, la que inhibiría la sinterización y produciría estabilidad en el catalizador, según ha sido propuesto en la literatura [26]. Por otro lado, la presencia de flóculos en la escoria usada no se puede atribuir a la formación de depósitos de carbono, debido a que se observa una cantidad relativa de éstos del mismo orden en la escoria fresca (y reducida), en la cual no se incluyen elementos carbonosos en su proceso metalúrgico de formación [10]. Además, no se espera depositación de carbono bajo las condiciones de metanación utilizadas, como se ha discutido previamente.

Las partículas de escoria presentan una superficie lisa debido a que han sido expuestas a altas temperaturas (cerca de 1250°C), por lo que poseen baja porosidad y área superficial. Al poseer baja área superficial ($\approx 1 \text{ m}^2/\text{g}$ según reportado por Guzmán [11]),

la fracción del número total de átomos de hierro expuesto (dispersión) es baja, lo que explica la baja dispersión calculada (2,2%).

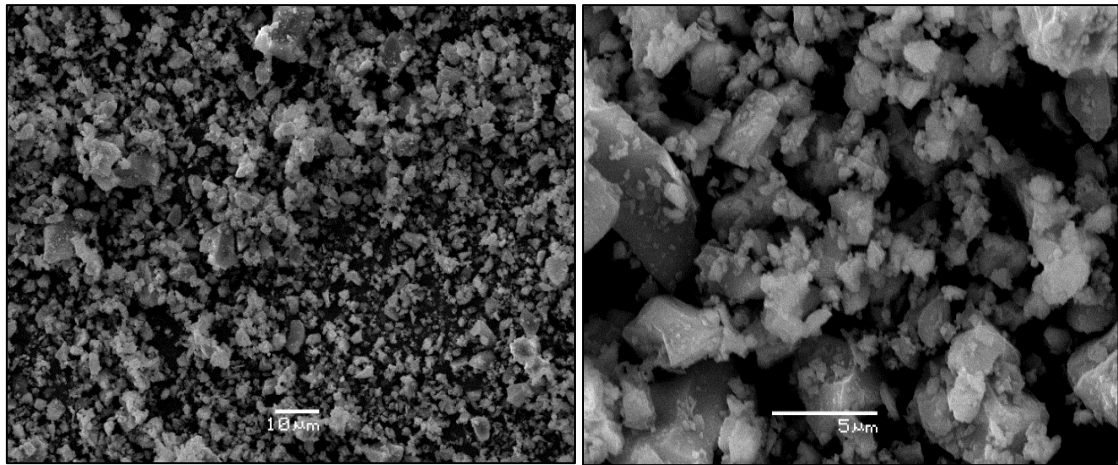


Figura n°17: Micrografías representativas de escoria fresca, mediante SEM.

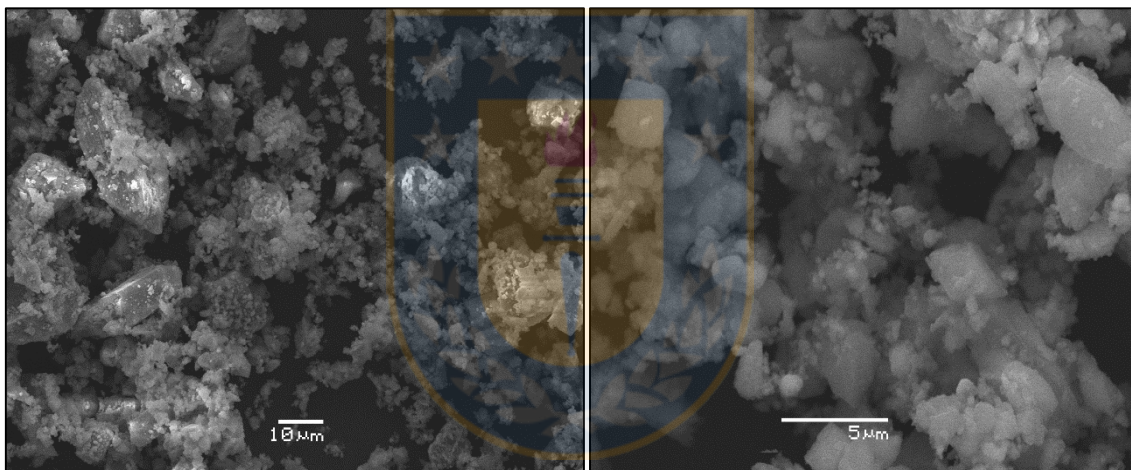


Figura n°18: Micrografías representativas de escoria reducida, mediante SEM.

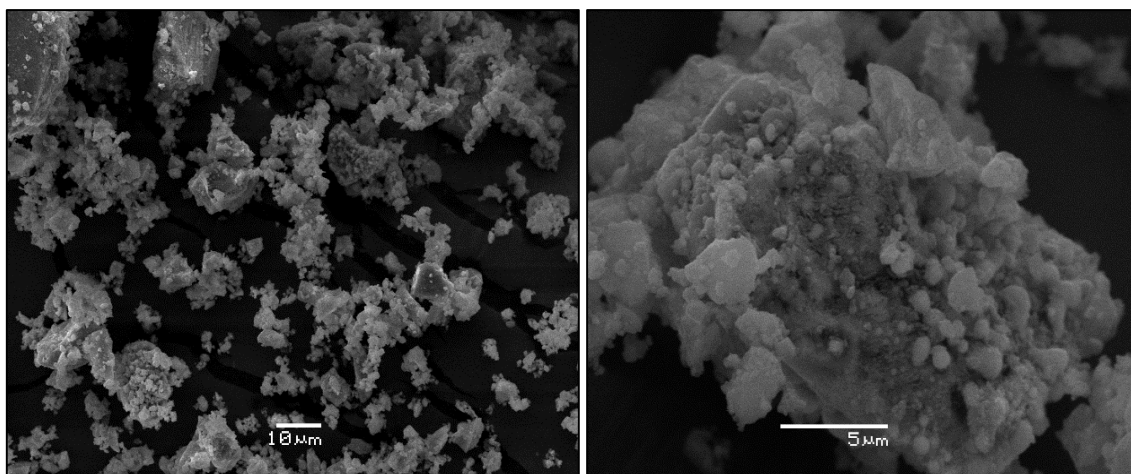


Figura n°19: Micrografías representativas de escoria usada, mediante SEM.

5.1.6 Determinación cuantitativa de fases de Fe en escorias.

De acuerdo al análisis FRX, la escoria contiene 36,4% m/m de Fe total y 34,2% m/m de sílice total. Adicionalmente, mediante XRD se determinó que en la escoria fresca, las fases de Fe corresponden a fayalita ($2FeO \cdot SiO_2$) y magnetita (Fe_3O_4). A partir de esta información y mediante balances estequiométricos, se derivaron las siguientes relaciones entre las principales fases de la escoria fresca (Detalles en anexo E).

$$\% \text{Fayalita} = \left(\frac{\%Fe_t}{PM_{Fe}} - \frac{3 \cdot \%Fe_3O_4}{PM_{Fe_3O_4}} \right) \frac{PM_{fayalita}}{2} \quad (5.1)$$

$$\% \text{Cuarzo} = \%SiO_2 \text{ total} - \%Fayalita \frac{PM_{SiO_2}}{PM_{fayalita}} \quad (5.2)$$

$$\% \text{Otras fases} = 100\% - \%Fayalita - \%Fe_3O_4 - \%Cuarzo \quad (5.3)$$

El contenido de cuarzo corresponde a la diferencia entre el SiO_2 total y al SiO_2 contenido en fayalita. Las otras fases están constituidas por los otros metales cuantificados mediante FRX y AAS.

Se determinó, mediante mediciones en la balanza Satmagan, que el porcentaje de magnetita en la escoria fresca es de 17,4%. Por lo tanto, a partir de las ecuaciones (5.1), (5.2) y (5.3) se determinó la composición de las principales fases de la escoria fresca. Estos valores, en base a 100 g de escoria fresca, se presentan en la Tabla n°6. Más detalles de cálculo se presentan en anexo E.

Tabla n°6: Distribución másica de principales fases en escoria fresca.

<i>Medida</i>	<i>Fe₃O₄</i>	<i>Fayalita</i>	<i>Fe⁰</i>	<i>Cuarzo</i>	<i>Otros</i>	<i>Total</i>
<i>Masa (g)</i>	17,4	43,4	–	21,4	17,8	100,0

Con el propósito de comprobar los porcentajes de Fe_3O_4 y *Fayalita* en la escoria fresca, se realizó un ensayo termogravimétrico a condiciones de oxidación completa. Este pretratamiento se realizó hasta 1000°C en aire, ya que se sabe que a esta temperatura los óxidos de Fe en este tipo de escoria se oxidan completamente a hematita (Fe_2O_3) [10, 11]. Se utilizó una velocidad de calentamiento de 5°C/min y un flujo de 40 mL/min. Esta curva contiene implícitamente los cambios de masa bajo una atmósfera

inerte (N_2), que se deben a parámetros no asociados al proceso físico-químico de reducción. Los resultados se presentan en la Fig. n°20. El principal resultado de esta figura es que el aumento neto de masa debido a la oxidación de los óxidos de hierro es de 4,27%. Este aumento se debe principalmente al proceso de oxidación $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$ para magnetita y $FeO \rightarrow Fe_2O_3$ para el FeO contenido en fayalita, los que producen un aumento del contenido neto de oxígeno en la escoria.

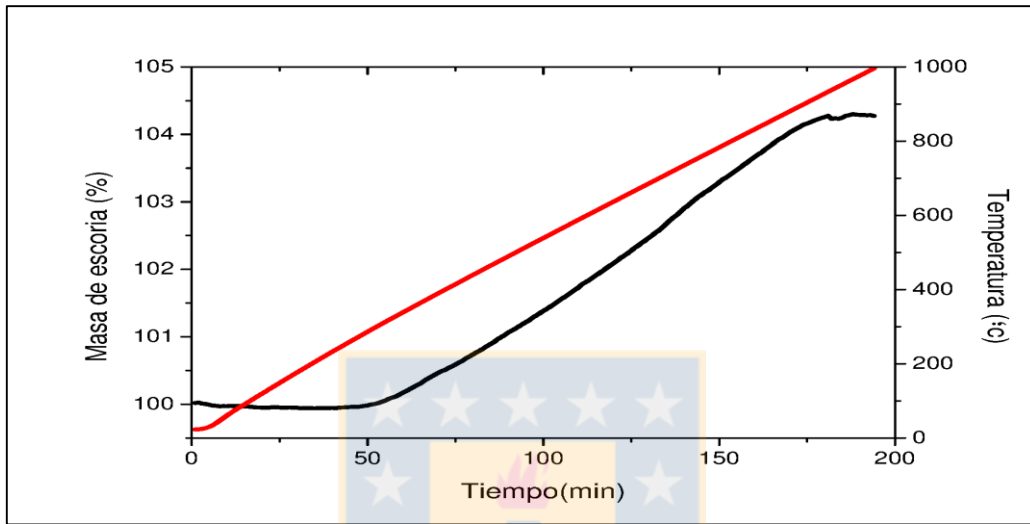


Figura n°20: Ensayo termogravimétrico para pretratamiento de oxidación. Perfil de temperatura (—), porcentaje de masa de escoria (—).

Mediante balance estequiométricos se derivó la ecuación (5.4) que predice el aumento de masa de la escoria fresca si se oxidaran completa y exclusivamente los óxidos de Fe a Fe_2O_3 (ver anexo E):

$$\frac{\Delta m_o}{m} = \%Fe_3O_4 \left(\frac{3 PM_{Fe_2O_3}}{2 PM_{Fe_3O_4}} - 1 \right) + \%Fayalita \frac{2 PM_{FeO}}{PM_{Fayalita}} \left(\frac{PM_{Fe_2O_3}}{2 PM_{FeO}} - 1 \right) \quad (5.4)$$

Con los porcentajes de Fe_3O_4 (17,4% m/m) y *Fayalita* (43,4% m/m), y los pesos moleculares correspondientes, se calculó que la oxidación total implica un $4,07 \pm 0,17$ % de aumento de masa de la escoria, lo que prácticamente coincide con el porcentaje de oxidación completa experimental (4,27%), por lo que se aceptan finalmente los porcentajes de Fe_3O_4 y *Fayalita*, y se comprueba que las suposiciones y metodología asociadas en predecir los cambios de masa de esta escoria debido a los procesos de oxidación (y reducción) a partir de balances estequiométricos, constituyen una muy buena aproximación.

Por otro lado, se realizó un ensayo termogravimétrico con el fin de determinar el grado de reducción alcanzado en la escoria bajo las condiciones de pretratamiento y comparar con los resultados TPR. En la Fig. n°21 se presenta la pérdida de masa de la escoria al exponerla a las condiciones de reducción en H₂ puro (10°C/min hasta 800°C - 2h). Estas pérdidas de masa se deben principalmente a la reducción de los óxidos de Fe. A medida que se avanza en el proceso de reducción $Fe_3O_4 \rightarrow Fe^0$ para magnetita, y $FeO \rightarrow Fe^0$ para FeO contenido en fayalita, existe formación y pérdidas de moléculas de H₂O al ambiente. Esta curva también considera implícitamente los cambios de masa bajo una atmósfera inerte (N₂). Se observa que los óxidos de Fe se reducen a partir de 420°C aproximadamente, lo que está de acuerdo a lo observado en los ensayos TPR presentados anteriormente. El principal resultado de esta figura es que se produce un 10,1% de pérdida neta de masa de escoria a las condiciones de pretratamiento.

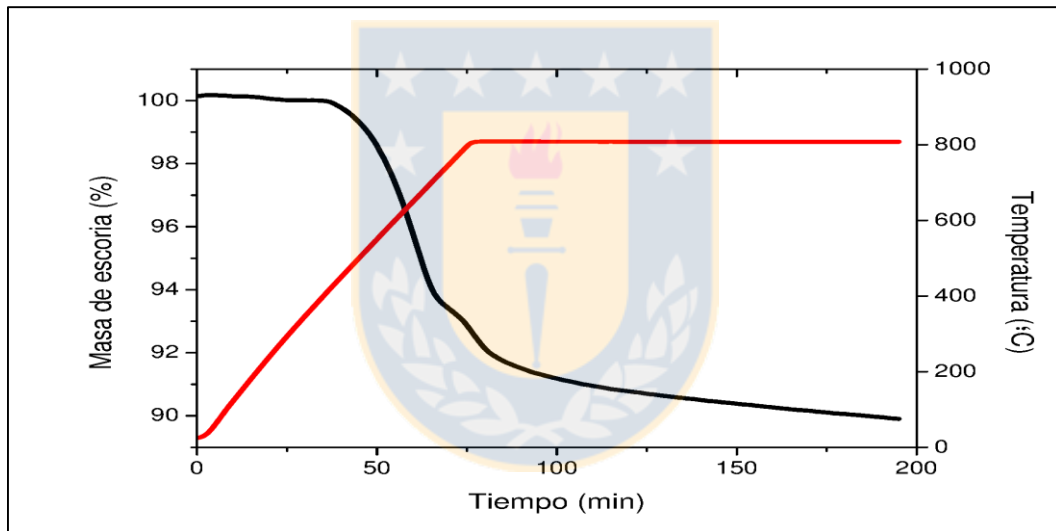


Figura n°21: Ensayo termogravimétrico para pretratamiento de reducción. Perfil de temperatura (—), porcentaje de masa de escoria (—).

Mediante balances estequiométricos de masa se derivó la ecuación (5.5) que predice la pérdida de masa de la escoria fresca si se redujeran completa y exclusivamente los óxidos de Fe a Fe metálico (ver anexo E).

$$\frac{\Delta m_r}{m} = \%Fe_3O_4 \left(1 - \frac{3PM_{Fe}}{PM_{Fe_3O_4}} \right) + \%Fayalita \frac{2PM_{FeO}}{PM_{Fayalita}} \left(1 - \frac{PM_{Fe}}{PM_{FeO}} \right) \quad (5.5)$$

Reemplazando los porcentajes de Fe_3O_4 (17,4% m/m) y $Fayalita$ (43,4% m/m), y los pesos moleculares correspondientes en la ecuación (5.5), se calculó teóricamente que una reducción total implica un 11,6% de pérdida de masa de la escoria. La diferencia

con respecto al valor experimental (10,1%) se atribuye a que no se redujeron completamente los óxidos de Fe (en particular el FeO contenido en fayalita), tal como se reportó en los análisis XRD de la escoria reducida en que se detectó tanto Fe metálico como fayalita. En la Fig. n°22 se presenta el perfil de grado de reducción, definido según la ecuación (5.6) [54].

$$\psi = \frac{\% \text{ pérdida masa por reducción experimental}}{\% \text{ pérdida masa por reducción total teórica}} \quad (5.6)$$

De esta figura se observa que el grado de reducción alcanzado por el pretratamiento es de un 87,0%. En la zona dinámica (con rampa de temperatura) se produce el 62,7% de reducción y en la zona isotérmica a 800°C el 24,3% restante. En la primera hora de reducción isotérmica se produce el 18,8% y en la segunda el 5,5%.

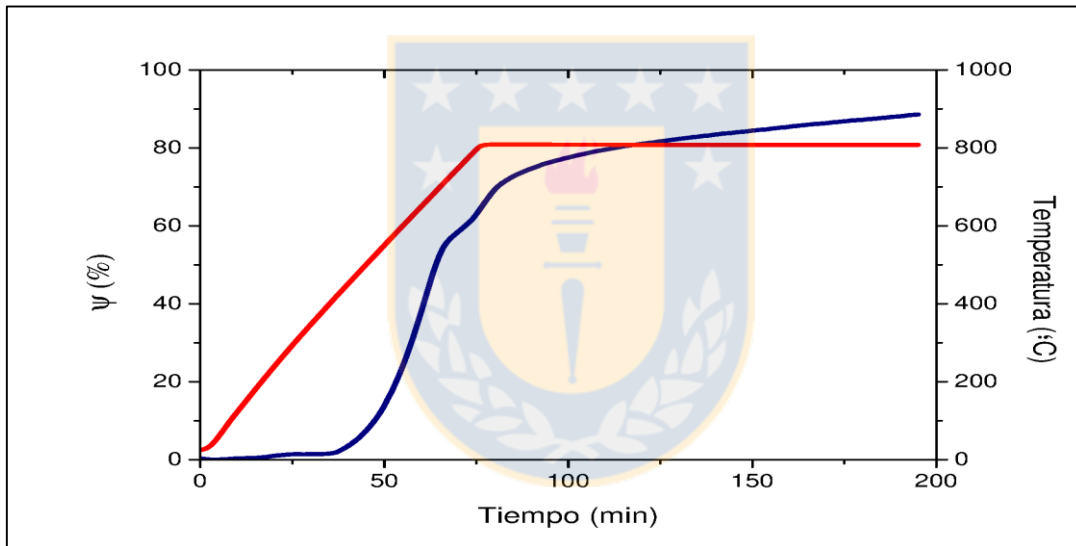


Figura n°22: Perfil de reducción en pretratamiento. Perfil de temperatura (—), grado de reducción ψ (—).

Por otro lado, en la segunda hora de reducción isotérmica se puede encontrar una relación lineal entre el grado de reducción ψ y el tiempo de reducción isotérmico $t_{isoterm}$, con un ajuste de 99,8%, la cual corresponde a la ecuación (5.7):

$$\psi = 0,0941t_{isoterm} + 75,9 \quad t_{isoterm} \geq 60 \text{ min} \quad (5.7)$$

Por lo que si se realiza la extrapolación, se deduce que se requeriría 4,3 h isotérmicas a 800°C (o un total de 5,6 h) para lograr la completa reducción de los óxidos de Fe. Esta es una estimación optimista del tiempo de reducción requerido para alcanzar la

reducción completa del Fe presente, por cuanto no considera las limitaciones difusionales que podrían afectar negativamente la velocidad de reducción.

Es posible considerar una relación lineal entre la masa de Fe metálico y el grado de reducción (ecuación (5.8)). Ello pues, se postula que, tanto el Fe_3O_4 como FeO contenido en fayalita se transforman directa y gradualmente a Fe metálico desde su inicio de reducción, y ya que el grado de reducción es directamente proporcional a la pérdida de masa (ecuación (5.6)). Esta afirmación se basa en que sólo se observó un pico de reducción en ensayo TPR en escoria fresca (Fig. n°10), que se atribuye a la reducción completa $Fe_3O_4 \rightarrow Fe^0$, discutido previamente, y a que en literatura se ha reportado que el FeO (contenido en fayalita) puede ser reducido directamente a Fe metálico [24, 55].

$$m_{Fe^0} = \psi \cdot m_{Fe\ total} \quad (5.8)$$

Luego, a partir de esta relación, la masa de Fe metálico en la escoria reducida se calculó como 31,6 g, en base a 100 g de escoria fresca. En la Tabla n°7 se observa que el Fe metálico es uno de los principales contribuyentes másicos en la escoria reducida (detalles de cálculo se presentan en anexo E), y al ser considerado la fase activa, permitiría predecir el comportamiento catalítico de la escoria reducida en la metanación de CO.

Tabla n°7: Distribución másica de principales fases en escoria reducida.

<i>Fase</i>	<i>Fe₃O₄</i>	<i>Fayalita</i>	<i>Fe⁰</i>	<i>Cuarzo</i>	<i>Otros</i>	<i>Total</i>
<i>Masa (g)</i>	–	8,8	31,6	31,7	17,8	89,9

En la Tabla n°8 se presenta un resumen comparativo de las concentraciones de las fases presentadas anteriormente, contenidas en la escoria fresca, reducida a las condiciones de pretratamiento y en una reducida completamente (hipotéticamente). Los resultados de esta tabla son concordantes con las discusiones previas de ensayos XRD. Se cuantificó que la concentración neta de fayalita disminuyó en un 77,4% y la de cuarzo aumentó en un 64,5% en el proceso de reducción, lo que está de acuerdo con las discusiones de análisis XRD. Parte de estos cambios de concentración consideran la pérdida de masa de escoria debido a la reducción, que consiste en un 11,2% para la escoria reducida en

las condiciones de pretratamiento, y un 12,9% si la escoria se redujera completamente. Estos cambios de concentración se calcularon en base a la masa total de cualquier metal (constante) y a las pérdidas de masa total asociadas al proceso de reducción.

Tabla n°8: Distribución porcentual másica de fases en escoria fresca, reducida, y completamente reducida.

Fase	Fe₃O₄	Fayalita	Fe⁰	Cuarzo	Otros	Total
Esc. Fresca	17,4	43,4	–	21,4	17,8	100
Esc. Red.	–	9,8	35,2	35,2	19,8	100
Esc. 100% Red.	–	–	41,2	38,7	20,1	100

5.1.7 Otras caracterizaciones físicas.

Se calculó la porosidad y la densidad del lecho de escoria fresca, ya que son parámetros útiles para calcular los números de Mears y Weisz-Prater, según la metodología presentada en la sección 4.1.9. Estos parámetros se presentan en la Tabla n°9

Tabla n°9: Valores de porosidad, densidad de lecho y de partículas de escoria fresca.

Parámetro	Porosid., ε (adim.)	Dens. Lecho, ρ_L (g/mL)	Dens. Part., ρ_p (g/mL)
	0,36 ± 0,03	1,21 ± 0,03	1,91 ± 0,06

Por otro lado, en la Tabla n°10 se presenta la distribución másica de los tamaños de pellets de la escoria fresca, calculada según la metodología presentada en 4.1.9. Se observa una heterogeneidad en los tamaños de partículas, por lo que previo a los ensayos cinéticos se determinará si dichos tamaños influyen en la actividad catalítica (a través de estudios teóricos y experimentales de limitaciones difusionales internas).

Tabla n°10: Distribución de tamaños nominales de pellets de escoria fresca.

Rango (μm)	< 53	[53 – 104[[104 – 140[[140 – 250[[250 – 380[≥ 380
% m/m	0	5,4	8,6	40,3	25,5	20,2

5.2 Ensayos de Reacción de Metanación de CO.

5.2.1 Condiciones para la Obtención de un Régimen Cinético.

En la presente sección se presentan los resultados de los ensayos de actividad catalítica de la escoria seleccionada, en la reacción de metanación de CO. Se estudian además algunos aspectos relacionados con la cinética de esta reacción. Para ello, es preciso determinar condiciones de reacción que garanticen la existencia de un régimen cinético y como consecuencia, la obtención de parámetros de velocidad intrínseca de reacción. En las secciones que siguen se determinaron estas condiciones, tanto experimentalmente como también mediante la aplicación de criterios conocidos (ver sección 1.6).

5.2.1.1 Limitaciones Difusionales Internas

Para evaluar el transporte intra-partícula (LDI), se varió el tamaño promedio de pellets de escoria, manteniendo constante el resto de las condiciones de reacción ($T = 300\text{ C}$, $GHSV = 2,5\text{ mL}/\text{min} \cdot \text{mg}$, $F_t = 250\text{ mL}/\text{min}$, $m = 100\text{ mg}$, sin dilución), y se compararon las conversiones obtenidas. En la Fig. n°23, se presentan los resultados de este test. Se observa que la conversión no varía significativamente con el tamaño promedio de pellets, en el rango estudiado, por lo que no existirían limitaciones difusionales internas (entre la superficie externa del pellet y la superficie interna de los poros).

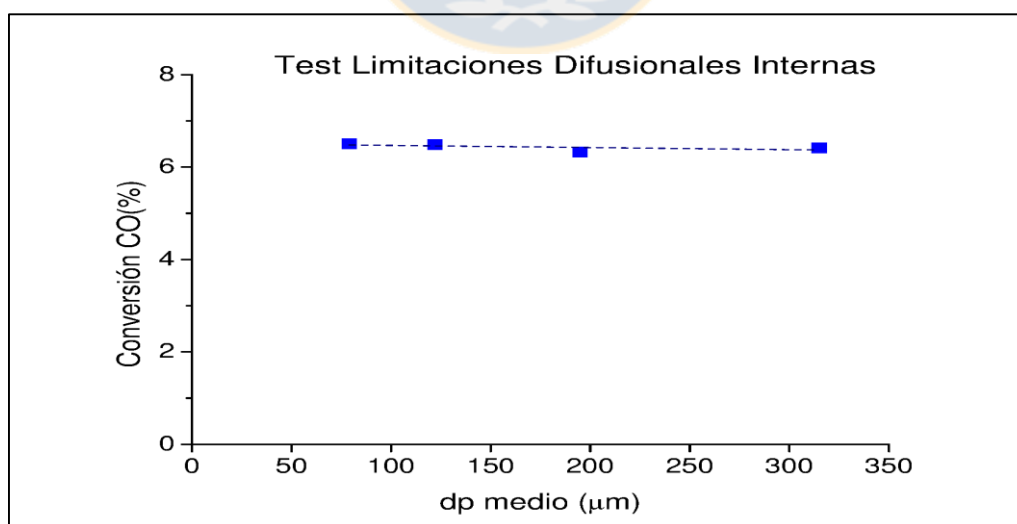


Figura n°23: Test experimental de LDI. $T = 300\text{ C}$, $GHSV = 2,5\text{ mL}/\text{min} \cdot \text{mg}$, $F_t = 250\text{ mL}/\text{min}$, $m = 100\text{ mg}$, sin dilución.

Para comprobar teóricamente la ausencia de estas limitaciones, se calcularon los números de Weisz-Prater (W-P), que se presentan en la Fig. n°24. En esta figura, en que

se presenta una relación $N_{w-p} \propto \bar{d}_p^2$, se observa que para todo el rango de tamaños estudiado, los números de W-P no superan el valor límite conservador de 0,3, por lo que se confirma que la conversión no depende del tamaño de pellets. Por lo tanto, se escogió todo el rango de tamaños estudiado $[53\mu m - 380\mu m]$ en los posteriores ensayos, lo que corresponde al 80% másico de una muestra de escoria fresca. El resto corresponde a pellets con tamaño superior a los 380 μm . Detalles de cálculo asociados a los números W-P se presentan en anexo F.

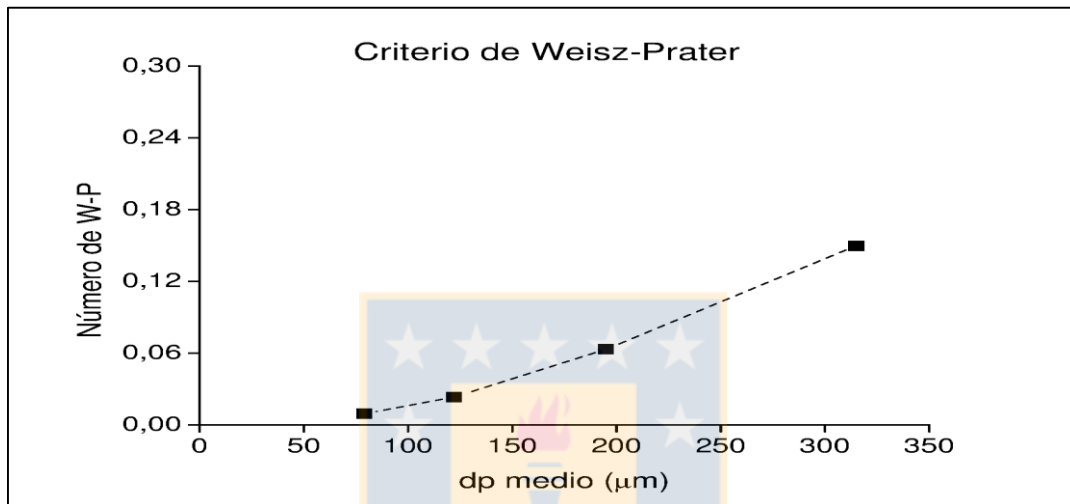


Figura n°24: Número de Weisz-Prater en función del tamaño de pellets para LDI. $T = 300\text{ C}$, $GHSV = 2,5\text{ mL/min} \cdot \text{mg}$, $F_t = 250\text{ mL/min}$, $m = 100\text{ mg}$, sin dilución.

5.2.1.2 Limitaciones Difusionales Externas.

Para evaluar el transporte extra-partícula (LDE), se varió el flujo total de gas, manteniendo constante el resto de las condiciones de reacción ($T = 300^\circ\text{C}$, $GHSV = 2,5\text{ mL/min} \cdot \text{mg}$, d_p en $[53\mu m - 380\mu m]$, sin dilución), y se compararon las conversiones obtenidas. Los resultados se presentan en la Fig. n°25. De esta figura se observa que la conversión no varía significativamente con el flujo total del gas a un mismo tiempo de residencia ($1/GHSV$), por lo que la presencia de efectos difusionales externos (entre la superficie externa del pellet y el seno del gas) puede ser descartada (en las condiciones ensayadas).

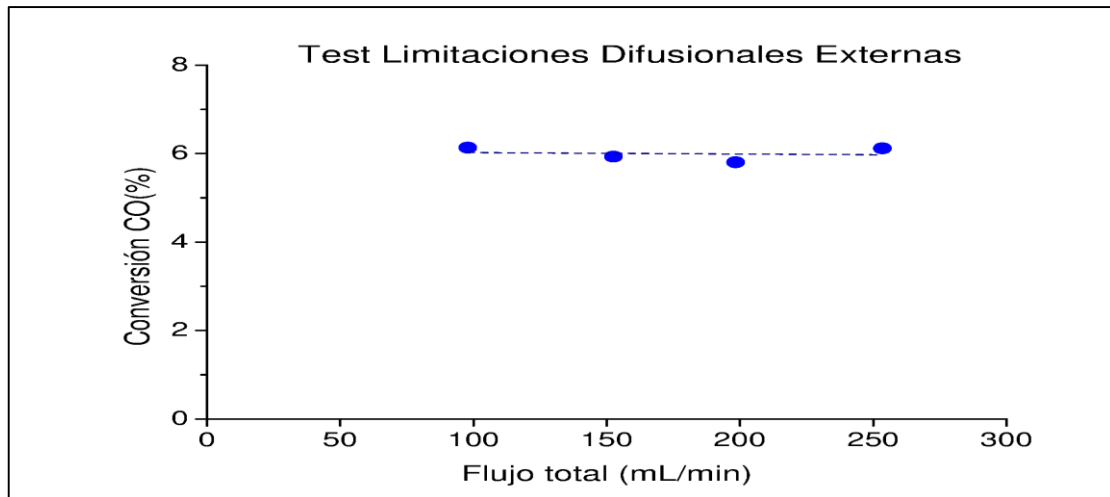


Figura nº25: Test experimental de LDE. $T = 300^{\circ}\text{C}$, $GHSV = 2,5 \text{ mL/min} \cdot \text{mg}$, d_p en $[53\mu\text{m} - 380\mu\text{m}]$, sin dilución.

Se comprobó teóricamente la ausencia de estas limitaciones a partir de los números de Mears (Fig. nº26). En este gráfico, en que se presenta una relación $N_m \propto 1/F_t^{1/2}$, se observa que, para todo el rango de flujos, estos números no superan el valor límite conservador de 0,15, por lo que se confirma que la conversión no depende del flujo total de reactivos a un tiempo de residencia fijo. Se escogió un flujo de 150 mL/min (y según GHSV fijado, una masa de escoria de 60 mg), debido a que es el menor flujo que permitiría, en los ensayos cinéticos, variar la presión parcial de los reactivos, sin superar las capacidades de los controladores de flujo. Detalles de cálculos asociados a los números de Mears se presentan en anexo F.

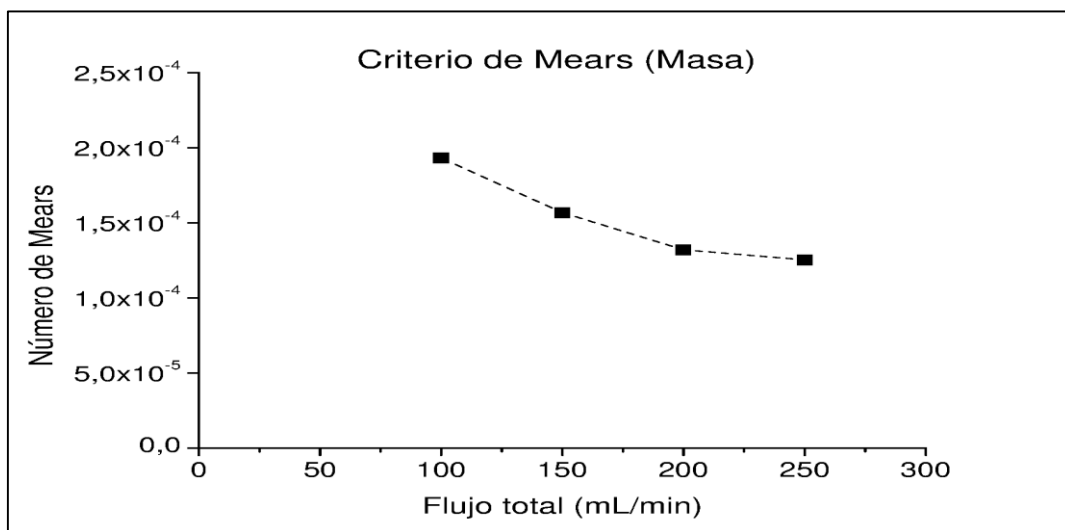


Figura nº26: Número de Mears en función del Flujo total de gas para LDE. $T = 300^{\circ}\text{C}$, $GHSV = 2,5 \text{ mL/min} \cdot \text{mg}$, d_p en $[53\mu\text{m} - 380\mu\text{m}]$, sin dilución.

De la aplicación de los dos tests experimentales y según los números de Weisz - Prater y de Mears se comprueba la existencia de régimen cinético en las condiciones de reacción seleccionadas ($T = 300^{\circ}\text{C}$, $GHSV = 2,5 \text{ mL}/(\text{min} \cdot \text{mg})$, d_p en $[53\mu\text{m} - 380\mu\text{m}]$, sin dilución) y por tanto, las velocidades de reacción (medidas a través de las concentraciones en el seno del gas) corresponden a las velocidades de reacción que se producen en los sitios activos catalíticos.

5.2.1.3 Limitaciones de Transferencia de Calor.

Para determinar la existencia o no de limitaciones de transferencia de calor (LQ), se varió el grado de dilución del lecho (masa escoria/masa total) mediante la adición de inerte (sílice), manteniendo constante las demás condiciones de operación ($T = 300^{\circ}\text{C}$, $GHSV = 2,5 \text{ mL}/\text{min} \cdot \text{mg}$, $F_t = 150 \text{ mL}/\text{min}$, $m = 60 \text{ mg}$, \bar{d}_p en $[53\mu\text{m} - 380\mu\text{m}]$). En la Fig. n°27 se presentan los valores de conversión obtenidas. No se aprecia un efecto del grado de dilución del lecho catalítico sobre la conversión de CO en la metanación. Ello indica que no existen problemas de evacuación de calor y por lo tanto la temperatura que se mide (en el horno) corresponderá a la temperatura de reacción.

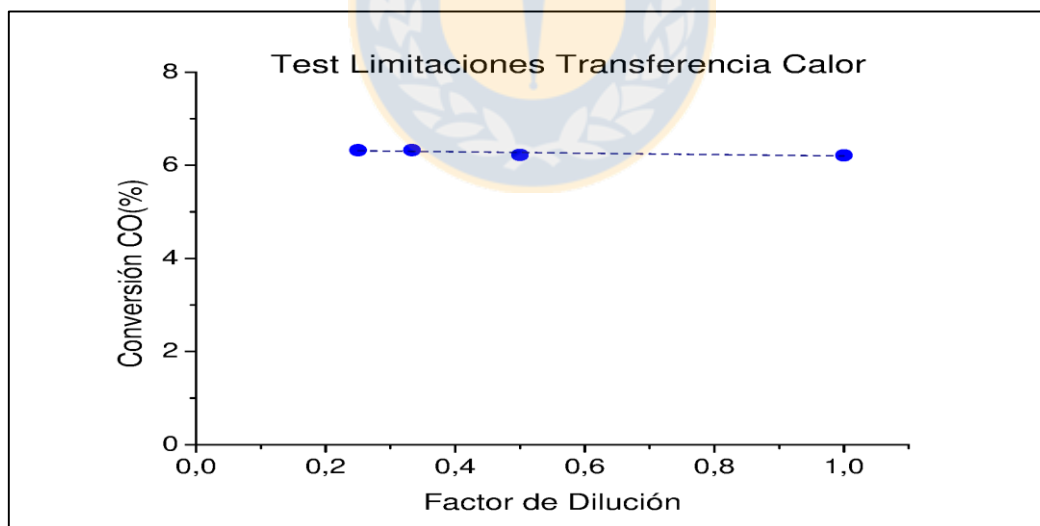


Figura n°27: Test experimental de LQ. $T = 300^{\circ}\text{C}$, $GHSV = 2,5 \text{ mL}/\text{min} \cdot \text{mg}$, $F_t = 150 \text{ mL}/\text{min}$, $m = 60 \text{ mg}$, \bar{d}_p en $[53\mu\text{m} - 380\mu\text{m}]$.

Se comprobó teóricamente la ausencia de estas limitaciones a partir de los números de Mears (Fig. n°28). En este gráfico, en que se presenta una relación $N_m \propto \text{Dilución}$, se observa que para todos los factores de dilución, estos números no superan el valor de

0,15, lo que confirma la ausencia de limitaciones térmicas en las condiciones seleccionadas. Para los ensayos cinéticos se escogió no diluir. Detalles de cálculo de números de Mears se presentan en anexo F.

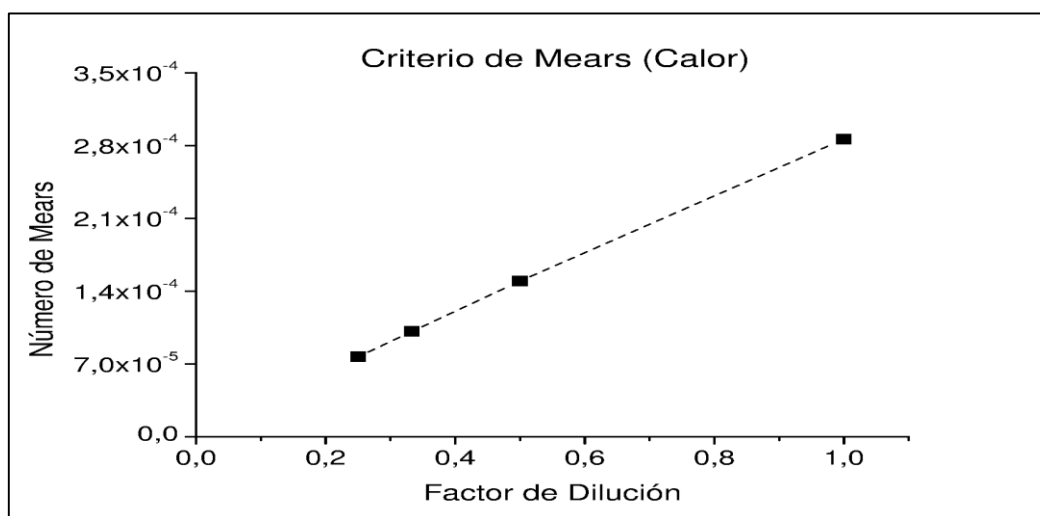


Figura n°28: Número de Mears en función del Factor de dilución para LQ. $T = 300^{\circ}\text{C}$, $GHSV = 2,5 \text{ mL}/\text{min} \cdot \text{mg}$, $F_t = 150 \text{ mL}/\text{min}$, $m = 60 \text{ mg}$, \bar{d}_p en $[53\mu\text{m} - 380\mu\text{m}]$.

Un estudio de metanación previo [5] demostró ausencia de limitaciones de transferencia de masa y calor, incluso para velocidades de reacción mayores que las obtenidas en esta investigación, debido a que esta reacción se desarrolla a baja temperatura (deducible con los criterios teóricos planteados). Además, a conversiones bajas ($X \approx 5\%$), se esperaba que no existiesen limitaciones de transferencia de calor y masa [7].

5.2.2 Modelación y Mecanismo Cinético.

Se midieron las velocidades de consumo de CO por sitio activo (TOF_{CO}) a tres temperaturas de reacción (250°C , 300°C y 350°C) en función de la presión parcial de CO ($0,6 \text{ kPa} - 1,1 \text{ kPa}$) y de H_2 ($18 \text{ kPa} - 40 \text{ kPa}$) a las condiciones determinadas en 5.2.1.

En la Fig. n°29 se presentan las TOF de consumo de CO en función de la presión parcial de H_2 para diferentes presiones parciales de CO, a 250°C . Se observa que, la TOF disminuye con la presión de H_2 , mientras que el efecto de la presión parcial de CO es muy leve y no presenta una tendencia clara por encontrarse las variaciones de TOF en rangos muy pequeños.

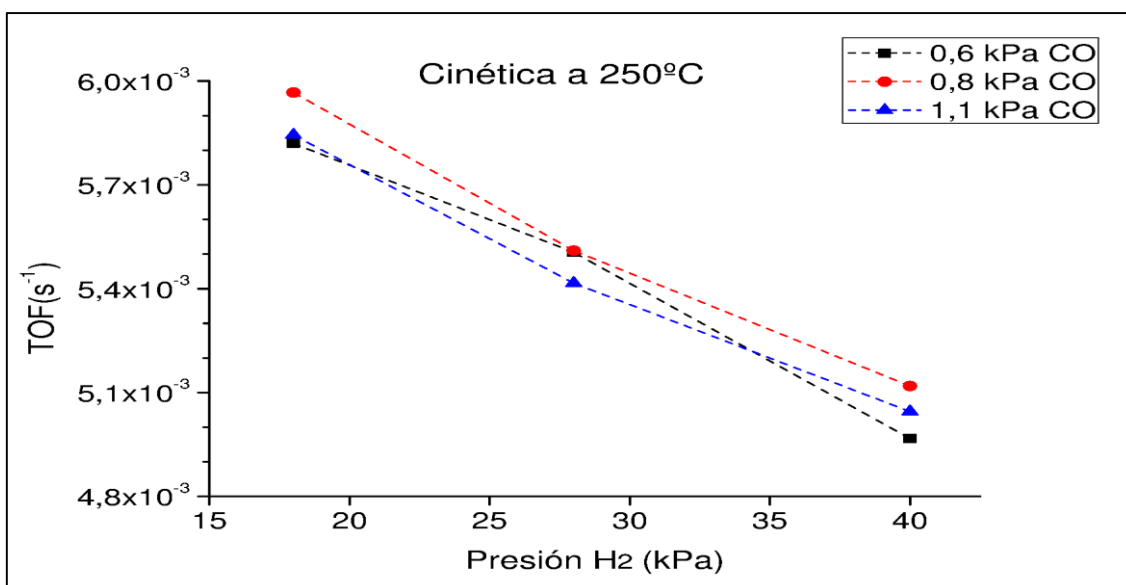
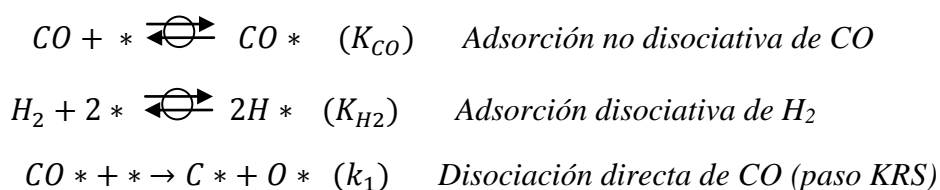


Figura n°29: Cinética de hidrogenación de CO a 250°C. Flujo total 150 mL/min, masa escoria 60 mg, sin dilución.

Se propuso y modeló un mecanismo en el que el paso cinéticamente relevante (KRS) corresponde a la disociación directa del CO adsorbido superficialmente (sin asistencia de H para romper el enlace C-O), debido a que se ha reportado que en la metanación en catalizadores de Fe, la disociación del enlace C-O ocurre preferentemente sin asistencia de hidrógeno [18, 36]; y ya que según lo observado en la Fig. n°29, la velocidad de hidrogenación no es proporcional a la presión de H₂, lo cual ocurriría si el paso KRS correspondiese a una adición de hidrogeno adsorbido (ver anexo A).

Las reacciones elementales que representarían las etapas involucradas en el mecanismo de metanación de CO se presentan a continuación:



En que el C* se hidrogena sucesivamente hasta formar el metano [18, 36].

K_{CO} es la constante de equilibrio del paso de adsorción de CO, K_{H_2} es la constante de equilibrio de adsorción de H₂ y k_1 es la constante del paso propuesto como cinéticamente relevante.

De acuerdo a la metodología de Langmuir Hinshelwood [42] y como se ha reportado en investigaciones similares [5, 40], las coberturas de CO , H_2 y espacios vacíos conforman la superficie catalítica (forman parte del balance de sitios). El modelo cinético derivado de este mecanismo se presenta en la ecuación (5.9). La deducción de este modelo se detalla en anexo G.

$$TOF_{CO} = \frac{k_1 K_{CO} P_{CO}}{(1 + K_{CO} P_{CO} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}})^2} \quad (5.9)$$

Se determinaron las constantes de adsorción y de reacción mediante regresión no lineal (procedimiento de modelación se presenta en anexo H) y se evaluó la bondad del modelo respecto a los valores experimentales (Fig. n°30). De este gráfico se observa una excelente correspondencia entre las TOF del modelo cinético y las TOF experimentales, por lo que se acepta preliminarmente dicho modelo y mecanismo a esta temperatura. Se determinó que a 250°C, la constante cinética del paso KRS, k_1 , correspondió a $0,035 \text{ s}^{-1}$; y las constantes de adsorción de CO , K_{CO} , y de H_2 , K_{H_2} , correspondieron a 2,20 y 0,013 respectivamente.

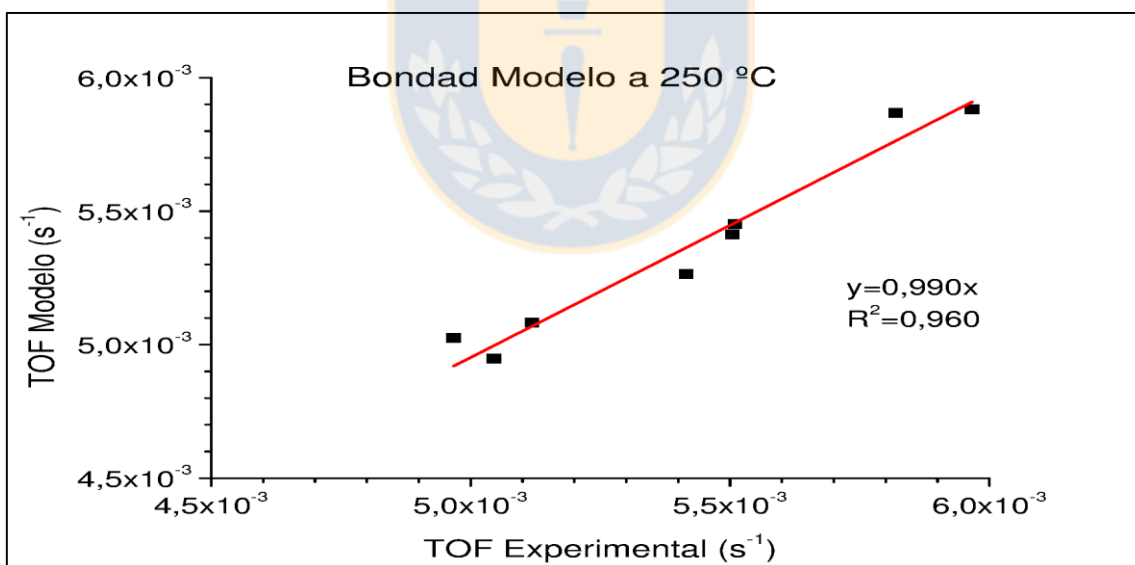


Figura n°30: Bondad de modelo cinético de hidrogenación de CO propuesto a 250°C.

En la Fig. n°31 se presentan las TOF de consumo de CO respecto a las presiones de CO e H_2 , medidas a 300°C, y en la Fig. n°32 a 350°C. De estas figuras se repite con claridad el efecto inhibitor de H_2 y una tendencia no definida de CO . Además, las velocidades de consumo de CO aumentan conforme aumenta la temperatura de reacción.

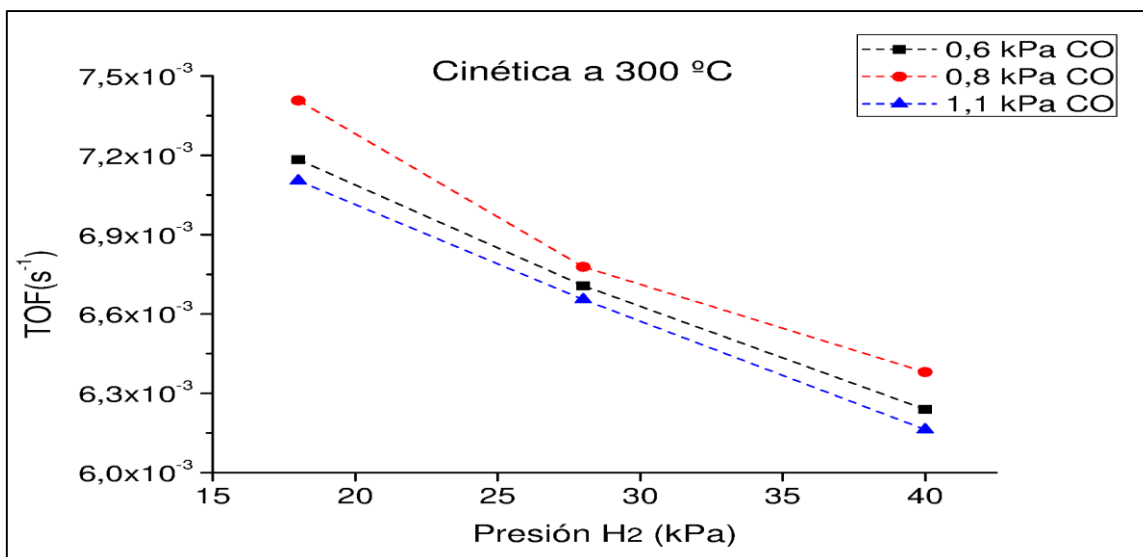


Figura n°31: Cinética de hidrogenación de CO a 300°C. Flujo total 150 mL/min, masa escoria 60 mg, sin dilución.

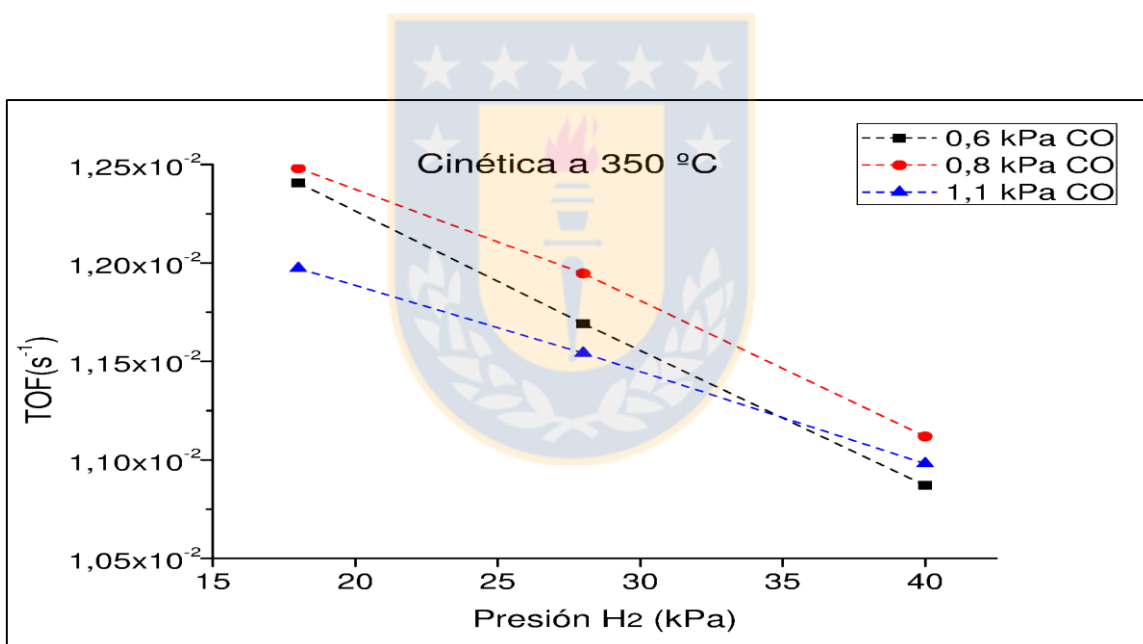


Figura n°32: Cinética de hidrogenación de CO a 350°C. Flujo total 150 mL/min, masa escoria 60 mg, sin dilución.

Se aplica entonces el mismo mecanismo y modelo cinético que el derivado a 250°C a estas otras dos temperaturas.

Se evaluó la bondad del modelo a 300°C y a 350°C, y a igual que a 250 °C, se observó una muy buena correspondencia entre las TOF calculadas del modelo cinético y las TOF experimentales ($y=1,015x$, $R^2=0,980$; e $y=1,015x$, $R^2=0,944$, respectivamente), por lo que se acepta preliminarmente este modelo y mecanismo a estas temperaturas.

Para validar un modelo cinético se debe evaluar el sentido físico de sus parámetros, como se discutió en la sección 1.5. En la Fig. n°33 se presentan las tendencias de Arrhenius para la constante cinética del paso KRS y de Van`t Hoff para las constantes de adsorción de CO e H_2 a cada temperatura de reacción. Se observa una linealidad para estos gráficos, por lo que se cumple el primer criterio para aceptar estos parámetros. Detalles del cálculo de estos parámetros se presentan en anexo I.

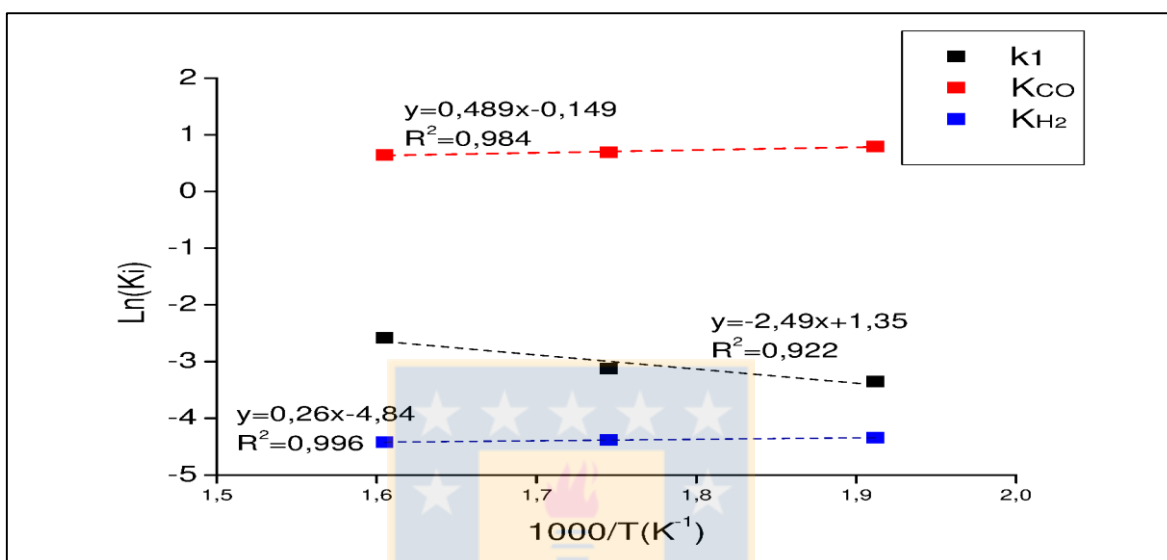


Figura n°33: Gráfico de Arrhenius y Van`t Hoff para constantes cinéticas y de adsorción respectivamente.

En la Tabla n°11 se presentan los cambios de entalpías y entropías para la adsorción de CO y H_2 , calculadas a partir de la Fig. n°33. Se observa que tanto la entalpía como la entropía disminuyen después de las etapas de adsorción, por lo que se cumple el segundo y tercer criterio, respectivamente, propuesto por Boudart para evaluar el significado físico de los parámetros del modelo cinético (ver sección 1.5). Así, se demuestra que las constantes del modelo cinético poseen significado físico; por lo tanto, dicho modelo y mecanismo propuesto de disociación directa constituyen una buena representación del mecanismo real de hidrogenación de CO .

Tabla n°11: Cambios de entalpías y entropías de adsorción de CO y H_2 .

	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol · K)
Adsorción CO	-4,06	-0,5
Adsorción H_2	-2,17	-40,4

La energía de activación del paso KRS resultó $E_a = 20,8 \text{ (kJ/mol)}$ (calculada a partir de la línea negra de figura 33; detalles en anexo I), valor menor al reportado de $52,4 \pm 12,0 \text{ (kJ/mol)}$ para la hidrogenación de CO utilizando un catalizador de Fe [35] a bajas razones H_2/CO (1 a 2) y altas presiones totales (1 a 12 bar) [35]. El bajo valor relativo de la energía de activación calculada está de acuerdo a lo señalado por Norskov [8], que establece que para los catalizadores de Fe en la metanación de CO, la energía de activación para disociar el enlace C-O es bastante menor que para otros metales del grupo VIII, como se presentó en la Fig. n°2.

La energía de activación aparente E_{ap} , que depende de la energía del paso KRS, E_a , de los calores de adsorción de CO e H_2 , ΔH_{CO} y ΔH_{H_2} respectivamente, y de las coberturas de CO y H_2 , θ_{CO} y θ_{H^*} respectivamente, se calcula según la ecuación (5.10) (ver deducción en anexo J):

$$E_{ap} = E_a + \Delta H_{CO}(1 - 2\theta_{CO^*}) - \Delta H_{H_2}\theta_{H^*} \quad (5.10)$$

Reemplazando los calores de adsorción y energía de activación calculados anteriormente, y las coberturas promedios de reactivos adsorbidos (50,2% para el CO^* y 18,5% para el H^* ; valores posteriormente detallados) en ecuación (5.10), se determinó un valor de 21,2 (kJ/mol) para la energía de activación aparente.

Se establecieron las relaciones entre las constantes cinéticas y de adsorción con la temperatura:

$$k_1 = 3,857 \exp(-2490/T) \quad (5.11)$$

$$K_{CO} = 0,8619 \exp(488,7/T) \quad (5.12)$$

$$K_{H_2} = 7,918 \cdot 10^{-3} \exp(260/T) \quad (5.13)$$

Reemplazando estas ecuaciones en el modelo cinético (ecuación (5.9)) se obtiene una ecuación que permite predecir la velocidad de hidrogenación de CO en función de las presiones parciales de los reactivos y la temperatura (ecuación (5.14)) en estricto régimen cinético. La TOF se mide en (1/s), la temperatura en K y presión en kPa.

$$TOF_{CO} = \frac{3,325 P_{CO} \cdot e^{-2001/T}}{\left[1 + 0,8619 P_{CO} \cdot e^{489/T} + 8,896 \cdot 10^{-2} \sqrt{P_{H_2}} \cdot e^{130/T}\right]^2} \quad (5.14)$$

Se observa una buena correspondencia entre los datos de TOF modelados y las TOF experimentales (Fig. nº34).

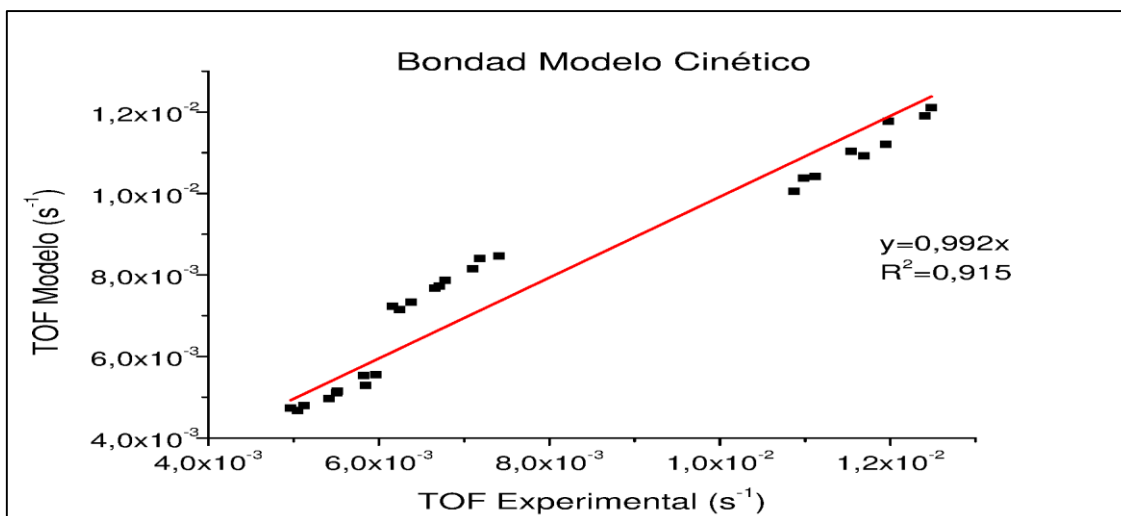


Figura nº34: Bondad de modelo cinético a distintas presiones parciales de reactivos y temperaturas.

El mecanismo de disociación directa es el más aceptado en cuanto a la formación de hidrocarburos a partir de H₂ y CO sobre catalizadores de Fe [19], y especialmente para la formación de metano [18, 36]. Como se mencionó en la sección 1.5, en estudios cinéticos de metanación sobre catalizadores de Fe, Govender [36], determinó dos especies de carbonos activas formadas a partir de CO disociado y Ziegler [18] propuso la formación de carbono adsorbido, los cuales se formaron a partir de la disociación directa de CO, lo que está de acuerdo con el mecanismo de este estudio. Este mecanismo de disociación directa también está de acuerdo con el estudio del comportamiento catalítico de catalizadores de Fe realizado por Sarkari [35]; sin embargo, se realizó a condiciones de FTS (bajas razones H₂/CO (1 a 2) y altas presiones totales (1 a 12 bar)) y el paso KRS elegido por este autor correspondió a la hidrogenación del carbono adsorbido.

El paso propuesto como etapa controlante (KRS) en esta investigación fue también propuesto por Ojeda e Iglesia [34, 39], dentro de su mecanismo combinado de disociación directa-asistida. Ellos además, afirmaron que la disociación asistida por H* es predominante a altas presiones de H₂ (presiones parciales sobre 2 bar).

Por otro lado, en la Fig. nº35 se presentan las coberturas de CO, H₂ y espacios vacíos, calculadas a partir de ecuaciones (5.15) a (5.17), en la superficie catalítica en función de

la temperatura a presiones de CO y H_2 intermedias (0,8 kPa y 28 kPa respectivamente). Se observa que la cobertura de CO es mucho mayor que la H_2 , lo cual está de acuerdo con lo reportado en otras investigaciones a estas temperaturas, en catalizadores de Fe [35, 37]. Esto se debe a que el CO se adsorbe más fuertemente a la superficie catalítica en estos catalizadores [37]. Además, la mayor cobertura de CO respecto a la de H_2 (y su adsorción más fuerte) implica valores absolutos más altos de calores de adsorción [56], lo que está de acuerdo con los valores calculados previamente (4,06 y 2,17 kJ/mol para el CO e H_2 respectivamente). Por otro lado, la cobertura de los espacios vacíos aumenta y la de CO disminuye levemente con la temperatura de reacción, lo que es consistente con la naturaleza exotérmica del fenómeno de adsorción.

$$\theta_{CO*} = \frac{K_{CO}P_{CO}}{1 + K_{CO}P_{CO} + \sqrt{K_{H_2}P_{H_2}}} \quad (5.15)$$

$$\theta_{H_*} = \frac{\sqrt{K_{H_2}P_{H_2}}}{1 + K_{CO}P_{CO} + \sqrt{K_{H_2}P_{H_2}}} \quad (5.16)$$

$$\theta_* = \frac{1}{1 + K_{CO}P_{CO} + \sqrt{K_{H_2}P_{H_2}}} \quad (5.17)$$

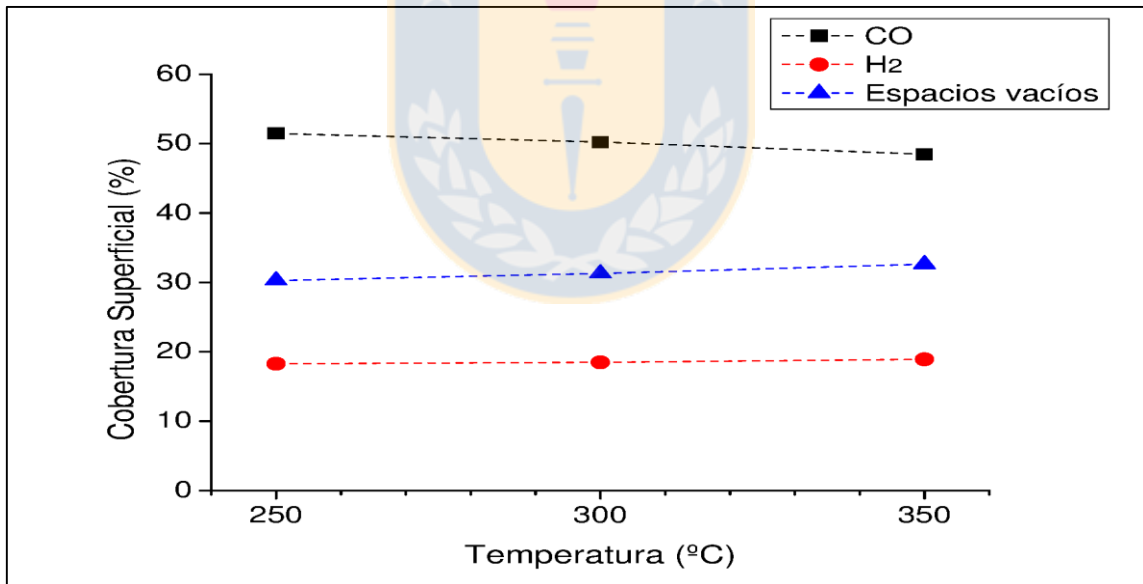


Figura n°35: Coberturas superficiales de CO , H_2 y espacios vacíos en función de la temperatura.

Por último, se confirmó la formación de metano en la escoria reducida (Fig. n°36); por lo tanto, las condiciones de pretratamiento fueron adecuadas para formar la fase activa en la metanación, la cual, de acuerdo en lo discutido en los análisis XRD puede ser atribuida a Fe metálico, como se ha reportado previamente [23]. La formación de CH_4 se debe a sucesivas hidrogenaciones del carbono disociado y adsorbido superficialmente

[18, 36]. Además, los óxidos de Fe fueron inactivos en la metanación (y FTS), lo cual está de acuerdo a lo señalado por Ojeda [22].

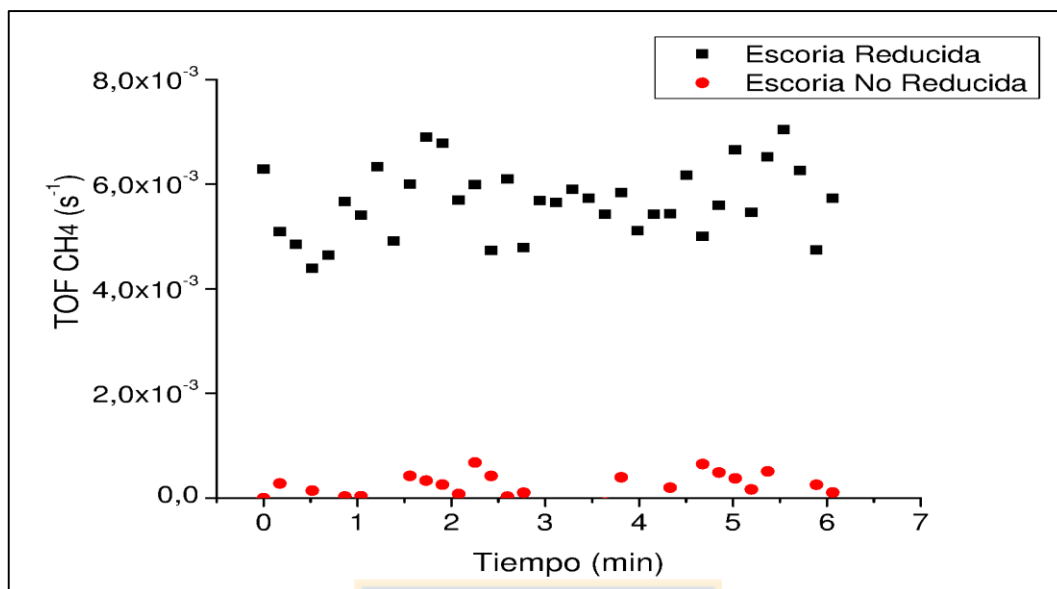


Figura n°36: Comprobación de formación de CH₄. Ensayo a 300°C, 40 kPa de H₂ y 1,1 kPa de CO. Escoria activada (■), escoria no activada (●).

6. Conclusiones

- Se demostró la factibilidad técnica de utilizar una escoria metalúrgica como catalizador en la reacción de metanación de CO. Se requiere, sin embargo, someter la escoria a un pretratamiento de reducción con H_2 puro desde temperatura ambiente hasta 800°C y mantención isotérmica durante 2 h con H_2 a fin de generar la fase activa (Fe metálico), lográndose transformar el 87% de los óxidos de Fe a Fe metálico
- Se determinó que la escoria fresca está compuesta principalmente por fayalita (43,4%), magnetita (17,4%) y cuarzo (21,4%), y que el pretratamiento es útil para reducir completamente el contenido de magnetita, mayoritariamente el de fayalita (hasta un 9,8%) y formar Fe metálico (correspondiente al 35,2% de la masa de escoria reducida). El pretratamiento y activación de la escoria, y su exposición a las condiciones de la reacción de metanación no afectaron significativamente el tamaño promedio de las partículas de Fe, ni la morfología y características superficiales de los agregados.
- Se estableció un modelo cinético para la reacción de metanación de CO sobre Fe soportado en estricto régimen cinético, consistente con un mecanismo que considera a la disociación directa de CO adsorbido como el paso cinéticamente relevante, donde el CO^* y el H^* son las especies más abundantes en la superficie catalítica, junto con las vacancias.

Bibliografía.

- [1] Kopyscinski, J. et al; “*Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass*”. Fuel, 2010, Vol. 89, p. 1763-1783.
- [2] Ministerio de Energía, Gobierno de Chile. “*Balance Energético 2012*” [en línea]. Visto el 10 de Marzo de 2014. Disponible en web: http://antiguo.minenergia.cl/minwww/opencms/14_portal_informacion/06_Estadisticas/Balances_Energ.html
- [3] Pontt, J.; et al.; Universidad Técnica Federico Santa María. “*Potencial de Biomasa en Chile*” [en línea]. Visto el 10 de Marzo de 2014. Disponible en pdf online: <http://www.neim.utfsm.cl/arch/20080808-02-Biomasa.pdf>
- [4] Cano, L.; “*Preparación y caracterización de catalizadores de hierro soportado sobre sólidos mesoporosos ordenados para ser utilizados en la obtención de olefinas C₅ y superiores a partir de la síntesis de Fischer-Tropsch*”. Tesis doctoral. Departamento de Química, Universidad nacional de la Plata.
- [5] Escobar, M.; “*Producción de metano a partir de gas de síntesis utilizando catalizadores de rodio soportado*”. Memoria de título, Departamento de ingeniería química, Universidad de Concepción, 2013.
- [6] Martín, L, “*La reacción de metanación*”, Escuela Universitaria Ingeniería Técnica Industrial, España, 2010.
- [7] Vannice, M. A.; “*The catalytic synthesis of hydrocarbons from H₂/CO mixtures over the group VIII metals*”. Journal of Catalysis, 1977, Vol. 50, p. 228-236.
- [8] Norskov, J. et al.; “*Toward computational screening in heterogeneous catalysis: Pareto-optimal methanation catalysts*”, Journal of Catalysis, 2006, Vol. 239, p. 501-506.
- [9] Shen, H. et al.; “*An overview of recovery of metals from slags*” Waste Management, 2003, Vol. 23, p. 933-949.
- [10] Gorai, B. et al.; “*Characteristics and utilization of copper slag-a review*” Resources Conservation & Recycling, 2003, Vol. 39, p. 299-313.

- [11] Guzmán, F.; “*Valorización de residuos industriales, mediante su uso como catalizadores o soportes catalíticos para reformado seco de metano*” Memoria de título, Departamento de ingeniería química, Universidad de Concepción, 2013.
- [12] Sánchez, J.; “*Herramienta computacional para el cálculo de procesos en hornos de limpieza de escoria. Fundación Chagres*” Memoria de título, Departamento de ingeniería metalúrgica, Universidad de Concepción, 2012.
- [13] Rojas, H.; “*Análisis fisicoquímico para definir escoria de conversión usando un reactor de capa fundida*” Memoria de título, Departamento de ingeniería metalúrgica, Universidad de Concepción, 2007.
- [14] Cardona, N.; “*Contribución al análisis físico-químico de las pérdidas de cobre en escorias*” Tesis de doctorado, Departamento de ingeniería metalúrgica, Universidad de Concepción, 2011.
- [15] Mills, A. et al.; “*Catalytic methanation*”. *Catalysis Review*, 1973, Vol. 8, p. 159-210.
- [16] Kopyscinski, J. et al.; “*Applying spatially resolved concentration and temperature measurements in a catalytic plate reactor for the kinetic study of CO methanation*” *Journal of Catalysis*, 2010, Vol. 271, p. 262-279.
- [17] Lebarbier, V. et al.; “*Sorption-enhanced synthetic natural gas (SNG) production from syngas: A novel process combining CO methanation, water-gas shift, and CO₂ capture*” *Applied Catalysis B*, 2014, Vol. 144, p. 223-232.
- [18] Ziegler, T. et al.; “*Density functional theory and kinetic studies of methanation on iron surface*” *Journal Phys. Chem.*, 2007, Vol. 111, p. 11012-11025.
- [19] González, J.; “*Diseño de catalizadores de rutenio para la síntesis de Fischer-Tropsch*”. Tesis doctoral. Departamento de Química Física Aplicada, Universidad Autónoma de Madrid.
- [20] Yang, J. et al.; “*Fischer-Tropsch synthesis: A review of the effect of CO conversion on methane selectivity*” *Applied Catalysis B.*, 2014, Vol. 470, p. 250-260.
- [21] Vannice, M.; “*The catalytic synthesis of hydrocarbons from H₂/CO mixtures over the group VIII metals: I*” *Journal of catalysis*, 1975, Vol. 37, p. 449-461.
- [22] Ojeda, M., Fierro J., et al.; “*Genesis of iron carbides and their role in the synthesis of hydrocarbons from synthesis gas*” *Journal of catalysis*, 2006, Vol. 243, p. 199-211.

- [23] Niemantsverdriet, J., Van der Kraan A.; “*On the time-dependent behavior of iron catalysis in Fischer-Tropsch Synthesis*” Journal of catalysis, 1981, Vol. 72, p. 385-388.
- [24] Luo S. et al.; “*Direct reduction of mixed biomass-Fe₂O₃ briquettes using biomass-generated syngas*” Renewable Energy, 2011, Vol. 36, p. 3332-3336.
- [25] Ding M. et al.; “*Study on reduction and carburization behaviors of iron phases for iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalyst*” Applied Energy, 2015, Vol. xxx, p. xxx-xxx.
- [26] Wan, H. et al.; “*Study of an iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalyst incorporated with SiO₂*” Journal of Molecular Catalysis A, 2006, Vol. 260, p. 255-263.
- [27] Suo, H. et al.; “*Chemical an structural effect of silica in iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts*” Journal of Catalysis, 2012, Vol. 286, p. 111-123.
- [28] Gutiérrez, T. et al.; “*Evaluation of copper slag to catalyze advanced oxidation processes for the removal of phenol in water*” Journal of Hazardous Materials, 2012, Vol. 213-214, p. 325-330.
- [29] Tesfaye, F.; “*Kinetics of copper reduction from molten slags*”. Thesis of master of science in engineering. Department of Materials Science, Helsinki University of Technology.
- [30] Quinteros, J.; “*Proyecto alternativo para el procesamiento de escorias oxidadas de conversión*” Memoria de título, Departamento de ingeniería metalúrgica, Universidad de Concepción, 2009.
- [31] Minería Chilena.; “*¿El fin de los relaves*” [en línea]. Visto el 10 de Abril de 2014. Disponible en web: <http://www.mch.cl/reportajes/el-fin-de-los-relaves/>
- [32] “*Proyecto mejoramiento integral captación y procesamiento de gases fundición potrerillos*”, Gerencia Fundición Refinería, Codelco, 2014.
- [33] Kopyscinski, J.; “*Production of synthetic natural gas in a fluidized bed reactor*”. Thesis of doctorate of sciences. Swiss federal Institute of Technology Zurich, Alemania.
- [34] Ojeda M., Iglesia, E. et al.; “*CO activation pathways and the mechanism of Fischer-Tropsch synthesis*” Journal of Catalysis, 2010, Vol. 272, p. 287-297.
- [35] Sarkari M., et al.; “*Catalytic performance of an iron-based catalyst in Fischer-Tropsch synthesis*” Fuel Processing Technology, 2014, Vol. 127, p. 163-170.
- [36] Govender N., et al.; “*Mechanistic pathway for methane formation over an iron-based catalyst*” Journal of Catalysis, 2008, Vol. 260, p. 254-261.

- [37] Gerard, P. et al.; “*Intrinsic kinetics of the gas-solid Fischer-Tropsch and water gas shift reactions over a precipitated iron catalysis*” Applied Catalysis A, 2000, Vol. 193, p. 39-53.
- [38] Huo, C. et al.; “*CO dissociation on clean and hydrogen precovered Fe (1 1 1) surfaces*” Journal of Catalysis, 2007, Vol. 249, p. 174-184.
- [39] Ojeda, M., Iglesia, E. et al.; “*Kinetically relevant steps and H₂/D₂ isotope effects in Fischer-Tropsch synthesis on Fe and Co catalysts*” Journal Phys. Chem., 2010, Vol. 114, p. 19761-19770
- [40] Yang, J. et al.; “*Reaction mechanism of CO activation and methane formation on Co Fischer-Tropsch catalyst: A combined DFT, transient, and steady-state kinetic modeling*”, Journal of Catalysis, 2013, Vol. xxx, p. xx-xx.
- [41] Jiménez, R.; “*Reacciones catalíticas en superficie*” Apuntes de clases. Departamento de ingeniería química, Universidad de Concepción, 2013.
- [42] Vannice, A.; “*Kinetics of catalytic reactions*”. Department of chemical engineering, The Pennsylvania State University.
- [43] Fogler, H.; “*Element of chemical reaction engineering, 4^o edition*” Prentice Hall, 1986.
- [44] Mears, D.; “*Diagnostic criteria for heat transport limitations in fixed bed reactors*”, Journal of Catalysis, 1971, Vol. 20, p. 127-131.
- [45] Weisz, P., Prater, C.; “*Interpretation of measurements in experimental catalysis*”, Advances in Catalysis, 1954, Vol. 6, p. 143-196.
- [46] Perego, C., Peratello, S.; “*Experimental methods in catalytic kinetics*”, Catalysis Today, 1999, Vol. 52, p. 133-145.
- [47] Ertl, G., et al.; “*Handbook of Heterogeneous Catalysis, 2^o edition*”, Wiley-VCH, 2008.
- [48] Koros R., Nowat E., “*A diagnostic test of the kinetic regime in a packed bed reactor*” Chemical Engineering Science, 1967, Vol. 22, p. 470.
- [49] Klein C.; “*Manual de minerología*”, 1996.
- [50] Mogorosi R., et al.; “*Strong-metal-support interaction by molecular design: Fe-silicate interactions in Fischer-Tropsch catalysts*”, Journal of Catalysis, 2012, Vol. 289, p. 140-150.
- [51] Norrish K., Taylor R.; “*Quantitative Analysis by X-Ray Diffraction*”, 1962.

[52] Pour A., et al.; “*Deactivations studies of Fischer-Tropsch synthesis on nano-structured iron catalyst*”, Journal of Molecular Catalysis A, 2010, Vol. 330, p. 112-120.

[53] Aránguiz, N.; “*Producción de metano sobre catalizador de Fe soportado*” Memoria de título, Departamento de ingeniería química, Universidad de Concepción, 2015.

[54] Piotrowski K., et al.; “*Effect of gas composition on the kinetics of iron oxide reduction in a hydrogen production process*”, International Journal of Hydrogen Energy, 2005, Vol. 30, p. 1543-1554.

[55] Zielinski, J. et al.; “*Reduction of Fe_2O_3 with hydrogen*” Applied Catalysis A: General, 2010, Vol. 381, p. 191-196.

[56] “*Tema 7. Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea*”, OpenCourseWare, Departamento de Química Física, Universidad de Valencia, 2010.

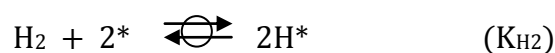
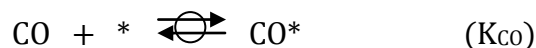


Anexos

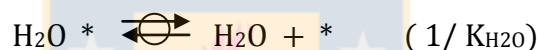
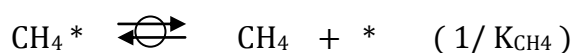
Anexo A

Mecanismos de reacción y modelos cinéticos

Las rutas de reacción presentadas en la sección 1.5 pueden presentarse como:



Sub-rutas de Reacciones



Además, se definió: $K_{\text{H}_2\text{O}} = K_{\text{OH}^*} \cdot K_{\text{H}_2\text{O}^*} \cdot K_{\text{H}_2\text{O}}$

A continuación, se presentan estas sub-rutas y los correspondientes modelos cinéticos asociados a cada etapa cinéticamente relevante:

A.1. Sub-ruta 1 de reacción.

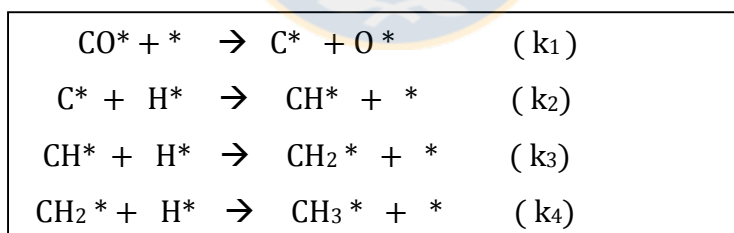


Tabla A.1: Modelos cinéticos para etapas cinéticamente relevantes para sub-ruta 1 de reacción.

Paso cinéticamente relevante	Modelo cinético
Asociado a k_1	$TOF = k_1 K_{\text{CO}} \cdot \frac{P_{\text{CO}}}{(1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + \sqrt{K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}})^2}$
Asociado a k_2	$TOF = \frac{k_2 K_1 K_{\text{CO}} K_{\text{H}_2}^{3/2}}{K_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^{3/2}}{P_{\text{H}_2\text{O}} (1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + \sqrt{K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}})^2}$
Asociado a k_3	$TOF = \frac{k_3 K_1 K_2 K_{\text{CO}} K_{\text{H}_2}^2}{K_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}} (1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + \sqrt{K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}})^2}$

Asociado a k_4	$TOF = \frac{k_4 K_1 K_2 K_3 K_{CO} K_{H_2}^{5/2}}{K_{H_2O}} \cdot \frac{P_{CO} P_{H_2}^{5/2}}{P_{H_2O} (1 + K_{CO} P_{CO} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}})^2}$
------------------	--

A.2. Sub-ruta 2 de reacción.

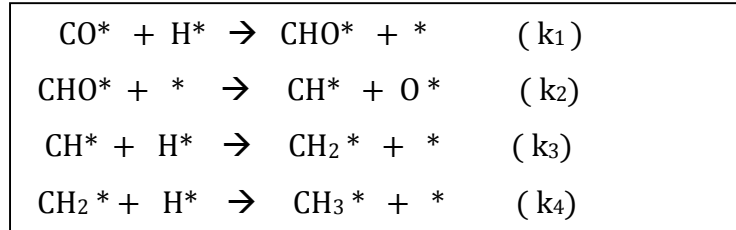


Tabla A.2: Modelos cinéticos para etapas cinéticamente relevantes para sub-ruta 2 de reacción.

Paso cinéticamente relevante	Modelo cinético
Asociado a k_1	$TOF = k_1 K_{CO} K_{H_2}^{1/2} \cdot \frac{P_{CO} P_{H_2}^{1/2}}{(1 + K_{CO} P_{CO} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}})^2}$
Asociado a k_2	$TOF = k_2 K_1 K_{CO} K_{H_2}^{1/2} \cdot \frac{P_{CO} P_{H_2}^{1/2}}{(1 + K_{CO} P_{CO} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}})^2}$
Asociado a k_3	$TOF = \frac{k_3 K_1 K_2 K_{CO} K_{H_2}^2}{K_{H_2O}} \cdot \frac{P_{CO} P_{H_2}^2}{P_{H_2O} (1 + K_{CO} P_{CO} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}})^2}$
Asociado a k_4	$TOF = \frac{k_4 K_1 K_2 K_3 K_{CO} K_{H_2}^{5/2}}{K_{H_2O}} \cdot \frac{P_{CO} P_{H_2}^{5/2}}{P_{H_2O} (1 + K_{CO} P_{CO} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}})^2}$

A.3. Sub-ruta 3 de reacción.

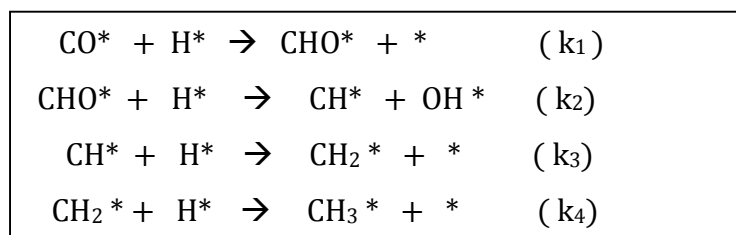


Tabla A.3: Modelos cinéticos para etapas cinéticamente relevantes para sub-ruta 3 de reacción.

Paso cinéticamente relevante	Modelo cinético
Asociado a k_1	$TOF = k_1 K_{CO} K_{H_2}^{1/2} \cdot \frac{P_{CO} P_{H_2}^{1/2}}{(1 + K_{CO} P_{CO} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}})^2}$
Asociado a k_2	$TOF = k_2 K_1 K_{CO} K_{H_2} \cdot \frac{P_{CO} P_{H_2}}{(1 + K_{CO} P_{CO} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}})^2}$

Asociado a k_3	$TOF = \frac{k_3 K_1 K_2 K_{CO} K_{H_2}^2}{K_{H_2O} K_{H_2O}} \cdot \frac{P_{CO} P_{H_2}^2}{P_{H_2O} (1 + K_{CO} P_{CO} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}})^2}$
Asociado a k_4	$TOF = \frac{k_4 K_1 K_2 K_3 K_{CO} K_{H_2}^{5/2}}{K_{H_2O} K_{H_2O}} \cdot \frac{P_{CO} P_{H_2}^{5/2}}{P_{H_2O} (1 + K_{CO} P_{CO} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}})^2}$

A.4. Sub-ruta 4 de reacción.

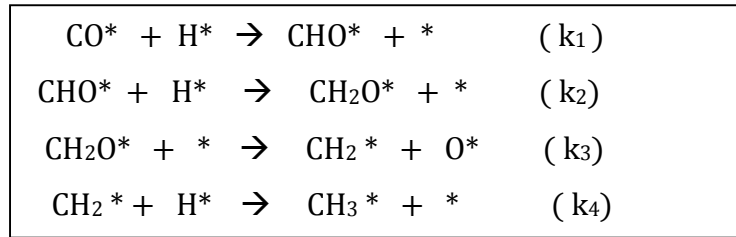


Tabla A.4: Modelos cinéticos para etapas cinéticamente relevantes para sub-ruta 4 de reacción.

Paso cinéticamente relevante	Modelo cinético
Asociado a k_1	$TOF = k_1 K_{CO} K_{H_2}^{1/2} \cdot \frac{P_{CO} P_{H_2}^{1/2}}{(1 + K_{CO} P_{CO} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}})^2}$
Asociado a k_2	$TOF = k_2 K_1 K_{CO} K_{H_2} \cdot \frac{P_{CO} P_{H_2}}{(1 + K_{CO} P_{CO} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}})^2}$
Asociado a k_3	$TOF = k_3 K_1 K_2 K_{CO} K_{H_2} \cdot \frac{P_{CO} P_{H_2}}{(1 + K_{CO} P_{CO} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}})^2}$
Asociado a k_4	$TOF = \frac{k_4 K_1 K_2 K_3 K_{CO} K_{H_2}^{5/2}}{K_{H_2O}} \cdot \frac{P_{CO} P_{H_2}^{5/2}}{P_{H_2O} (1 + K_{CO} P_{CO} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}})^2}$

A.5. Sub-ruta 5 de reacción.

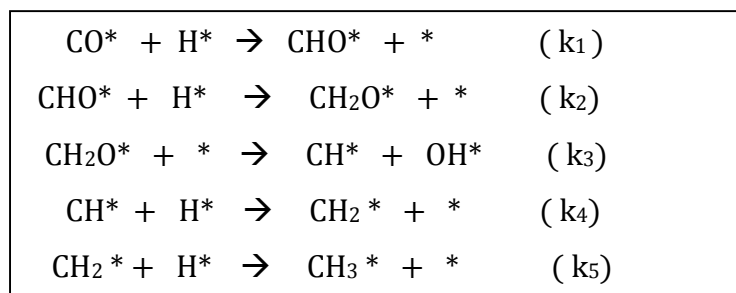


Tabla A.5: Modelos cinéticos para etapas cinéticamente relevantes para sub-ruta 5 de reacción.

Paso cinéticamente relevante	Modelo cinético
Asociado a k_1	$TOF = k_1 K_{CO} K_{H_2}^{1/2} \cdot \frac{P_{CO} P_{H_2}^{1/2}}{(1 + K_{CO} P_{CO} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}})^2}$

Asociado a k_2	$TOF = k_2 K_1 K_{CO} K_{H_2} \cdot \frac{P_{CO} P_{H_2}}{(1 + K_{CO} P_{CO} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}})^2}$
Asociado a k_3	$TOF = k_3 K_1 K_2 K_{CO} K_{H_2} \cdot \frac{P_{CO} P_{H_2}}{(1 + K_{CO} P_{CO} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}})^2}$
Asociado a k_4	$TOF = \frac{k_4 K_1 K_2 K_3 K_{CO} K_{H_2}^2}{K_{H_2O} * K_{H_2O}} \cdot \frac{P_{CO} P_{H_2}^2}{P_{H_2O} (1 + K_{CO} P_{CO} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}})^2}$
Asociado a k_5	$TOF = \frac{k_5 K_1 K_2 K_3 K_4 K_{CO} K_{H_2}^{5/2}}{K_{H_2O} * K_{H_2O}} \cdot \frac{P_{CO} P_{H_2}^{5/2}}{P_{H_2O} (1 + K_{CO} P_{CO} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}})^2}$

A.6. Sub-ruta 6 de reacción.

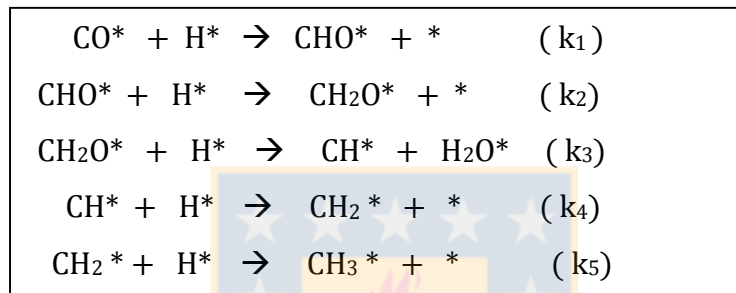


Tabla A.6: Modelos cinéticos para etapas cinéticamente relevantes para sub-ruta 6 de reacción.

Paso cinéticamente relevante	Modelo cinético
Asociado a k_1	$TOF = k_1 K_{CO} K_{H_2}^{1/2} \cdot \frac{P_{CO} P_{H_2}^{1/2}}{(1 + K_{CO} P_{CO} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}})^2}$
Asociado a k_2	$TOF = k_2 K_1 K_{CO} K_{H_2} \cdot \frac{P_{CO} P_{H_2}}{(1 + K_{CO} P_{CO} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}})^2}$
Asociado a k_3	$TOF = k_3 K_1 K_2 K_{CO} K_{H_2}^{3/2} \cdot \frac{P_{CO} P_{H_2}^{3/2}}{(1 + K_{CO} P_{CO} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}})^2}$
Asociado a k_4	$TOF = \frac{k_4 K_1 K_2 K_3 K_{CO} K_{H_2}^2}{K_{H_2O}} \cdot \frac{P_{CO} P_{H_2}^2}{P_{H_2O} (1 + K_{CO} P_{CO} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}})^2}$
Asociado a k_5	$TOF = \frac{k_5 K_1 K_2 K_3 K_4 K_{CO} K_{H_2}^{5/2}}{K_{H_2O}} \cdot \frac{P_{CO} P_{H_2}^{5/2}}{P_{H_2O} (1 + K_{CO} P_{CO} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}})^2}$

A.7. Sub-ruta 7 de reacción.

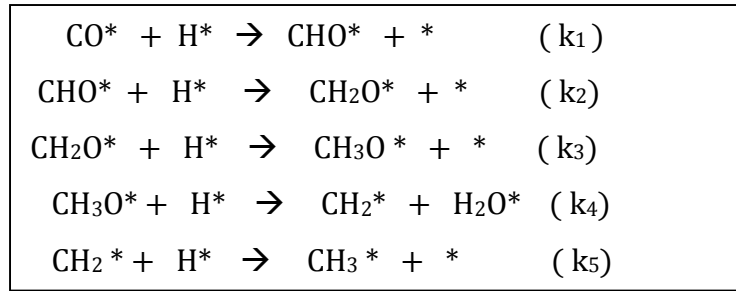


Tabla A.7: Modelos cinéticos para etapas cinéticamente relevantes para sub-ruta 7 de reacción.

Paso cinéticamente relevante	Modelo cinético
Asociado a k ₁	$TOF = k_1 K_{CO} K_{H_2}^{1/2} \cdot \frac{P_{CO} P_{H_2}^{1/2}}{(1 + K_{CO} P_{CO} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}})^2}$
Asociado a k ₂	$TOF = k_2 K_1 K_{CO} K_{H_2} \cdot \frac{P_{CO} P_{H_2}}{(1 + K_{CO} P_{CO} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}})^2}$
Asociado a k ₃	$TOF = k_3 K_1 K_2 K_{CO} K_{H_2}^{3/2} \cdot \frac{P_{CO} P_{H_2}^{3/2}}{(1 + K_{CO} P_{CO} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}})^2}$
Asociado a k ₄	$TOF = k_4 K_1 K_2 K_3 K_{CO} K_{H_2}^2 \cdot \frac{P_{CO} P_{H_2}^2}{(1 + K_{CO} P_{CO} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}})^2}$
Asociado a k ₅	$TOF = \frac{k_5 K_1 K_2 K_3 K_4 K_{CO} K_{H_2}^{5/2}}{K_{H_2 O}} \cdot \frac{P_{CO} P_{H_2}^{5/2}}{P_{H_2 O} (1 + K_{CO} P_{CO} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}})^2}$

Anexo B

Procedimiento experimental para ensayos catalíticos

Previo a comenzar todas las mediciones cinéticas se calibraron los controladores de flujo másico y el espectrómetro de masa (detallado en anexo C).

B.1 Pretratamiento de escoria

Para que la escoria sea activa en la reacción de metanación, el *Fe* presente debe estar en su estado reducido. Para ello, se expuso dicha escoria a una corriente de gas reductor (H_2) hasta una temperatura fija (determinada por ensayos TPR). Luego, se expuso a una corriente de gas inerte (*He*), con el fin de limpiar la superficie catalítica. El procedimiento propuesto correspondió a (tener en cuenta el sistema experimental mostrado en sección 4.2.1):

- Se cargó el reactor con alrededor de 60 mg de escoria.
- Se abrió el paso del H_2 y giraron las válvulas V-1 y V-2, de tal modo que el gas entrase al reactor. Se fijó un flujo de 40 mL/min de H_2 en el controlador.
- Se programó en el horno una rampa de calentamiento de 10°C/min desde temperatura ambiente hasta la temperatura de reducción. Se programó el tiempo de mantención a dicha temperatura (2 o 0,5 horas).
- Se abrió el paso de *He* y fijó un flujo real de 30 mL/min de *He* en el controlador. Se cerró el paso de H_2 .
- Se dejó que el horno se enfriara hasta la temperatura de reacción bajo la corriente de *He*.
- Se programó en el horno la temperatura de reacción.

B.2 Ensayos cinéticos.

En los ensayos cinéticos se varió tanto las presiones parciales de H_2 como de *CO* a distintas temperaturas (250°C, 300°C y 350°C) para obtener diferentes TOF (de consumo de *CO*). El procedimiento experimental para cada temperatura, tomando como referencia un caso, correspondió a:

- Una vez alcanzada la temperatura deseada en el horno se cerró el paso de *He*. Se giraron las válvulas V-1 y V-2 para que la mezcla de gases no entrase posteriormente al reactor y fuera directamente al sistema de medición de flujo y de concentración.

- Para una presión fija de CO , se seleccionó una presión fija de H_2 con 10% de Ar y balance de He . Se abrió el paso de los 4 gases y se ajustaron los flujos en los controladores para obtener dichas presiones parciales. Se midió el flujo total en el sistema de medición de flujo. Este fue fijado en alrededor de 150 mL/min.

- Se esperó hasta que las señales en el MS alcanzaran estado estacionario y luego se midió durante 10 minutos. Con esto se determinó (o corroboró) las concentraciones (o presiones parciales) de los reactantes en la alimentación al reactor en estado estacionario.

- Se giraron las válvulas V-1 y V-2 para que la mezcla entrase al reactor, se produjera la reacción catalítica, y pasase al MS. Se esperó hasta que las señales del MS alcanzaran estado estacionario y luego se midió durante 30 minutos. Con esto se determinó las concentraciones (o presiones parciales) de reactantes y productos en la salida del reactor.

- A la misma presión de CO se fijó otra presión fija de H_2 y se repitió el procedimiento anterior. Se realizó este procedimiento con 3 distintas presiones de H_2 .

- Se repitió el primer ensayo cinético del día con el objetivo de evaluar la desactivación del catalizador.

El procedimiento anterior se denominó “set cinético”. Para realizar otro set al día siguiente, se colocó previamente una condición de reacción realizada el día anterior y se comprobó que la actividad fuese similar.

Anexo C

Procedimiento experimental de calibraciones

C.1 Calibración de flujos en controladores

Cada controlador fue asociado a un gas. Se calibró el flujo volumétrico de H_2 , CO (al 10,7%), Ar y He . Para ello, se realizaron los siguientes pasos, tomando como referencia un gas:

- Se abrió el paso del gas de suministro y se fijó un valor de flujo en el controlador.
- Se midió el desplazamiento de la película de líquido en el tiempo para calcular el flujo real asociado al valor fijado en el controlador.
- Se repitió el procedimiento anterior a distintos valores fijos en el controlador y se obtuvo gráficamente una relación lineal entre el flujo real del gas y el flujo fijo en el controlador.

C.2 Calibración de concentraciones de gases en espectrómetro de masas

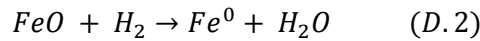
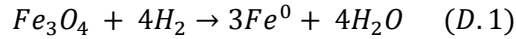
Se calibraron los gases CO (al 10,7%) y CH_4 (al 25%). Para ello se realizaron los siguientes pasos, tomando como referencia uno de estos gases:

- Se definió una mezcla de gases que tuviese un porcentaje molar o volumétrico determinado del gas reactivo a calibrar (CO o CH_4), un 10% de Ar y el resto He . Por lo tanto, se abrió el paso de los 3 gases, se fijó el valor de flujo en cada controlador de tal manera de lograr dicho porcentaje y se esperó hasta observar una señal estable en el MS.
- Se midió la corriente eléctrica del gas reactivo y del Ar en el espectrómetro de masa. Cada porcentaje molar de gas reactivo (Flujo volumétrico gas reactivo/ Flujo volumétrico total) se asoció a una razón de señales medidas (Promedio corriente gas reactivo/Promedio corriente Ar al 10%).
- Se repitió el procedimiento anterior para distintas concentraciones molares del gas a calibrar y se obtuvo gráficamente una relación lineal entre la concentración molar de dicho gas y la razón de señales medidas.

Anexo D

Cálculos de consumo de H₂ en ensayos TPR

En primer lugar, las reacciones de reducción asociadas a cada óxido de Fe corresponden a:



Las ecuaciones para determinar los moles de H₂ necesario para transformar completamente el Fe₃O₄ a Fe⁰, $n_{H_2}^{\cdot}$, y los moles de H₂ para transformar completamente el FeO contenido en fayalita a Fe⁰, $n_{H_2}^{\ddot{}}$, corresponden respectivamente a:

$$n_{H_2}^{\cdot} = 4n_{Fe_3O_4} \quad y \quad n_{H_2}^{\ddot{}} = n_{FeO}$$

En que los moles de FeO y Fe₃O₄ se calculan según:

$$n_{Fe_3O_4} = \frac{m \cdot \%Fe_3O_4}{PM_{Fe_3O_4}} \quad y \quad n_{FeO} = \frac{m \cdot \%FeO}{PM_{FeO}} = \frac{2m \cdot \%Fayalita}{PM_{Fayalita}}$$

Reemplazando los porcentajes de cada fase de Fe en la escoria fresca, los pesos moleculares de cada una y la masa de escoria fresca (187 mg) se calculó que los moles teóricos de H₂ necesarios para reducir completamente el Fe₃O₄ y FeO presente en fayalita en esta muestra correspondieron, respectivamente, a:

$$n_{H_2}^{\cdot} = 564 \mu mol \quad y \quad n_{H_2}^{\ddot{}} = 796 \mu mol$$

Por otro lado, el área bajo la curva TPR en la escoria fresca hasta 890°C, calculada numéricamente, correspondió a 4838 (mV·min), y utilizando el factor de conversión calculado a partir de una calibración (2,69·10⁻⁹ mol H₂/mV·s), se calculó que se consumió hasta esta temperatura:

$$n_{H_2} = 778 \mu mol$$

Luego, el grado de reducción en este punto se calculó en:

$$\psi = \frac{778 \mu mol}{564 \mu mol + 796 \mu mol} = 57,2\%$$

Anexo E

Balances másicos estequiométricos

E.1 Determinación experimental de Fe_3O_4 en escoria fresca

Se realizó una curva de calibración en base a porcentajes de magnetita estándares, la cual se presenta en la Fig. E.1

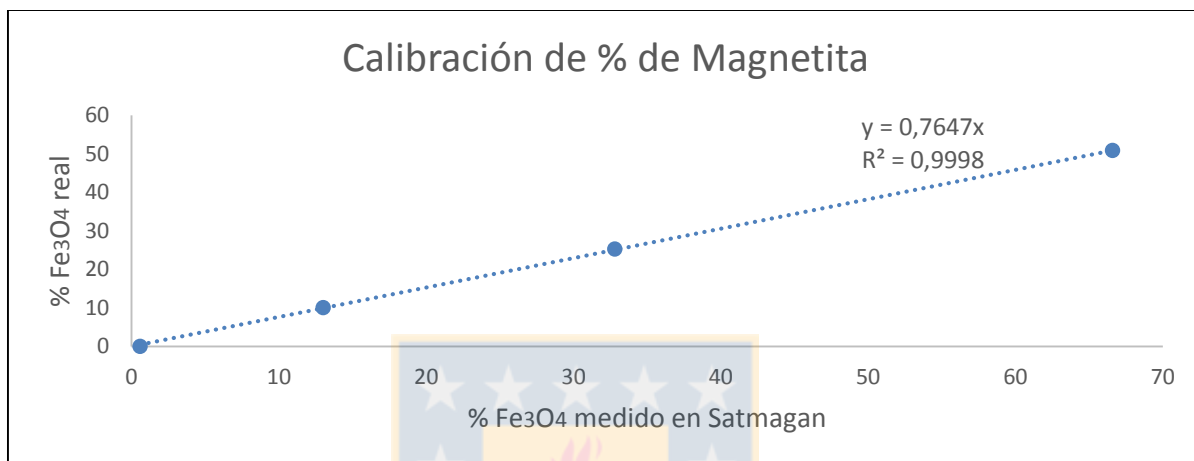


Figura E.1: Calibración de Fe_3O_4 en balanza Satmagan

Luego, se midió el valor de porcentaje de magnetita de la escoria en el equipo (22,7 %), y mediante la curva de ajuste se calculó el porcentaje de magnetita real, que resultó de **17,4 %**.

E.2 Cálculo de fayalita en escoria fresca.

Para todos los cálculos se consideró una base de cálculo de 100 g de escoria fresca.

En los ensayos FRX se expresó el contenido de Fe total en la forma de Fe_2O_3 . Se determinó que $\%Fe_2O_3 = 52,0$ Por lo tanto, en 100 g de escoria:

$$m_{Fe_2O_3} = 52,0 \pm 1,7 \text{ g} \quad \rightarrow \quad n_{Fe_2O_3} = \frac{m_{Fe_2O_3}}{PM_{Fe_2O_3}} = \frac{52,0 \text{ g}}{159,69 \text{ g/mol}} = 0,326 \text{ mol}$$

Por lo tanto, mediante estequiometría, la cantidad de Fe total corresponde a:

$$n_{Fet} = 2n_{Fe_2O_3} = 0,652 \text{ mol} \quad \rightarrow \quad m_{Fet} = n_{Fet}PM_{Fe} = 0,652 \text{ mol} \cdot 55,845(\text{g/mol})$$

$$m_{Fet} = \mathbf{36,4 \pm 1,2 \text{ g}}$$

Por otro lado, el % de Fe_3O_4 determinado por balanza Satmagan fue de 17,4 %. Por lo tanto, en 100 g de escoria:

$$m_{Fe_3O_4} = 17,4 \pm 0,1 \text{ g} \rightarrow n_{Fe_3O_4} = \frac{m_{Fe_3O_4}}{PM_{Fe_3O_4}} = \frac{17,4 \text{ g}}{231,53 \text{ g/mol}} = 0,0752 \text{ mol}$$

Así, de estequiometria, la cantidad de Fe asociado al Fe_3O_4 es:

$$n_{Fe_{(Fe_3O_4)}} = 3n_{Fe_3O_4} = 0,226 \text{ mol}$$

Considerando que el Fe se presenta como fase asociada a FeO en fayalita y a Fe_3O_4 según ensayos XRD, la cantidad de Fe asociado a FeO corresponde a:

$$n_{Fe_{(FeO)}} = n_{FeO} = n_{FeT} - n_{Fe_{(Fe_3O_4)}} = 0,652 \text{ mol} - 0,226 \text{ mol} = 0,426 \text{ mol}$$

Así, el % de FeO asociada a fayalita en la escoria fresca corresponde a:

$$m_{FeO} = 0,426 \text{ mol} \cdot 71,844 \text{ g/mol} = 30,6 \text{ g} \rightarrow \% \text{ FeO} = 30,6 \pm 1,5$$

De estequiometria los moles de fayalita corresponden a:

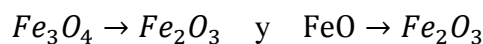
$$n_{Fayalita} = \frac{n_{FeO}}{2} = 0,213 \text{ mol}$$

Por lo que el contenido de fayalita en la escoria fresca corresponde a:

$$m_{Fayalita} = 0,213 \text{ mol} \cdot 203,8 \text{ g/mol} = 43,4 \text{ g} \rightarrow \% \text{ Fayalita} = 43,4 \pm 2,1$$

E.3 Oxidaciones y reducciones teóricas.

- *Oxidación total:*



Tanto el Fe_3O_4 y FeO contenido en fayalita pueden oxidarse teóricamente a Fe_2O_3 .

Para el caso del Fe_3O_4 ($Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$), la ecuación que predice su oxidación total se obtiene según:

$$n_{Fe_3O_4} = \frac{m_{Fe_3O_4}}{PM_{Fe_3O_4}} \rightarrow n_{Fe_2O_3} = \frac{3}{2}n_{Fe_3O_4} = \frac{3m_{Fe_3O_4}}{2PM_{Fe_3O_4}} \rightarrow$$

$$m_{Fe_2O_3} = \frac{3}{2}m_{Fe_3O_4} \frac{PM_{Fe_2O_3}}{PM_{Fe_3O_4}}$$

$$\Delta m_{o1} = m_{Fe_2O_3} - m_{Fe_3O_4} = \frac{3}{2} m_{Fe_3O_4} \frac{PM_{Fe_2O_3}}{PM_{Fe_3O_4}} - m_{Fe_3O_4}$$

Por lo tanto,

$$\frac{\Delta m_{o1}}{m} = \%Fe_3O_4 \left(\frac{3 PM_{Fe_2O_3}}{2 PM_{Fe_3O_4}} - 1 \right)$$

Para el caso del FeO ($FeO \rightarrow Fe_2O_3$), la ecuación que predice su oxidación total se obtiene según:

$$n_{FeO} = \frac{m_{FeO}}{PM_{FeO}} \rightarrow n_{Fe_2O_3} = \frac{n_{FeO}}{2} = \frac{m_{FeO}}{2PM_{FeO}} \rightarrow n_{Fe_2O_3} = m_{FeO} \frac{PM_{Fe_2O_3}}{2PM_{FeO}}$$

$$\Delta m_{o2} = m_{Fe_2O_3} - m_{FeO} = m_{FeO} \frac{PM_{Fe_2O_3}}{2PM_{FeO}} - m_{FeO}$$

Por lo tanto,

$$\frac{\Delta m_{o2}}{m} = \%FeO \left(\frac{PM_{Fe_2O_3}}{2PM_{FeO}} - 1 \right)$$

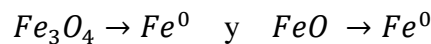
Sin embargo, de estequiometria

$$\%FeO = \%Fayalita \frac{2PM_{FeO}}{PM_{fayalita}}$$

Luego, el aumento de masa teórica debido a la oxidación total de estas dos fases de hierro es:

$$\frac{\Delta m_o}{m} = \%Fe_3O_4 \left(\frac{3 PM_{Fe_2O_3}}{2 PM_{Fe_3O_4}} - 1 \right) + \%Fayalita \frac{2PM_{FeO}}{PM_{fayalita}} \left(\frac{PM_{Fe_2O_3}}{2PM_{FeO}} - 1 \right) \quad (E.1)$$

- Reducción total:



Tanto el Fe_3O_4 y FeO contenido en fayalita pueden reducirse teóricamente a Fe metálico.

Para el caso del Fe_3O_4 ($Fe_3O_4 \rightarrow Fe^0$), la ecuación que predice su reducción total se obtiene según:

$$n_{Fe_3O_4} = \frac{m_{Fe_3O_4}}{PM_{Fe_3O_4}} \rightarrow n_{Fe} = 3n_{Fe_3O_4} = \frac{3m_{Fe_3O_4}}{PM_{Fe_3O_4}} \rightarrow m_{Fe} = 3m_{Fe_3O_4} \frac{PM_{Fe}}{PM_{Fe_3O_4}}$$

$$\Delta m_{r1} = m_{Fe_3O_4} - m_{Fe} = m_{Fe_3O_4} - 3m_{Fe_3O_4} \frac{PM_{Fe}}{PM_{Fe_3O_4}}$$

Por lo tanto,

$$\frac{\Delta m_{r1}}{m} = \%Fe_3O_4 \left(1 - \frac{3PM_{Fe}}{PM_{Fe_3O_4}} \right)$$

Para el caso del FeO ($FeO \rightarrow Fe^0$), la ecuación que predice su reducción total se obtiene según:

$$n_{FeO} = \frac{m_{FeO}}{PM_{FeO}} \rightarrow n_{Fe} = n_{FeO} = \frac{m_{FeO}}{PM_{FeO}} \rightarrow m_{Fe} = m_{FeO} \frac{PM_{Fe}}{PM_{FeO}}$$

$$\Delta m_{r2} = m_{FeO} - m_{Fe} = m_{FeO} - m_{FeO} \frac{PM_{Fe}}{PM_{FeO}}$$

Por lo tanto,

$$\frac{\Delta m_{r2}}{m} = \%FeO \left(1 - \frac{PM_{Fe}}{PM_{FeO}} \right)$$

Luego, la pérdida de masa teórica debido a la reducción total de estas dos fases de hierro corresponde a:

$$\frac{\Delta m_r}{m} = \%Fe_3O_4 \left(1 - \frac{3PM_{Fe}}{PM_{Fe_3O_4}} \right) + \%Fayalita \frac{2PM_{FeO}}{PM_{fayalita}} \left(1 - \frac{PM_{Fe}}{PM_{FeO}} \right) \quad (E.2)$$

Reemplazando los pesos moleculares correspondientes en ecuaciones (E.1) y (E.2):

$$\text{Oxidación total: } \frac{\Delta m_o}{m} = 0,03455 \cdot \%Fe_3O_4 + 0,0785 \cdot \%Fayalita \quad (E.3)$$

$$\text{Reducción total: } \frac{\Delta m_r}{m} = 0,2764 \cdot \%Fe_3O_4 + 0,1571 \cdot \%Fayalita \quad (E.4)$$

Reemplazando, los % de Fe_3O_4 ($17,4 \pm 0,1$ %) y de Fayalita ($43,4 \pm 2,1$ %) se obtiene:

Aumento de masa por oxidación total teórica = $4,07 \pm 0,17$ %

Pérdida de masa por reducción total teórica = $11,6 \pm 0,3$ %

De ensayos TGA se obtuvo:

Aumento de masa por oxidación experimental = $4,27$ %

Pérdida de masa por reducción experimental = $10,1$ %

Por lo tanto, no se produjo una reducción total a Fe metálico. Esto se confirmó cualitativamente mediante XRD, en que en la escoria reducida se encontró tanto Fe metálico como fayalita.

E.4 Cálculos teóricos de Fe metálico y fayalita en escoria reducida

El porcentaje de reducción, ψ , se puede calcular a partir de la ecuación (5.6):

$$\psi = \frac{\% \text{ pérdida masa por reducción experimental}}{\% \text{ pérdida masa por reducción total teórica}} = \frac{10,1}{11,6}$$

$$\psi = 86,9 \pm 2,6 \%$$

Luego, la masa y moles de Fe metálico en la escoria reducida, considerando la ecuación (5.8), corresponde a:

$$m_{Fe^0} = \psi \cdot m_{Fe} = 31,6 \pm 0,1 \text{ g}$$

$$n_{Fe^0} = \frac{31,6 \text{ g}}{55,845 \text{ (g/mol)}} = 0,566 \text{ mol}$$

Luego, el porcentaje de Fe metálico en esta muestra corresponde a:

$$\% Fe^0 = 100\% \frac{m_{Fe^0}}{m_{esc.red}} = 100\% \frac{31,6}{100 - 10,1} = 35,2 \pm 0,1$$

Por otro lado, los moles y masa de FeO contenidos en fayalita:

$$n_{FeO} = n_{Fe(FeO)} = n_{Fet} - n_{Fe^0} = 0,652 - 0,556 \text{ mol} = 0,0855 \text{ mol}$$

$$m_{FeO} = \frac{n_{FeO} \cdot PM_{FeO}}{100} = 6,2 \pm 1,4 \text{ g}$$

Luego, el porcentaje de FeO asociado a fayalita en la muestra reducida corresponde a:

$$\% \mathbf{FeO} = 100\% \frac{m_{FeO}}{m_{esc.red}} = 100\% \frac{6,2}{100 - 10,1} = \mathbf{6,9 \pm 1,6}$$

Por lo que el porcentaje de fayalita se calculó en $9,8 \pm 2,2$.



Anexo F

Ejemplo de cálculo de criterios teóricos para eliminación de limitaciones de transferencia de masa y calor

F.1 Generalidades y propiedades físicas

Se calcularon los números de Mears y de Weisz-Prater para una mezcla 28% H₂ y 72% de He (la concentración de CO es cercana al 0,8% y no afecta significativamente las propiedades físicas de la mezcla total), a 300°C. Las propiedades físicas de esta mezcla se presentan en la Tabla F.1.

Tabla F.1: Propiedades físicas del gas a 300°C. Extraído de Incropera (anexo A4).

Densidad (kg/m^3)	Visc. dinámica $\times 10^7$ (Ns/m^2)	Visc. cinemática $\times 10^6$ (m^2/s)	Cond. térmica $\times 10^3$ (W/mK)	Prandtl (<i>Adim.</i>)
0,0691	274	409	272	0,665

La porosidad del lecho corresponde a $\varepsilon = 0,36$, la densidad del lecho a $\rho_l = 1,26$ (g/cm^3) y el radio del lecho del reactor a $r = 0,5$ (cm).

F.2 Criterios de Mears para limitaciones difusionales externas

Como ejemplo de cálculo se consideró un flujo de 250 mL/min y una presión de CO de 0,783 kPa y un rango de tamaño de partículas 53 μ m - 380 μ m. A estas condiciones, la velocidad de reacción es de $r_{CO} = 0,835$ ($\mu mol/g_{esc}s$). Luego,

$$R = r_{CO}\rho_l = 0,835(\mu mol/g \cdot s) \cdot 1,26(g/cm^3) = 1,05 \cdot 10^{-6}(mol/cm^3 \cdot s)$$

$$C_{CO} = \frac{P_{CO}}{T \cdot R_g} = \frac{0,783 \text{ kPa}}{573K \cdot 8,314(kPa \cdot L/mol \cdot K)} = 1,64 \cdot 10^{-7}(mol/cm^3)$$

$$V = \frac{F_t}{r^2\pi \cdot 0,5} \cdot \frac{T}{T_0} = \frac{250(mL/min)}{(0,5cm)^2\pi \cdot 0,5} \cdot \frac{573K}{293K} = 20,7 (cm/s)$$

En que R es la velocidad de reacción por volumen de catalizador, C_{CO} es la concentración de CO en el seno del gas y V es la velocidad superficial del gas en el lecho.

La difusividad, D_b , en el seno del gas se calculó a partir de la velocidad promedio de las moléculas, \bar{v} , y el camino libre medio de las moléculas, λ :

$$\bar{v} = \left(\frac{8k_B T}{\pi PM_{CO}} \right)^{0,5} = \left(\frac{8 \cdot 1,38 \cdot 10^{-16} (erg/K) \cdot 573K \cdot 6,023 \cdot 10^{23} mol^{-1}}{\pi \cdot 28 (g/mol)} \right)^{0,5}$$

$$\bar{v} = 65813 (cm/s)$$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 C_{CO}} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi(3,59 \cdot 10^{-8} cm)^2 \cdot 1,64 \cdot 10^{-7} (mol/cm^3) \cdot 6,023 \cdot 10^{23} mol^{-1}}$$

$$\lambda = 1,76 \cdot 10^{-3} cm$$

$$D_b = \frac{\bar{v} \cdot \lambda}{3} = \frac{65813 (cm/s) \cdot 1,76 \cdot 10^{-3} cm}{3} = 38,7 (cm^2/s)$$

En que k_B es la constante de Boltzmann, PM_{CO} el peso molecular de CO y σ es el diámetro medio de colisión para el CO.

A partir de una correlación propuesta por Thoenes y Kramers [43], se calculó el coeficiente de transferencia de materia entre el seno del fluido y la superficie externa del pellets:

$$k_m = \left(\frac{D_b^4 (1 - \varepsilon)^3 V^3 \rho}{d_p^3 \cdot \varepsilon^6 \cdot \mu} \right)^{1/6}$$

$$k_m = \left(\frac{38,7^4 (1 - 0,36)^3 (20,7 cm/s)^3 \cdot 6,91 \cdot 10^{-5} g/cm^3}{(0,0218 cm)^3 \cdot 0,36^6 \cdot 2,74 \cdot 10^{-4} g/cms} \right)^{1/6} = 624 (cm/s)$$

En que la densidad ρ y viscosidad μ del gas están tabulados en la tabla F.1. El d_p es el diámetro medio de las partículas de la escoria en el rango 53 μm - 380 μm .

Finalmente, el número de Mears para limitaciones difusionales extra pellets y considerando un orden de reacción $n = 1$:

$$N_m = \frac{R \cdot r_p \cdot n}{k_m \cdot C_{CO}} = \frac{1,05 \cdot 10^{-6}(\text{mol}/\text{cm}^3 \cdot \text{s}) \cdot 0,0109(\text{cm}) \cdot 1}{624(\text{cm}/\text{s}) \cdot 1,64 \cdot 10^{-7}(\text{mol}/\text{cm}^3)} = 1,3 \cdot 10^{-4}$$

Como $N_m \ll 0,15$, se demuestra por este criterio que las limitaciones difusionales externas de materia fueron despreciables.

F.3 Criterios de Weisz-Prater para limitaciones difusionales internas

Como ejemplo de cálculo se consideró un tamaño promedio de partículas de 195 μm , un flujo de 250 mL/min y una presión de CO de 0,727 kPa. A estas condiciones, la velocidad de reacción es de $r_{CO} = 0,883 (\mu\text{mol}/g_{esc}\text{s})$. Luego,

$$R = 1,11 \cdot 10^{-6}(\text{mol}/\text{cm}^3 \cdot \text{s}) \quad \text{y} \quad C_{CO} = 1,53 \cdot 10^{-7}(\text{mol}/\text{cm}^3)$$

El coeficiente de difusión de Knudsen se calculó a partir de:

$$D_{kn} = \frac{\bar{v} \cdot d_{po}}{3} = \frac{65813(\text{cm}/\text{s}) \cdot 5 \cdot 10^{-7}\text{cm}}{3} = 0,011(\text{cm}^2/\text{s})$$

En que d_{po} es el diámetro de poros, informado por Guzmán [11].

Como la resistencia a la difusividad desde el seno del fluido es menor que la interna de los poros, es decir, $D_{kn} \ll D_b$, entonces la difusividad efectiva D_{eff} se considera igual a D_{kn} . Luego, el número de Weisz-Prater se calculó como:

$$N_{w-p} = \frac{R \cdot r_p^2}{C'_{CO} \cdot D_{eff}} = \frac{1,11 \cdot 10^{-6}(\text{mol}/\text{cm}^3 \cdot \text{s}) \cdot (0,00975(\text{cm}))^2}{1,53 \cdot 10^{-7}(\text{mol}/\text{cm}^3) \cdot 0,011(\text{cm}^2/\text{s})} = 0,063$$

En que C'_{CO} (concentración de CO en la superficie del pellets) se consideró igual a la concentración de CO en el seno del gas, C_{CO} , debido a que las limitaciones difusionales externas fueron despreciables según el criterio de Mears.

Como $N_{w-p} \ll 0,3$, se demuestra por este criterio que las limitaciones difusionales internas de materia fueron despreciables.

F.4. Criterios de Mears para limitaciones de transferencia de calor

Como ejemplo de cálculo se consideró un factor de dilución de 0,5 (masa escoria/masa total), una presión de CO de 0,775 kPa, un flujo de 150 mL/min y un rango de tamaño

de partículas 53 μm - 380 μm . A estas condiciones, la velocidad de reacción es de $r_{CO} = 0,849 (\mu\text{mol}/g_{esc}\text{s})$. Luego,

$$R' = r_{CO}\rho_l = 0,849(\mu\text{mol}/g \cdot \text{s}) \cdot 1,26(g/\text{cm}^3) \cdot 0,5 = 0,53 \cdot 10^{-6}(\text{mol}/\text{cm}^3 \cdot \text{s})$$

$$V = \frac{F_t}{r^2\pi \cdot 0,5} \cdot \frac{T}{T_0} = \frac{150(\text{mL}/\text{min})}{(0,5\text{cm})^2\pi \cdot 0,5} \cdot \frac{573\text{K}}{293\text{K}} = 12,4 (\text{cm}/\text{s})$$

En que R' es la velocidad de reacción por volumen de lecho total.

A partir de una correlación propuesta por Thoenes y Kramers [43], se calculó el coeficiente de transferencia de calor en la interfase pellet - seno del gas.

$$h = \frac{k}{\varepsilon} \left(\frac{V(1 - \varepsilon)}{d_p \cdot \alpha} \right)^{0,5} \cdot Pr^{1/3}$$

$$h = \frac{0,272(\text{W}/\text{mK})}{0,36} \left(\frac{0,124(\text{m}/\text{s})(1 - 0,36)}{218 \cdot 10^{-6}(\text{m}) \cdot 4,09 \cdot 10^{-4}(\text{m}^2/\text{s})} \right)^{0,5} \cdot 0,665^{1/3}$$

$$h = 623(\text{W}/\text{m}^2\text{K})$$

En que la conductividad térmica, k , la viscosidad cinemática, α , y el número Prandtl, Pr , se presentan en la tabla F.1.

Considerando que el calor de reacción de la metanación es $\Delta H_{rxn} = -206 (\text{kJ}/\text{mol})$ y la energía de activación aparente $E_{ap} = 21,2 (\text{kJ}/\text{mol})$, se calculó el número de Mears para las limitaciones de transferencia de calor como:

$$N_m = \left| \frac{\Delta H_{rxn} \cdot R' \cdot r_p \cdot E_{ap}}{h \cdot T^2 \cdot R_g} \right|$$

$$N_m = \left| \frac{-206(\text{kJ}/\text{mol}) \cdot 0,53(\text{mol}/\text{m}^3\text{s}) \cdot 1,09 \cdot 10^{-4}(\text{m}) \cdot 21,2(\text{kJ}/\text{mol})}{623(\text{W}/\text{m}^2\text{K}) \cdot (573\text{K})^2 \cdot 8,314(\text{J}/\text{mol} \cdot \text{K})} \right|$$

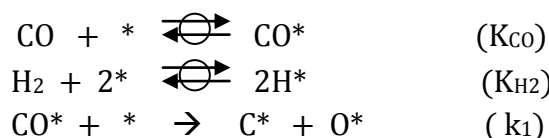
$$N_m = 1,5 \cdot 10^{-4}$$

Como $N_m \ll 0,15$, se demuestra por este criterio que las limitaciones de calor fueron despreciables.

Anexo G

Deducción de modelo cinético propuesto para hidrogenación de CO

El modelo cinético propuesto considera la etapa asociada a k_1 de la sub-ruta 1 de reacción presentada en anexo A como la cinéticamente relevante (KRS). Las coberturas de las especies adsorbidas (y de espacios vacíos) se designan como θ . El mecanismo propuesto corresponde a:



En primer lugar, suponiendo que las etapas de adsorción no disociativa del CO y disociativa del H están cuasi-equilibradas:

$$K_{\text{CO}} = \frac{\theta_{\text{CO}^*}}{P_{\text{CO}}\theta_*} \quad (G.1) \qquad K_{\text{H}_2} = \frac{\theta_{\text{H}^*}^2}{P_{\text{H}_2}\theta_*^2} \quad (G.2)$$

De estas 2 ecuaciones se pueden conocer las coberturas de las especies CO^* y H^* :

$$\theta_{\text{CO}^*} = K_{\text{CO}}P_{\text{CO}}\theta_* \quad (G.3) \qquad \theta_{\text{H}^*} = \sqrt{K_{\text{H}_2}P_{\text{H}_2}}\theta_* \quad (G.4)$$

Considerando la suposición inicial, que el paso KRS es el asociado a k_1 :

$$TOF = k_1\theta_{\text{CO}^*}\theta_* \quad (G.5)$$

Reemplazando la cobertura de CO^* (G.3) en (G.5):

$$TOF = k_1K_{\text{CO}} \cdot P_{\text{CO}}\theta_*^2 \quad (G.6)$$

En el balance de sitios en la superficie del catalizador se consideró que las especies superficiales CO^* y H^* , y sitios vacíos son predominantes.

$$1 = \theta_{\text{CO}^*} + \theta_{\text{H}^*} + \theta_* \quad (G.7)$$

Reemplazando (G.3) y (G.4) en (G.7) y despejando θ_* :

$$\theta_* = \frac{1}{1 + K_{\text{CO}}P_{\text{CO}} + \sqrt{K_{\text{H}_2}P_{\text{H}_2}}} \quad (G.8)$$

Finalmente, reemplazando (G.8) en (G.6) se determinó la expresión cinética de TOF para el paso cinéticamente relevante en cuestión:

$$TOF = k_1K_{\text{CO}} \frac{P_{\text{CO}}}{(1 + K_{\text{CO}}P_{\text{CO}} + \sqrt{K_{\text{H}_2}P_{\text{H}_2}})^2} \quad (G.9)$$

Anexo H

Procedimiento de modelación cinética

La determinación de las constantes cinéticas (k_1) y de adsorción (K_{CO} y K_{H_2}) se calculó a partir del método de mínimos cuadrados a cada temperatura.

Para la TOF modelada (H.1), se considera la ecuación deducida en anexo G y propuesta en sección 5.2.2

$$TOF_{Modelo} = \frac{k_1 K_{CO} \cdot P_{CO}}{(1 + K_{CO} P_{CO} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}})^2} \quad (H.1)$$

En que cada parámetro fue definido en sección 5.2.2.

La TOF experimental (H.2) se calcula a partir de datos medibles. Cada parámetro fue definido en la sección 4.2.2

$$TOF_{Experimental} = \frac{(y_{CO,E} - y_{CO,S}) \cdot F_t \cdot \frac{PM_{Fe}}{D \cdot \%Fe}}{y_{CO} \cdot \alpha \cdot m} \quad (H.2)$$

Para un set de “n” TOF (modeladas o experimentales) a diferentes presiones parciales de CO y H₂, a una cierta temperatura, se busca minimizar la función objetivo:

$$FO = \sum_1^{i=n} (TOF_{Modelo,i} - TOF_{Experimental,i})^2 \quad (H.3)$$

O bien,

$$FO = \sum_1^{i=n} \left(\frac{k_1 K_{CO} \cdot P_{CO,i}}{(1 + K_{CO} P_{CO,i} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2,i}})^2} - TOF_{Experimental,i} \right)^2 \quad (H.4)$$

Luego, se asignan valores iniciales de las constantes cinéticas y de adsorción.

La función objetivo (H.4) se minimiza mediante la herramienta “solver” de Microsoft Excel, usando el método GRG no lineal, y así se calculan las constantes.

Finalmente, se grafica el set de las “n” TOF modeladas en función de las “n” TOF experimentales y se evalúa la bondad del ajuste lineal (constantes en primera instancia son aceptadas si $y \approx x$; $R^2 \approx 1$).

Anexo I

Determinación de energía de activación del paso KRS, y entalpías y entropías de adsorción

La determinación de la energía de activación del paso KRS, E_a , se calcula a partir de la ecuación de Arrhenius (I.1); el cambio de entalpía, ΔH_i , y entropía de adsorción, ΔS_i , de i (CO e H₂), se calculan de la ecuación de Van't Hoff (I.2).

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (I.1)$$

$$K_i = \exp\left(\frac{-\Delta G_i}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-\Delta H_i + T\Delta S_i}{RT}\right) \quad (I.2)$$

El método para calcularlas fue linealizando (I.1) y (I.2):

$$\ln(k) = A - \frac{E_a}{RT} \quad (I.3)$$

$$\ln(K_i) = \frac{\Delta S_i}{R} - \frac{\Delta H_i}{RT} \quad (I.4)$$

Luego, graficando los logaritmos naturales de cada constante a cada temperatura, respecto al inverso de la temperatura, y comparando con ecuaciones (I.3) y (I.4), se calculan dichos parámetros,

Finalmente, se verifica el sentido físico de estos parámetros, a través del análisis de los criterios señalados en la sección 1.5.

Anexo J

Deducción matemática para la energía de activación aparente.

Para el mecanismo de reacción propuesto, se demostró en anexo G que:

$$TOF = k_1 \theta_{CO^*} \theta_* = k_1 K_{CO} \cdot P_{CO} \theta_*^2 \quad (J.1)$$

$$\theta_{CO^*} = K_{CO} P_{CO} \theta_* \quad \theta_{H^*} = \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}} \theta_* \quad \theta_* = \frac{1}{1 + K_{CO} P_{CO} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}}}$$

La energía de activación aparente E_{ap} se deduce matemáticamente a partir de

$$E_{ap} = R_g T^2 \frac{\partial \ln(TOF)}{\partial T} \quad (J.2)$$

Reemplazando la ecuación (J.1) en (J.2) y desarrollando matemáticamente:

$$E_{ap} = R_g T^2 \frac{\partial \ln(k_1 K_{CO} \cdot P_{CO} \theta_*^2)}{\partial T} = R_g T^2 \frac{\partial \ln(k_1)}{\partial T} + R_g T^2 \frac{\partial \ln(K_{CO})}{\partial T} + R_g T^2 \frac{\partial \ln(\theta_*^2)}{\partial T}$$

$$E_{ap} = E_a + \Delta H_{CO} + 2R_g T^2 \frac{\partial \ln(\theta_*)}{\partial T} \quad (J.3)$$

En que E_a corresponde a la energía de activación del paso KRS y ΔH_{CO} al cambio de entalpía de adsorción de CO. Desarrollando el último término de la ecuación (J.3) y reemplazando la relación para θ_* :

$$2R_g T^2 \frac{\partial \ln(\theta_*)}{\partial T} = -2R_g T^2 \frac{\partial \ln(1 + K_{CO} P_{CO} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}})}{\partial T}$$

$$2R_g T^2 \frac{\partial \ln(\theta_*)}{\partial T} = \frac{-2K_{CO} P_{CO}}{(1 + K_{CO} P_{CO} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}})} R_g T^2 \frac{\partial \ln(K_{CO})}{\partial T} - \frac{\sqrt{K_{H_2} P_{H_2}}}{(1 + K_{CO} P_{CO} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}})} R_g T^2 \frac{\partial \ln(K_{H_2})}{\partial T}$$

$$2R_g T^2 \frac{\partial \ln(\theta_*)}{\partial T} = -2\theta_{CO^*} \Delta H_{CO} - \theta_{H^*} \Delta H_{H_2}$$

Reemplazando esta última ecuación en (J.3) se obtiene finalmente la expresión de la energía de activación aparente en función de las coberturas y cambios de entalpías de adsorción para el modelo y mecanismo cinético propuesto.

$$E_{ap} = E_a + \Delta H_{CO}(1 - 2\theta_{CO^*}) - \Delta H_{H_2} \theta_{H^*} \quad (J.4)$$

En que E_a , ΔH_{CO} y ΔH_{H_2} se calculan de acuerdo a lo señalado en anexo I.