



Universidad de Concepción
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Química



Catalizadores de molibdeno sobre óxido de titanio para la oxidación selectiva de metanol

Por

Bastián Alexis Fuentes Soto

Memoria de Título presentada a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción para optar al título profesional de Ingeniero Civil Químico

Patrocinantes

Profesor Alejandro Karelovic Burotto

Ing. Gabriel Galdames Oliva

Comisión

Profesor Romel Jiménez Concepción

Julio 2023

Concepción, Chile

©2023 Bastián Alexis Fuentes Soto

©2023 Bastián Alexis Fuentes Soto

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento.

Agradecimientos

En primer lugar, quisiera agradecer a mi madre por darme el empujón final para estudiar ingeniería civil química en la UdeC y no en otro lado, lo que conllevó al desarrollo de estos seis años y medio en el DIQ, donde pude formarme como profesional y como persona. Sin esas palabras que me diste en el 2016, la historia hubiera sido totalmente distinta.

Quiero agradecer al profesor Alejandro y a Gabriel por la confianza depositada en mí al entregarme un tema tan complejo como éste, permitiendo interiorizarme y encantarme de la catálisis. Temas como éste enseñan la complejidad y belleza que se puede encontrar en la química y la catálisis heterogénea. Sin olvidar, las incontables veces donde entregaron su tiempo para ayudarme y orientarme con las dudas que tenía.

También quiero agradecer al equipo del laboratorio Carbocat, a Karen y Vero quienes siempre tuvieron la mejor disposición para ayudar e hicieron de este laboratorio un lugar agradable y acogedor para trabajar, realmente dan ganas de trabajar acá gracias a ellas. Sin olvidar a los chicos de postgrado como Tomás, Pancho y Sebastián quienes me ayudaron y aconsejaron más de una vez, logrando resolverme dudas que poseía en el momento.

A Catalina, por ser un apoyo fundamental este último año; un cable a tierra, la distracción y ayuda que siempre necesité en los momentos más críticos en el desarrollo de esta memoria, gracias por tu paciencia y el cariño que me has entregado. A Javiera, por ser una gran compañera de memoria, amiga y oyente de todas las divagaciones que me surgían en este trabajo, convirtiéndose en alguien con quien debatir sobre este tema y haciendo que no esté solo en esta investigación.

A mi familia, y en especial a mi papá, por aguantarme todos los caprichos que tuve durante estos años, gracias por su amor y apoyo incondicional.

A todas las amistades que desarrollé en la carrera, si bien no nombro a todos, el tiempo que dediqué a estudiar, reír, conversar, carretear y copuchar con cada uno de ustedes lo recordaré siempre en mi memoria, solo pido que podamos seguir manteniendo el contacto con el pasar de los años.

A los muchachos, por ser de esos amigos de la vida que te acompañan hace muchos pero muchos años, y a pesar de que no siempre estamos en contacto, celebran los logros de uno como propios, son unos grandes.

A todos ustedes, infinitas gracias por estar en este momento.

Resumen

La búsqueda de vías sustentables y de optimización de procesos para formar formiato de metilo (MF, HCOOCH_3) conllevó a estudiar la oxidación selectiva o parcial de metanol, la cual se utiliza para la síntesis de formaldehído (FA, HCHO), destacando sus altas velocidades de formación y la utilización de reactantes que están insertos en la economía circular del hidrógeno verde. Al profundizar en esta reacción, se encontró un proceso muy sensible a las características fisicoquímicas del catalizador utilizado y a las condiciones de operación.

Es por eso, que en este trabajo se estudió el efecto del aumento de carga de óxido de molibdeno (VI) soportado en TiO_2 ($\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$), estos fueron preparados por impregnación húmeda y utilizando ácido oxálico. Los materiales se caracterizaron mediante difracción de rayos X, fisisorción de N_2 y Reducción a Temperatura Programada (TPR – H_2). Se evaluó la cinética mediante experimentos de barrido de temperatura entre 100 y 300°C, y experimentos variando el tiempo de residencia en el lecho entre 30 a 120 $g_{cat} \cdot h/m^3_{flujo total}$.

La caracterización permitió identificar una fase cristalina de MoO_3 soportado en catalizadores de carga superior de 8 átomos Mo/nm^2 , lo que repercute en la cinética demostrando una notable variación en la selectividad y el rendimiento de MF. Éste pasaba de tener una selectividad y rendimiento del 70.33% y 13.87% respectivamente en un catalizador con MoO_3 altamente disperso, a un 21.45 y 7.42% en un catalizador en que MoO_3 no está disperso en el soporte.

Cuando la fase cristalina no está en el catalizador implica que el metal activo se encuentra disperso en el soporte, este hecho permite considerar nuevas rutas de formación de MF como la reacción de Tishchenko dada la interacción con el soporte.

Al comparar con otros estudios, se observa que los catalizadores cristalizados siguen la tendencia de otros trabajos donde se estudió esta reacción con el mismo catalizador, mientras que en catalizadores dispersos, el comportamiento observado es similar a catalizadores metálicos sin oxidar, e inclusive metales nobles como Pd.

Además, a través de las pruebas de tiempo de residencia, se identificó el hemiformal como el posible intermediario de la reacción en la formación de dimetoximetano (DMM, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$) y MF. Igualmente se observó cómo la velocidad de formación de productos ácidos (DMM) es más alta que la formación de productos redox (FA y MF) cuando el tiempo de residencia es menor.

En vista de la identificación parcial de intermediarios como hemiformal, carbonilo y formiato, se propone un mecanismo de reacción para estos catalizadores que podrá ser confirmado con futuras pruebas cinéticas con espectroscopia como *Operando*-FTIR.

Abstract

The research for sustainable pathways and process optimization for formation of methyl formate (MF, HCOOCH_3) led to the study of selective or partial oxidation of methanol, which is used for formaldehyde (FA, HCHO) synthesis, highlighting its high formation rates and the utilization of reactants embedded in circular economy of green hydrogen. Upon further investigation of this reaction, it was found that the process is highly sensitive to physicochemical characteristics of the catalyst and operating conditions.

Therefore, this study examines the effect of increased loading of supported molybdenum oxide (VI) on TiO_2 ($\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$). These were prepared by wet impregnation using oxalic acid. Materials were characterized using X-ray diffraction, N_2 physisorption, and temperature-programmed reduction (TPR - H_2). Kinetic was evaluated through temperature sweep experiments ranging from 100 to 300°C , as well as experiments varying residence time in catalytic bed from 30 to $120 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} / \text{m}^3_{\text{flujo total}}$.

Characterization allowed for identification of a crystalline phase of supported MoO_3 in catalysts with a higher loading of 8 Mo atoms/ nm^2 , which affects the kinetic, demonstrating a notable variation in selectivity and yield of MF. The selectivity and yield changed from 70.33% and 13.87%, respectively, in a catalyst with highly dispersed MoO_3 , to 21.45% and 7.42% in a catalyst where MoO_3 is not dispersed on the support.

When the crystalline phase is absent from the catalyst, it indicates that the active metal is dispersed on the support, allowing for the consideration of new pathways for MF formation, such as the Tishchenko reaction, due to the interaction with the support.

Comparing with other studies it can be observed that crystallized catalysts follow the trend of previous research on this reaction with the same catalyst, while dispersed catalysts exhibit behavior like that of unoxidized metallic catalysts, including noble metals like Pd.

Furthermore, through the residence time experiments, hemiformal was identified as the potential intermediate of the reaction in the formation of dimethoxymethane (DMM, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$) and MF. Likewise, it was observed that the formation rate of acidic (DMM) products is higher than that of redox products (FA y MF) when the residence time is lower.

Considering the partial identification of intermediates such as hemiformal, carbonyl and formate, a reaction mechanism is proposed for these catalysts, which can be confirmed through future kinetic tests with spectroscopy like *Operando*-FTIR.

Índice

1. Introducción.....	1
2. Objetivos	2
2.1 Objetivos Específicos.....	2
3. Marco Teórico	3
3.1. Oxidación parcial de metanol.....	3
3.2. Mecanismo de reacción	4
3.2.1. Mecanismo de reacción Mars - Van Krevelen	4
3.3 Mecanismos de reacción para la oxidación parcial de metanol	5
3.3.1 Mecanismo de reacción: formiato y dioximetileno como intermediarios ..	5
3.3.2 Mecanismo de reacción: Hemiformal como intermediario	8
3.4. Propiedades ácidas y redox.....	11
3.4.1 Acidez	11
3.4.2 Reducibilidad (sitios redox).....	15
3.5. Caracterización de catalizadores	16
3.5.1. Adsorción y desorción de nitrógeno.....	16
3.5.2 Difracción de rayos X (XRD).....	17
3.5.3 Reducción a Temperatura Programada (TPR)	17
4. Metodología	19
4.1. Síntesis de catalizadores	19
4.2. Caracterización de catalizadores (OE-1)	20
4.2.1. Isotermas adsorción y desorción con N ₂ para área superficial BET	20
4.2.2. Difracción de rayos X (XRD).....	21
4.2.3. Reducción a Temperatura Programada con H ₂ (TPR-H ₂).....	21
4.3 Pruebas cinéticas (OE-2)	21
4.3.1 Prueba estándar cinética de reacción (barrido de temperatura)	23
4.3.2 Pruebas de tiempo de residencia.....	24
5. Resultados y discusión.....	25
5.1. Caracterización de catalizadores (OE-1)	25
5.1.1. Difracción de rayos X.....	25
5.1.2. Fisisorción de nitrógeno.....	27

5.1.3. Reducción a Temperatura Programada con H ₂ (TPR-H ₂).....	28
5.2 Pruebas cinéticas (OE-2 y OE-3)	31
5.2.1 Barrido de temperatura	31
5.2.1.1 Energía de activación aparente	41
5.2.1.2 Comparación con estudios pasados.....	43
5.2.2 Efecto del tiempo de residencia sobre la selectividad.....	45
5.2.3 Mecanismo de reacción propuesto	53
6. Conclusiones	55
7. Recomendaciones	57
8. Referencias	58
Anexos	66
A.1 Cálculo para la alimentación del sistema.....	66
A.1.1 Alimentación experimento de tiempo de residencia	68
A.2 Recalibraciones GC.....	69
A.3. Recalibración FA en el GC utilizando el catalizador Fe ₂ (MoO ₄) ₃	69
A.4 Deconvoluciones	78
A.5 Difractogramas patrones de estructuras cristalinas de Molibdeno	82
A.6 Isotermas de adsorción y desorción de los catalizadores.....	83
A.7 Calibración y cálculos área bajo la curva experimentos TPR – H ₂	86
A.8 Balance de carbono.....	86
A.9 Detección de otros componentes	88
A.10 Cálculo de selectividad	90
A.11 Cálculo de conversión	93
A.12 Resultados actividad catalítica de los catalizadores 8 y 25 Mo/Ti	95
A.13 Cálculo de rendimiento	97
A.14 Cálculo de velocidad de reacción	100
A.15 Cálculo de energía de activación aparente.....	102
A.16 Limitaciones de transporte.....	102
Limitación difusional intrapartícula	102
Limitación térmica.....	104
A.17 Resultados actividad catalítica de los catalizadores 2.5 y 15 Mo/Ti en tiempo de residencia	107

Lista de Figuras

Figura 3.1 Esquema de reacción propuesto por Liu et al [21]	6
Figura 3.2 Esquema de reacción propuesto por Busca et al [30].	7
Figura 3.3 Esquema de reacción propuesto por Kaichev et al [20]	8
Figura 3.4 Esquema de reacción propuesto por Takahashi et al [50]	8
Figura 3.5 Esquema de reacción propuesto por Louis et al [51]	9
Figura 3.6 Esquema de reacción propuesto por Iglesia et al [39].	10
Figura 3.7 Esquema de reacción propuesto por Broomhead et al [12]	11
Figura 3.8 Acidez catalizadores MoO ₃ /TiO ₂ (P-25) a distintas cargas versus actividad catalítica [42]	13
Figura 3.9 TPD – NH ₃ sobre TiO ₂ (---) y MoO ₃ /TiO ₂ (____) [60]	14
Figura 3.10 Correlación entre la velocidad de reducción inicial y la velocidad de formación de ODH [39].	15
Figura 4.1 Sistema montado para la reacción de oxidación parcial de metanol.	23
Figura 5.1 Difractogramas de rayos X de los catalizadores sintetizados.	26
Figura 5.2 Difractogramas de rayos X de TiO ₂ y MoO ₃	27
Figura 5.3 Perfil TPR de los catalizadores sintetizados y MoO ₃ sin soportar.	30
Figura 5.4 Actividad catalítica de los catalizadores en función del tiempo en condiciones de reacción (●) 0.5 Mo/Ti y (▼) 2.5 Mo/Ti. A) Productos de la reacción. B) Reactivos de la reacción.	33
Figura 5.5 Selectividad y conversión de MeOH del catalizador 0.5Mo.	34
Figura 5.6 Selectividad y conversión de MeOH del catalizador 2.5Mo.	34
Figura 5.7 Actividad catalítica del catalizador (▲) 15 Mo/Ti. A) Productos de la reacción. B) Reactivos de la reacción.	36
Figura 5.8 Selectividad y conversión de MeOH del catalizador 15Mo.	37
Figura 5.9 Formación de DMM en todos los catalizadores a diferentes temperaturas.	38
Figura 5.10 Rendimiento de los catalizadores 0.5, 2.5 y 15 Mo/Ti a cada temperatura del experimento.	40
Figura 5.11 Gráfico semilogarítmico tipo Arrhenius para la velocidad de consumo de metanol sobre catalizadores MoO ₃ /TiO ₂	42
Figura 5.12 A) Selectividad y B) Conversión del catalizador 2.5Mo a diferentes tiempos de residencia a 225°C.	48
Figura 5.13 Rendimiento del catalizador 2.5 Mo/Ti a distintos tiempos de residencia y a temperatura fija (225°C).	49
Figura 5.14 A) Selectividad y B) Conversión del catalizador de 15Mo a diferentes tiempos de residencia a 200°C.	51
Figura 5.15 Selectividad de MF y DMM sin considerar FA en experimento de TR para el catalizador de 15 Mo/Ti a 200°C.	51

Figura 5.16 Rendimiento del catalizador 15 Mo/Ti a distintos tiempos de residencia y a temperatura fija (200°C).	52
Figura 5.17 Mecanismo de reacción detallado de la reacción de Tishchenko [45]	53
Figura 5.18 Mecanismo de reacción propuesto.....	54
Figura A.1 Difractograma de Rayos X del catalizador $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	71
Figura A.2 Isotermas de adsorción de N_2 para el catalizador $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	71
Figura A.3 Experimentos de actividad catalítica del catalizador $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$: Productos A) Experimento 1 y 2. B) Experimento 3	73
Figura A.4 Experimentos de actividad catalítica del catalizador $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$: Reactantes	74
Figura A.5 Calibración realizada a experimento 1 A. Basada en O_2 . B. Basada en H_2O	76
Figura A.6 Calibración realizada Experimento 2 A. Basada en O_2 . B. Basada en H_2O	77
Figura A.7 Señal convolucionada entre DMM y MF detectada en experimentos de actividad catalítica	79
Figura A.8 Ajuste por gaussiano bifurcado a las curvas de A) DMM y B) MF	80
Figura A.9 Deconvolución realizada al pico presentado en la figura A.7.....	81
Figura A.10 Patrones difractogramas de molibdeno: A) Mo [79], B) MoO_2 [80], C) MoO_3 [81].	83
Figura A.11 Isoterma de adsorción y desorción de N_2 para el soporte sin impregnar	84
Figura A.12 Isotermas de adsorción y desorción de N_2 de los catalizadores sintetizados y MoO_3 sin soportar. A) Catalizador 0.5 y 2.5Mo. B) Catalizador 8 y 15Mo. Catalizador 25Mo y MoO_3 sin soportar.....	85
Figura A. 14 Pico de metanol detectado en GC que presenta picos suaves aparte del principal	89
Figura A.13 Actividad catalítica catalizadores: (■) 8 Mo/Ti, (▲) 15 Mo/Ti, (◆) 25 Mo/Ti. A) Productos formados. B) Reactantes	97
Figura A.15 Actividad catalítica catalizadores A) 2.5 y B) 15 Mo/Ti en experimentos de tiempo de residencia	108

Lista de Tablas

Tabla 4.1 Gramos a utilizar de cada precursor para la síntesis de catalizadores..	19
Tabla 4.2 Catalizadores MoO ₃ /TiO ₂ sintetizados	20
Tabla 4.3 Flujos de alimentación del reactor para el barrido de temperatura.....	24
Tabla 5.1 Diámetro de partícula de MoO ₃ sobre el soporte	26
Tabla 5.2 Resultados de caracterización por adsorción y desorción de N ₂	28
Tabla 5.3 Cantidad consumo de H ₂ teórico ¹ vs experimental para primera reducción de MoO ₃	31
Tabla 5.4 Energía de activación aparente a partir del reactivo limitante para catalizadores de MoO ₃ /TiO ₂	43
Tabla 5.5 Energía de activación aparente a partir de los productos para catalizadores de MoO ₃ /TiO ₂	43
Tabla 5.6 Selectividad y conversión obtenida en este trabajo con catalizadores de MoO ₃ /TiO ₂ con distinta carga	43
Tabla 5.7 Selectividad reportada en literatura para la oxidación parcial de metanol utilizando diferentes catalizadores	44
Tabla A.1 Constantes de Antoine para presión de vapor de metanol en bar y °C	67
Tabla A.2 Flujos de alimentación del reactor utilizados en pruebas de tiempo de residencia.....	68
Tabla A.3 Factor de recalibración de los componentes detectados en el GC	69
Tabla A.4 Condiciones de reacción para pruebas cinéticas de calibración de FA	72
Tabla A.5 Factores de calibración obtenido de los experimentos	77
Tabla A.6 Desviación respecto a 0 en el balance de C según factor de calibración utilizado a distinta temperatura.....	78
Tabla A.7 Selectividad del catalizador Fe – Mo en experimento 1 y 2	78
Tabla A.8 Secciones donde se aplicaron deconvoluciones a señal de DMM – MF	81
Tabla A.9 Calibración de consumo de H ₂ para pruebas de TPR.....	86
Tabla A.10 Porcentaje de error en el balance de C en pruebas de barrido de temperatura para cada catalizador.....	87
Tabla A.11 Porcentaje de error en el balance de C en pruebas de tiempo de residencia para cada catalizador.....	87
Tabla A.12 Secciones en que se observa más de un pico en la señal de MeOH .	89
Tabla A.13 Selectividad del catalizador 0.5 Mo/Ti en barrido de temperatura.....	91
Tabla A.14 Selectividad del catalizador 2.5 Mo/Ti en barrido de temperatura.....	91
Tabla A.15 Selectividad del catalizador 8 Mo/Ti en barrido de temperatura	92
Tabla A.16 Selectividad del catalizador 15 Mo/Ti en barrido de temperatura.....	92
Tabla A.17 Selectividad del catalizador 25 Mo/Ti en barrido de temperatura.....	92
Tabla A.18 Selectividad del catalizador 2.5 Mo/Ti en tiempo de residencia	92
Tabla A.19 Selectividad del catalizador 15 Mo/Ti en tiempo de residencia.....	93
Tabla A.20 Conversión de MeOH en barrido de temperatura	94

Tabla A.21 Conversión de O ₂ en barrido de temperatura.....	94
Tabla A.22. Conversión de MeOH en tiempo de residencia.....	94
Tabla A.23 Conversión de O ₂ en tiempo de residencia.....	95
Tabla A.25 Rendimiento del catalizador 0.5 Mo/Ti en barrido de temperatura.....	98
Tabla A.26 Rendimiento del catalizador 2.5 Mo/Ti en barrido de temperatura.....	98
Tabla A.27 Rendimiento del catalizador 8 Mo/Ti en barrido de temperatura.....	98
Tabla A.28 Rendimiento del catalizador 15 Mo/Ti en barrido de temperatura.....	98
Tabla A.29 Rendimiento del catalizador 25 Mo/Ti en barrido de temperatura.....	99
Tabla A.30 Rendimiento del catalizador 2.5 Mo/Ti en tiempo de residencia.....	99
Tabla A.31 Rendimiento del catalizador 15 Mo/Ti en tiempo de residencia.....	99
Tabla A.32 Segmentos donde se realizan los cálculos de velocidad de reacción	100
Tabla A.33 Velocidad de reacción de los catalizadores dispersos en barrido de temperatura.....	101
Tabla A.34 Velocidad de reacción de los catalizadores cristalizados en barrido de temperatura.....	101
Tabla A.35 Velocidad de reacción de los catalizadores 2.5 y 15 Mo/Ti en tiempo de residencia.....	101
Tabla A.36 Número de Weisz – Prater para catalizadores de MoO ₃ /TiO ₂ a sus condiciones límites.....	104
Tabla A.37 Valor de criterio de Mears para catalizadores de MoO ₃ /TiO ₂ a sus condiciones límites.....	107

Glosario

- FA : Formaldehído
- DMM : Dimetoximetano
- MF : Formiato de metilo
- DME : Dimetiléter
- AF : Ácido fórmico
- OE : Objetivo específico
- HMoA : Heptamolibdato de amonio
- Ac. Ox. : Ácido Oxálico
- NFe : Nitrato de hierro (III)
- GC : Cromatógrafo de gases
- FID : Detector de ionización de llama
- FIDm : Detector de ionización de llama con metanizador
- TCD : Detector de conductividad térmica
- TPR : Reducción a Temperatura Programada
- TPD : Desorción programada temperatura
- XRD : Difractograma de rayos X
- D : Dispersión
- dp : Diámetro de partícula
- TOF : Turnover frequency
- TR – X : Tiempo de residencia a $X \cdot g_{cat} \cdot h / m^3_{flujo}$

Nomenclatura

- ΔH_r : Entalpía de reacción a temperatura T
- X_i : Conversión del reactante i
- S_i : Selectividad del producto i
- Y_i : Rendimiento del producto i
- N_{W-P} : Número de Weiss – Prater para el catalizador j
- F_k : Flujo volumétrico del gas k

1. Introducción

Industrialmente, la oxidación selectiva o parcial de metanol es la reacción que se usa para la síntesis de formaldehído (FA, HCHO), utilizando catalizadores de óxidos metálicos, donde destaca el uso del catalizador $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, y temperaturas de reacción entre 270-400°C a presión atmosférica [1].

Cuando se trabaja a bajas temperaturas de reacción (<300°C) se aprecia la aparición de otros productos como dimetiléter (DME, CH_3OCH_3), dimetoximetano (DMM, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$), formiato de metilo (MF, HCOOCH_3), ácido fórmico (AF, HCOOH), además de productos de oxidación completa como CO y CO_2 [2]. Por lo tanto, existen al menos cinco reacciones en paralelo que compiten entre sí durante la oxidación parcial de metanol, y dependiendo tanto de las propiedades del catalizador como de la temperatura de operación, es que varía el producto principal de este proceso químico, y esto sin contar las reacciones en serie que se producen entre los productos.

Centrándose en el MF, este producto es considerado un símil de las moléculas de la química C1, la cual hace alusión a todas las moléculas que poseen un átomo de carbono, tales como CO_2 , CO, CH_4 , CH_3OH , HCHO, entre otras moléculas [3], y si bien, el formiato de metilo tiene más de un átomo de carbono, este compuesto es de interés dado que es un intermediario para la producción de ácido fórmico, dimetilformamida, ácido acético, entre otros productos químicos [4].

Por lo tanto, el MF es un producto importante para la industria química y que además, entrega una oportunidad de valor a la catálisis heterogénea, dado que actualmente la producción comercial del MF es mediante la carbonilación de metanol en fase líquida utilizando metóxido de sodio como catalizador homogéneo [4], [5]. Y si bien existen más reacciones que sintetizan formiato de metilo mediante catálisis heterogénea como la deshidrogenación directa de metanol [6], la dimerización de formaldehído [7], la esterificación de metanol y ácido fórmico [8] y la formación directa desde gas de síntesis [4], la oxidación parcial de metanol se destaca por ser una reacción de altas velocidades, que es realizada a presión atmosférica, además de contribuir de manera positiva a la sustentabilidad ambiental, al considerar que el reactante, es decir el metanol, puede ser producido mediante la reutilización de CO_2 e H_2 , idealmente producido mediante fuentes renovables, y así se promueve el desarrollo de una economía basada en el hidrógeno verde [9].

En la literatura, se han hecho investigaciones con catalizadores soportados de óxidos metálicos [10]–[34] y metales nobles [35]–[38], y en todas estas investigaciones concuerdan que las propiedades ácidas y redox del catalizador tienen una gran influencia en la selectividad de los productos de la reacción. Catalizadores más ácidos tienden a producir dimetoximetano como producto

principal [39], mientras que catalizadores más redox tienden a producir formiato de metilo, considerando que estén en las mismas condiciones de operación.

En este estudio, el catalizador a utilizar corresponde a óxido de molibdeno (VI) soportado en óxido de titanio ($\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$), donde el soporte utilizado corresponde a su formulación P-25 (66% anatasa y 33% rutilo). Según estudios, el MoO_3 es un óxido que puede presentar enlaces de oxígeno terminal ($\text{Mo}=\text{O}$) [40], lo cual resulta beneficioso para la reacción. Además, es un óxido que presenta una primera reducción a bajas temperaturas (aprox. 350°C) cuando está soportado en TiO_2 [18], lo cual implica una mejor actividad en la formación de productos redox [41].

Por su parte, el TiO_2 es un soporte anfótero que mejora la reducibilidad del metal soportado [39], además de ser un sólido que entrega acidez tipo Lewis [42], [43], y dependiendo de la forma cristalina que tenga, ya sea anatasa o rutilo, la reacción puede favorecer la formación de un producto u otro [10], [33].

Por tanto, se busca sintetizar catalizadores de $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ con diferentes cargas de molibdeno, lo que conlleva a que existan catalizadores con distinta carga ácida que permita la formación de productos que utilizan sitios Lewis y Brønsted, aportados tanto por el soporte como el molibdeno. Además, las diversas cargas de este metal soportado formarán sitios redox contribuyendo la producción de productos a partir de la deshidrogenación oxidativa de metanol. De esta manera, se realizarán estudios de las propiedades superficiales de este catalizador mediante experimentos de caracterización estructurales y de cinética de reacción, determinando los efectos de la adición de molibdeno sobre el óxido de titanio en la actividad y selectividad hacia el producto deseado, es decir, formiato de metilo.

2. Objetivos

Estudiar el efecto de las propiedades ácidas y redox del soporte en la actividad de catalizadores de molibdeno en la oxidación parcial de metanol a formiato de metilo.

2.1 Objetivos Específicos

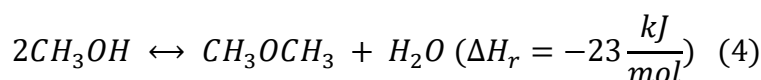
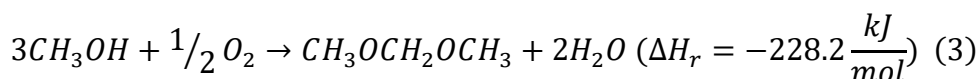
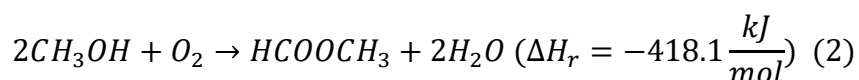
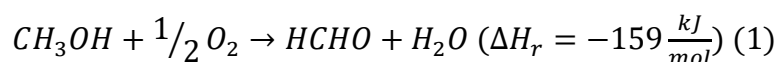
1. Estudiar las propiedades estructurales y fisicoquímicas de catalizadores $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ preparados con cantidades crecientes de molibdeno. (OE-1)
2. Estudiar la cinética de oxidación parcial de metanol sobre los catalizadores preparados, a partir de mediciones en reactor de lecho fijo. (OE-2)
3. Determinar el efecto de las propiedades fisicoquímicas sobre la actividad y selectividad a los diferentes productos de oxidación de la reacción. (OE-3)

3. Marco Teórico

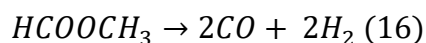
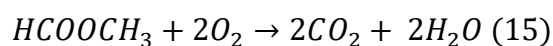
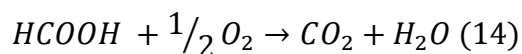
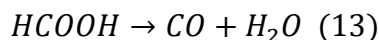
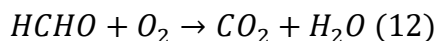
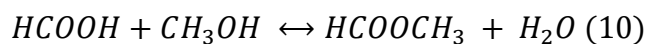
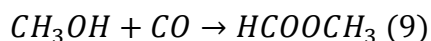
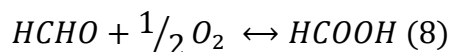
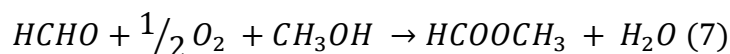
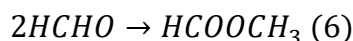
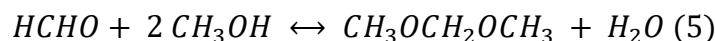
3.1. Oxidación parcial de metanol

Como se mencionó en la introducción, la oxidación parcial de metanol puede tener al menos cinco reacciones en paralelo, pero no son las únicas reacciones involucradas, se deben considerar las reacciones en serie que podrían suceder en conjunto.

Las reacciones de la oxidación parcial de metanol que forman los productos principales como FA, MF, DMM y DME son [2]:



Ahora bien, no se deben descartar las reacciones en serie que se pueden producir entre productos y subproductos [1], [7], [23], [44], [45]:



Como es evidente, existen muchas reacciones secundarias que pueden suceder en este proceso, y la formación o no de cada uno de los productos estará influenciado tanto por el catalizador (metálico u óxido) utilizado; la forma que fue preparado, su estructura y morfología, la activación y la superficie de oxígeno presente, las propiedades ácidas (sitios ácidos tipo Brønsted o Lewis), reducibilidad, dispersión, área específica del catalizador, como también por las condiciones en que se realiza la reacción, como temperatura, tiempo de residencia, porcentaje de alimentación de los reactivos, reactivo limitante y el agua formada o existente en el proceso [46], [47].

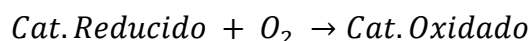
3.2. Mecanismo de reacción

En la catálisis, cuando un reactivo se adsorbe sobre la superficie del catalizador puede reaccionar de diferentes maneras para formar el producto de reacción, creando así un ciclo de pasos elementales de las interacciones que tienen los reactivos con la superficie catalítica. Para explicar esta serie de pasos elementales y los posibles intermediarios que se forman, existen distintos modelos que se ajustan a las distintas reacciones y catalizadores que pueden existir. Los modelos comúnmente conocidos son los mecanismos de Langmuir – Hinshelwood, que señala que todos los reactivos se adsorben cada uno en un sitio activo del catalizador, reaccionan directamente en esa superficie, y luego se desorbe la molécula formada. Y también está el mecanismo Eley – Rideal, el cual relaciona el comportamiento que existe entre una molécula adsorbida en la superficie del catalizador y otra molécula que se encuentra en fase gas (no adsorbida) que reaccionan y dan paso a un nuevo producto [48].

Por otro lado, si se busca una forma de estudiar el comportamiento de las reacciones de oxidación y reducción sobre un catalizador, existe un tercer mecanismo que puede explicar de mejor manera qué es lo que sucede en la superficie, el cual es el mecanismo de Mars - Van Krevelen.

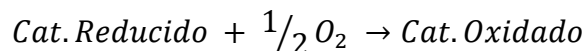
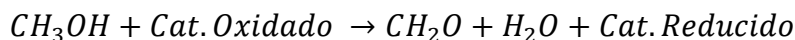
3.2.1. Mecanismo de reacción Mars - Van Krevelen

El mecanismo de Mars - Van Krevelen fue originalmente estudiado y postulado para reacciones de oxidación del dióxido de azufre y de hidrocarburos pesados (como el naftaleno) en catalizadores de vanadio [49], ellos postulan a grandes rasgos los siguientes pasos elementales para ambas reacciones:



Desarrollando las ecuaciones de velocidad de reacción y aplicándolos a datos cinéticos que ellos poseían, se confirmó que estos pasos son congruentes para las reacciones que estudiaron, formando lo que se conoce como el ciclo redox de Mars - Van Krevelen.

Este mecanismo también es aplicable para la oxidación parcial de metanol, a cualquiera de sus reacciones en paralelo donde exista una oxidación. A modo de ejemplo se mostrará el caso general de la reacción de formación de FA [1]:



Hay que tener en cuenta que la generalidad de este mecanismo no es suficiente para explicar comportamiento exacto de la reacción de oxidación de metanol, dado que existen más pasos elementales para la formación de DMM y MF, al igual que distintos intermediarios de la reacción. Es en este último punto donde distintos autores proponen diferentes intermediarios de reacción para la formación de MF y DMM, los cuales serán presentados a continuación.

3.3 Mecanismos de reacción para la oxidación parcial de metanol

3.3.1 Mecanismo de reacción: formiato y dioximetileno como intermediarios

Primeros estudios sobre la oxidación parcial de metanol postulaban que el mecanismo que regía era la progresiva deshidrogenación de metanol, pasando por formaldehído y luego a formiato en la superficie del catalizador.

Liu et al [21] estudiaron la fotooxidación de metanol en catalizadores de MoO_3/TiO_2 (P-25), y basados en sus resultados proponen el esquema de reacción de la figura 3.1.

El primer paso corresponde a la adsorción disociativa de metanol utilizando sitios tanto del MoO_3 como del TiO_2 , luego el metoxilo adsorbido puede seguir la ruta no-oxidativa (hacia la formación de DME) u oxidarse extrayendo átomos de H para producir CH_2O adsorbido.

A partir de ahí, la reacción puede seguir 3 vías: desorción, donde se liberaría FA del catalizador; reacción de condensación la cual formaría DMM, este paso se suele dar a bajas conversiones de metanol y es favorecida a bajas temperaturas; y la tercera opción es una nueva oxidación la cual produciría formiato aún adsorbido en el catalizador. Estas dos últimas vías mencionadas son posibles mediante ataques nucleófilos al carbono del CH_2O adsorbido, ya sea por especies vecinas para formar DMM o por un anión superficial de O^{2-} permitiendo la oxidación a formiato.

Como último paso del esquema se encuentra el formiato adsorbido, donde nuevamente existen 3 vías a seguir: una reacción de condensación, donde esta vez el producto que se forma es MF; una descomposición directa del formiato para producir CO; o una descomposición oxidativa que produciría CO_2 .

Ahora bien, en este estudio no descartan que MF se produce de manera directa a través de FA por la reacción (6).

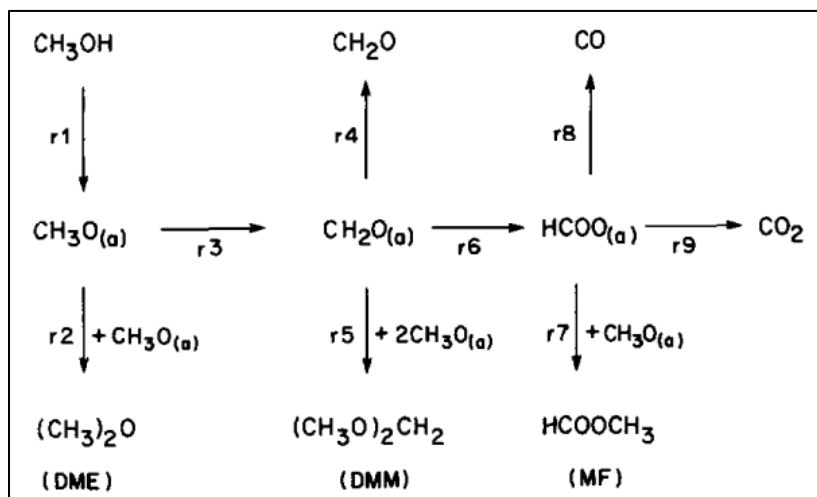


Figura 3.1 Esquema de reacción propuesto por Liu et al [21]

Más adelante, Elmi et al [23], [30] analizó la oxidación parcial de metanol en catalizadores de óxidos de V-Ti sintetizados mediante coprecipitación, donde además de estudiar la oxidación de metanol, vieron reacciones que involucraban ácido fórmico, DMM, MF y formaldehído como reactantes. Y a partir de estos resultados, propusieron el esquema visto en la figura 3.2 para los catalizadores que ellos prepararon.

Al igual que el mecanismo anterior, los primeros pasos siguen siendo la deshidrogenación de metanol y la posterior oxidación del metoxilo a formaldehído. Pero es en la formación de DMM donde aparece la gran diferencia con el esquema de Liu, el FA pasa de estar adsorbido en un sitio a dos sitios activos, formando una especie llamada dioximetileno. Y es a partir de este intermediario que se produce DMM y la oxidación de esta daría lugar al formiato.

Una vez llegado al formiato, el esquema de reacción de Elmi comparte las vías posibles del mecanismo de Liu, pero además, agrega al esquema el ácido fórmico como uno de los posibles productos de la oxidación parcial de metanol.

Otro punto llamativo de este mecanismo es que debido a los estudios que realizaron, concluyeron que las reacciones inversas que involucran a todos los productos de la reacción son posibles, a excepción del paso cinéticamente relevante que corresponde a la deshidrogenación del metoxilo adsorbido.

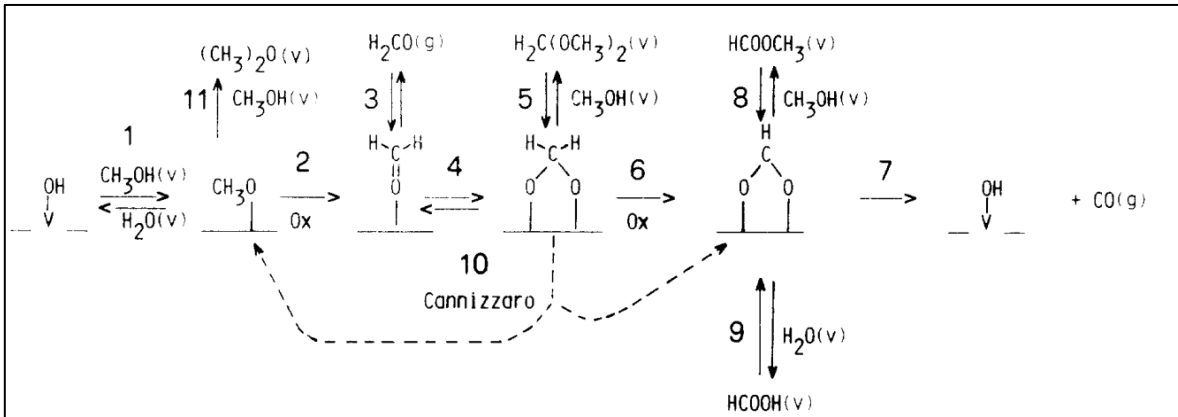


Figura 3.2 Esquema de reacción propuesto por Busca et al [30].

En un estudio más reciente, Kaichev et al [20] utilizaron catalizadores de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (anatasa) preparados por impregnación húmeda incipiente. Gracias a sus estudios cinéticos y experimentos con técnicas superficiales sensibles como XPS, NAP, XANES, FTIR y TPR propusieron el esquema de reacción presentado en la Fig. 3.3

Si bien este mecanismo no presenta ninguna diferencia en los pasos cinéticos con el esquema desarrollado por Elmi, sí muestra más detalladamente las interacciones de los intermediarios adsorbidos con la estructura del catalizador. De hecho, se puede apreciar cómo la deshidrogenación de metanol forma un grupo metoxilo e hidroxilo uniéndose al catión de vanadio y a un enlace de oxígeno de la interfase del metal – soporte respectivamente. Además, a medida que avanza la oxidación de la especie adsorbida, este mecanismo muestra cómo se reajusta la monocapa polimérica del catalizador, señalando qué tanto debe reducirse el vanadio y las vacancias de oxígeno que quedan en la superficie, formando un esquema circular el cual sería congruente con los ciclos redox Mars – Van Krevelen.

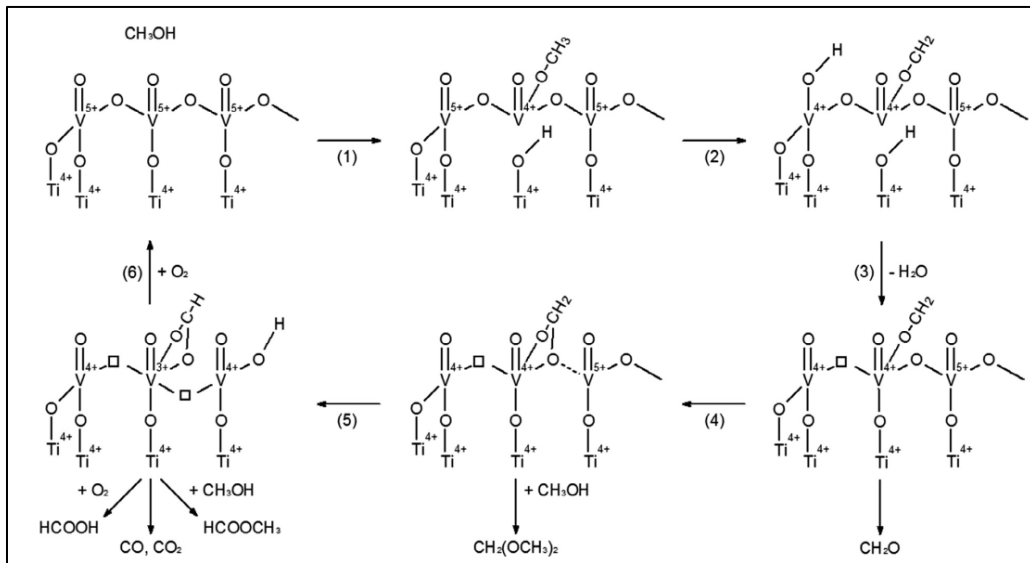


Figura 3.3 Esquema de reacción propuesto por Kaichev et al [20]

3.3.2 Mecanismo de reacción: Hemiformal como intermediario

Por otro lado, otros investigadores señalan que el mecanismo de reacción de la oxidación parcial de metanol no se lleva cabo de una forma lineal a través de la participación de formiato y/o dioximetileno como intermediarios, si no a través de una especie llamada hemiformal, la cual genera que la formación de productos de oxidación selectiva no sea de manera directa de la constante oxidación de metanol.

Wachs et al [38] mencionaron la aparición de hemiformal como intermediario de la reacción sobre catalizadores de plata (110) al estudiar la reacción utilizando CH₃OH y CH₃OD, destacando los pasos limitantes y los intermediarios para formar FA y MF. Esto más adelante sería apoyado por Takahashi et al [50] al estudiar la oxidación de metanol y utilizar FA como reactante, lo cual los llevo a proponer el esquema de reacción, de la figura 3.4, para la formación de MF a partir de FA.

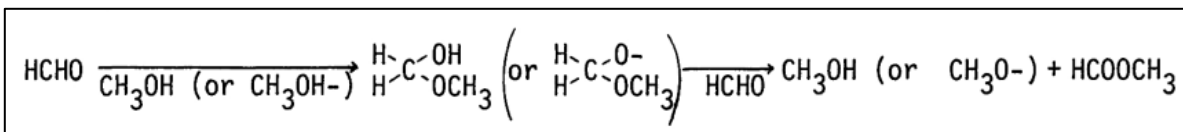


Figura 3.4 Esquema de reacción propuesto por Takahashi et al [50]

Más adelante el esquema sería respaldado por Louis et al [51], quienes estudiaron la oxidación de metanol sobre catalizadores de MoO₃/SiO₂, proponiendo un mecanismo más completo desde el metanol a MF, tal como se observa en la figura 3.5.

Un punto interesante de este mecanismo es que la oxidación de metanol a FA se puede dar simultáneamente en grupos hidroxilos en la superficie de la sílice

formando metoxilos u oxidarse en el molibdeno, pero ellos realizan la suposición de que una vez siendo FA, éste migra al soporte y es aquí donde se forma el intermediario del hemiformal (hemiacetal en la figura), esto debido a que trabajaron con catalizadores con una alta dispersión. Pero al igual que en el mecanismo propuesto por Takahashi, para la formación del intermediario es necesario que exista una especie metoxilo y FA adsorbidos en el catalizador

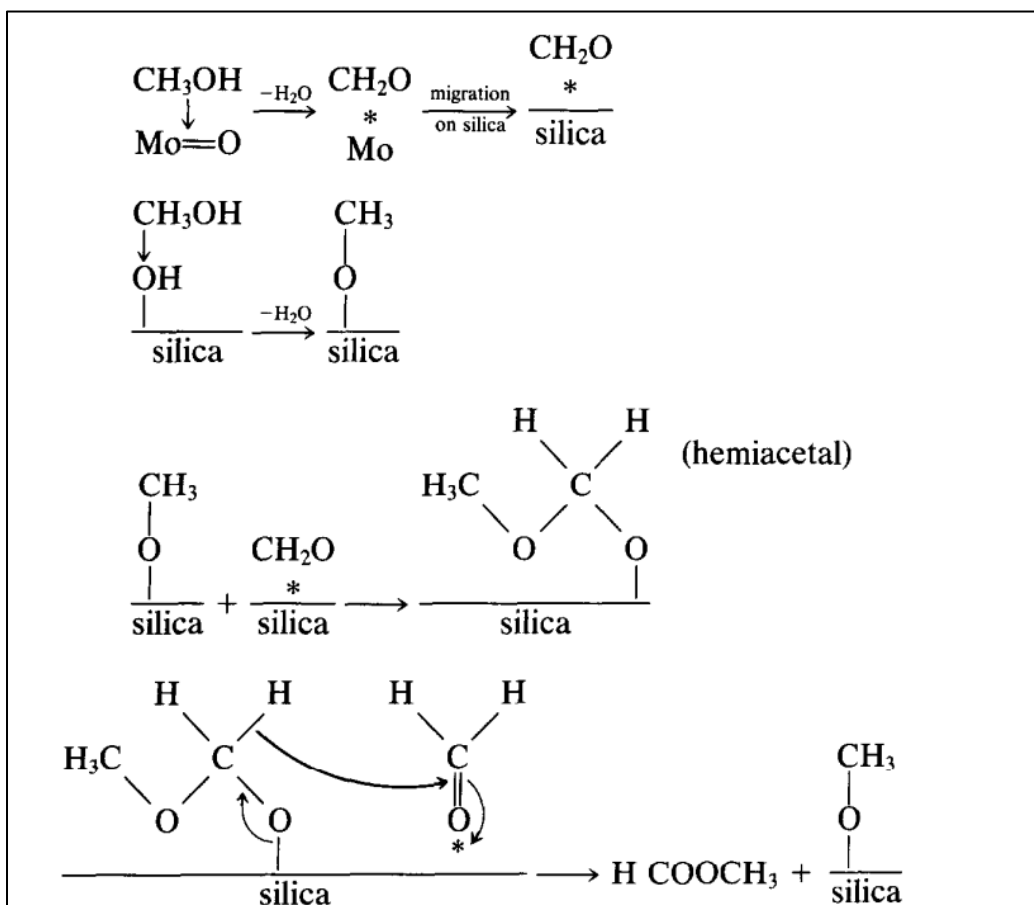


Figura 3.5 Esquema de reacción propuesto por Louis et al [51]

La incorporación del DMM en el mecanismo del hemiformal sería estudiado en el trabajo realizado por Iglesia y Liu [39], quienes estudiaron la oxidación parcial de metanol con catalizadores de RuO₂ soportados en Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, SnO₂ y MgO los cuales poseían una densidad similar de Ru entre ellos. Este estudio mostró que soportes que poseen sitios ácidos como SiO₂ y Al₂O₃ favorecen la síntesis de DMM, mientras que TiO₂, ZrO₂ y SnO₂, que son superficies anfóteras, favorecen la formación de MF al poseer mayores cualidades redox.

También mediante la caracterización por Reducción a Temperatura Programada (TPR), observaron que en estas superficies anfóteras había una mayor facilidad para reducir RuO₂, complementando lo observado en las pruebas cinéticas.

En este mecanismo de reacción, el cual puede ser revisado en la figura 3.6, coinciden en que el paso cinéticamente relevante es la deshidrogenación de metanol en un sitio activo redox utilizando oxígeno terminal y que la formación de MF a partir del hemiformal es un paso irreversible. Respecto al hemiformal, indican que este intermediario también es capaz de producir DMM en sitios ácidos siendo un proceso reversible, al igual que la formación de este hemiformal es reversible respecto al FA.

Además, al estudiar la combinación de los soportes TiO_2 y Al_2O_3 en distintas proporciones, observaron notables variaciones en las selectividades de DMM, MF y FA en sus catalizadores, esto les permitió corroborar que para la formación de MF y DMM se necesita un acoplamiento secuencial entre FA y el metoxilo, lo cual ha sido lo propuesto por los autores mencionados anteriormente en esta sección.

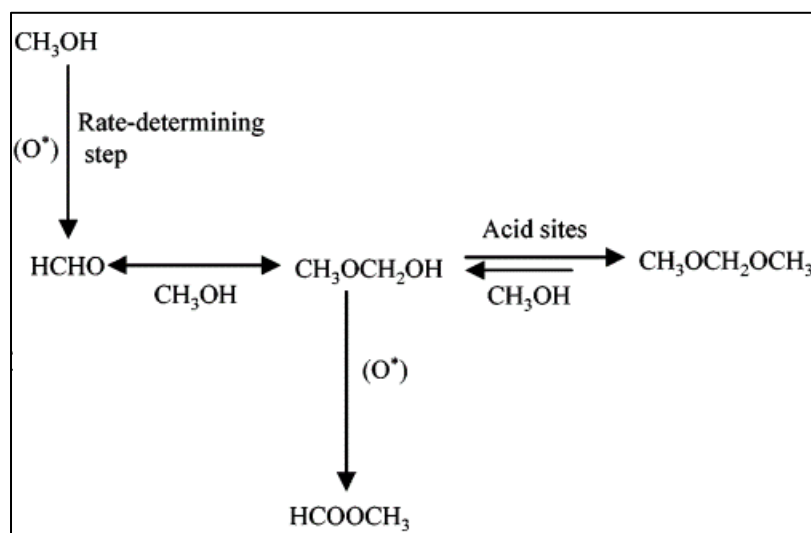


Figura 3.6 Esquema de reacción propuesto por Iglesia et al [39]

En un estudio más reciente, Broomhead et al [12] formaron un mecanismo de reacción más completo basado en el uso del hemiformal (HF) como intermediario, donde aparte de FA, DMM y MF, también consideran ácido fórmico como producto de la reacción, lo que le permite al mecanismo considerar más rutas de formación de MF tal como se ve en la figura 3.7. Los estudios que realizaron determinaron la influencia del tipo de sitio activo, ya sea sitios redox, Brønsted o ácido-base de Lewis.

Respecto a la influencia del tipo de sitio, destacan que sitios ácidos, ya sean Brønsted o Lewis favorecen la formación del hemiformal y posteriormente DMM cuando la reacción se realiza a bajas temperaturas ($\approx 50\text{-}150^\circ\text{C}$) dada la fase de equilibrio del intermediario.

Por otro lado, para la formación de MF existen distintas reacciones secundarias que convergen en la formación de este producto. Por un lado, se tiene la vía

redox-ácida a partir del FA, donde se somete al rompimiento de un enlace C-H para la formación de ácido fórmico (redox) y posteriormente mediante un ataque nucleofílico de metanol se llega al producto (ácida) señalado como 3a y 3b en la figura 3.7. También existe una vía directa a partir del FA mediante la dimerización de este compuesto utilizando un ácido de Lewis (3c). Y finalmente está la vía a partir del hemiformal, también mediante el rompimiento de un enlace C-H (3d). Estos autores, además, descartan la formación directa de MF a partir de la oxidación de DMM dado que, al oxidarse este compuesto, los productos principales que se obtienen es metanol y FA, observando de igual manera que la velocidad de formación de MF 9.5 veces más lenta que los productos anteriores, por ende, no es un proceso que se dé directamente. Un punto para destacar de este mecanismo es que no discuten la participación de productos de oxidación completa en sus esquemas de reacción.

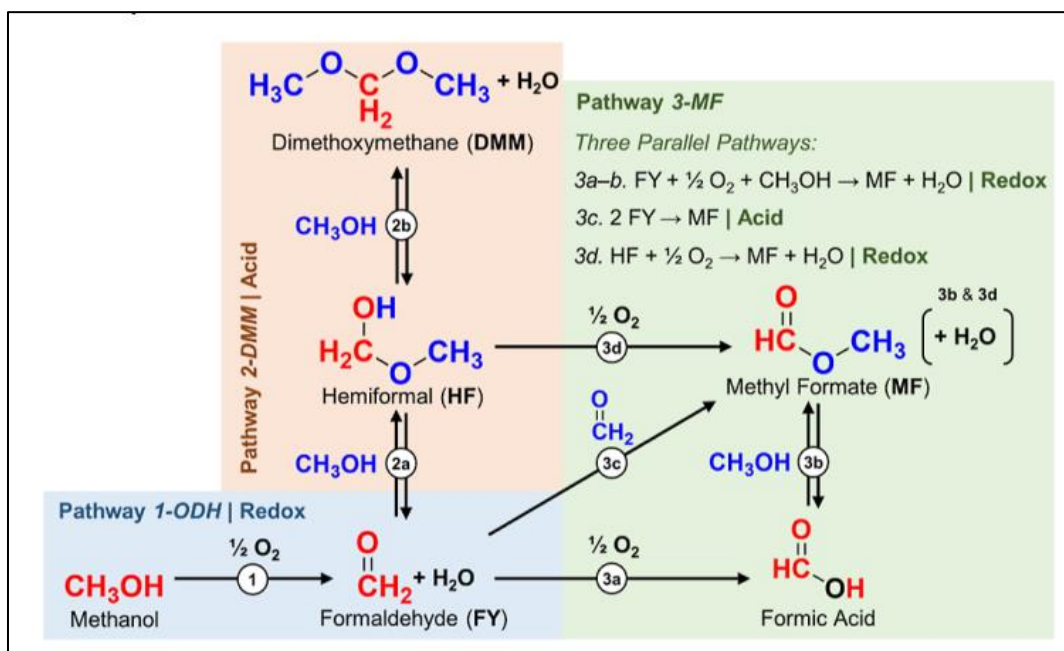


Figura 3.7 Esquema de reacción propuesto por Broomhead et al [12]

3.4. Propiedades ácidas y redox

Como se mencionó en la sección 3.1, las propiedades que posea el catalizador influenciarán directamente a los productos que se pueden obtener de la reacción y como se vio en la sección 3.3, que el catalizador sea más ácido o tenga mayor característica redox hará que la reacción favorezca a un producto u otro. Por ende, serán en estas características que se profundizará para conocer el impacto que tienen en el catalizador y la reacción.

3.4.1 Acidez

En la química, existen dos formas principales para definir la acidez [52], [53]:

- Acidez tipo Lewis: capacidad o tendencia de una sustancia para aceptar un par de electrones.
- Acidez tipo Brønsted: capacidad o tendencia de una sustancia para ceder protones o enlaces de hidrógeno (H^+).

Estas definiciones se aplican también a sólidos y/o sitios activos con el concepto de sitios ácidos Lewis o Brønsted [54]. En el caso de los óxidos metálicos, los sitios Brønsted se forman gracias a grupos hidroxilos residuales que quedan en la superficie después de una deshidratación de alguna sustancia, por ende, un sitio ácido de Brønsted tiene la siguiente forma: $M-OH$. Mientras que los sitios Lewis serán las superficies donde existe intercambio de electrones, donde los ácidos hacen alusión al metal utilizado que actúa como catión, es decir, M^+ , mientras que los enlaces de oxígeno que acompañan al metal (O^-) corresponden a sitios básicos de Lewis [55].

Un punto para tener en cuenta de la acidez es que esta propiedad es muy dependiente del área superficial del sólido [42], hay estudios que relacionan directamente estas propiedades, donde un catalizador con mayor área superficial será más ácido. Y ligado a esto, es que otro factor importante en la síntesis de catalizadores ácidos es la temperatura de calcinación [56].

La acidez es posible estudiarla mediante los siguientes experimentos de caracterización [54]:

- TPD – NH_3 : este procedimiento consiste en el estudio de la fuerza de acidez de un sólido mediante la cuantificación del calor de desorción de NH_3 y rango de temperaturas en que ocurre.
- Adsorción de piridina mediante IR: este procedimiento identifica el tipo de sitio (Lewis o Brønsted) que está presente en el sólido gracias a la señal de IR que entrega, permitiendo además relacionar ambos sitios con la intensidad que tienen las señales [57].

Centrándose en la oxidación parcial de metanol, y como se pudo apreciar en la sección 3.3, los sitios ácidos juegan un rol fundamental dado que una reacción de deshidrogenación oxidativa (ODH) necesita sitios ácidos Lewis y una deshidratación necesita sitios Brønsted [55]. Por otro lado, se debe considerar que para la formación de DMM mediante hemiformal, se necesita de sitios ácidos, sin olvidar que este intermediario también es capaz de formar MF [12]. Además, la reacción de Tishchenko para la formación directa de MF a partir de dos moléculas de FA, necesita un sitio ácido Lewis [7], [45]. Ante todo esto, resulta importante que el catalizador a utilizar posea propiedades ácidas para utilizarlo en esta reacción.

En lo que respecta al catalizador MoO_3/TiO_2 (P-25; 66% anatasa y 33% rutilo [42], [43], [56], [58], [59]) hay diversos estudios que señalan que en este catalizador existen sitios Lewis, los cuales son principalmente aportados por la fase anatasa

del titanio [42] mientras que los sitios Brønsted son provistos por el molibdeno [55]–[57].

Papp et al [42], estudiaron este catalizador en degradación de 1,4-diclorobenceno mediante fotocatalisis, en este trabajo señalan que la actividad de la reacción está fuertemente ligada a la acidez de la superficie, donde al ser el Mo un fuerte catión de valencia (+6), cuando este metal esta soportado en Ti se introduce un exceso de carga positiva en la superficie del metal llegando a un máximo, y una vez llegado a este máximo de acidez, éste se mantendrá constante independiente de la carga añadida de molibdeno. Este punto fue alcanzado en la muestra que contiene un 2.5% molar de Mo en el soporte, por otro lado, la actividad de la reacción ácida se verá afectada negativamente en las muestras que contenían más carga impregnada debido a la presencia de un excedente de sitios ácidos y la formación de capas de metal inactivo. Esto se puede apreciar en la figura 3.8.

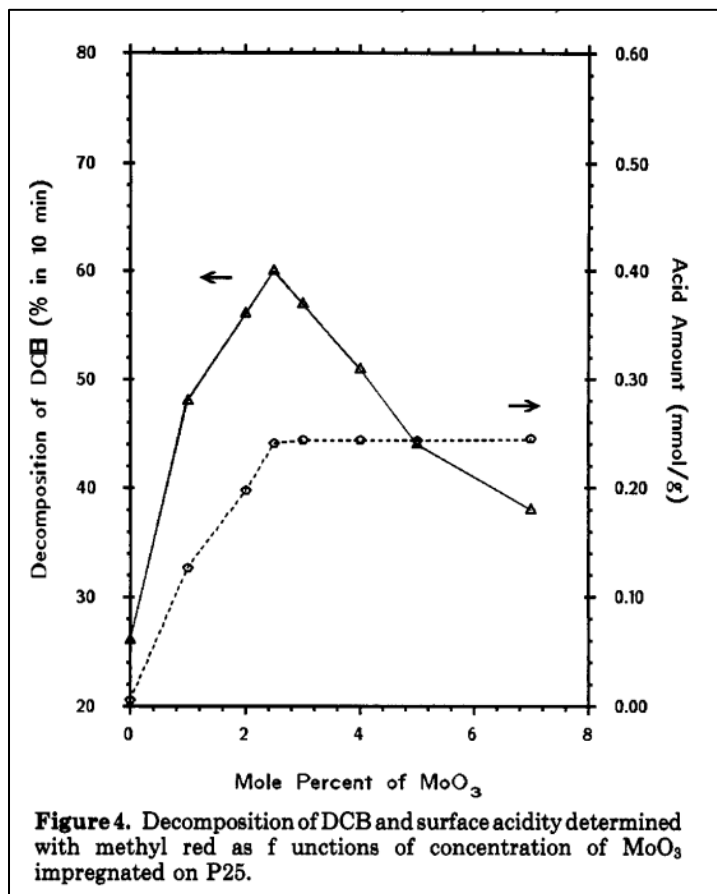


Figura 3.8 Acidez catalizadores MoO₃/TiO₂ (P-25) a distintas cargas versus actividad catalítica [42]

Martin et al [56] caracterizaron el catalizador mediante adsorción de piridina. Descubrieron que a una temperatura de calcinación de 500°C, la razón entre sitios Brønsted y sitios Lewis es 2:1, sin embargo, dicha razón disminuye a medida que aumentaba la temperatura de calcinación. También indican que los sitios Brønsted

están asociados al molibdeno (Mo – OH), ya que el ion piridinio aparece en el espectro, lo cual fue respaldado por Mohamed [57] y Al – Kandari et al [58]. Este trabajo apoya lo realizado por Papp, dado que la señal en las bandas es mucho más fuerte cuando hay molibdeno en el catalizador, esto sugiere que la piridina está coordinada con el molibdeno y no con el titanio.

Por otro lado, Mohamed indica que la señal de sitios Lewis es débil debido a los iones de molibdeno, asociándolo a que el titanio reacciona con este metal a través de los iones OH y sitios Lewis. A su vez, Al – Kandari et al señala que en la impregnación húmeda, la deposición del molibdeno en el soporte se da por quimisorción de oxígeno, ocurriendo una deshidratación de los grupos OH del metal y de la superficie del titanio.

De Almeida et al [60], realizó TPD – NH₃ a TiO₂ y al catalizador MoO₃/TiO₂ donde sus resultados se muestran en la figura 3.9.

Se puede apreciar como el soporte TiO₂ solo tiene una fuerza de sitios ácidos débiles a moderados, mientras que al incorporar molibdeno, se observa que el pico contiene todos los tipos de sitios ácido (débil, moderado y fuerte), al ser una señal ancha y que abarca toda la zona de temperatura.

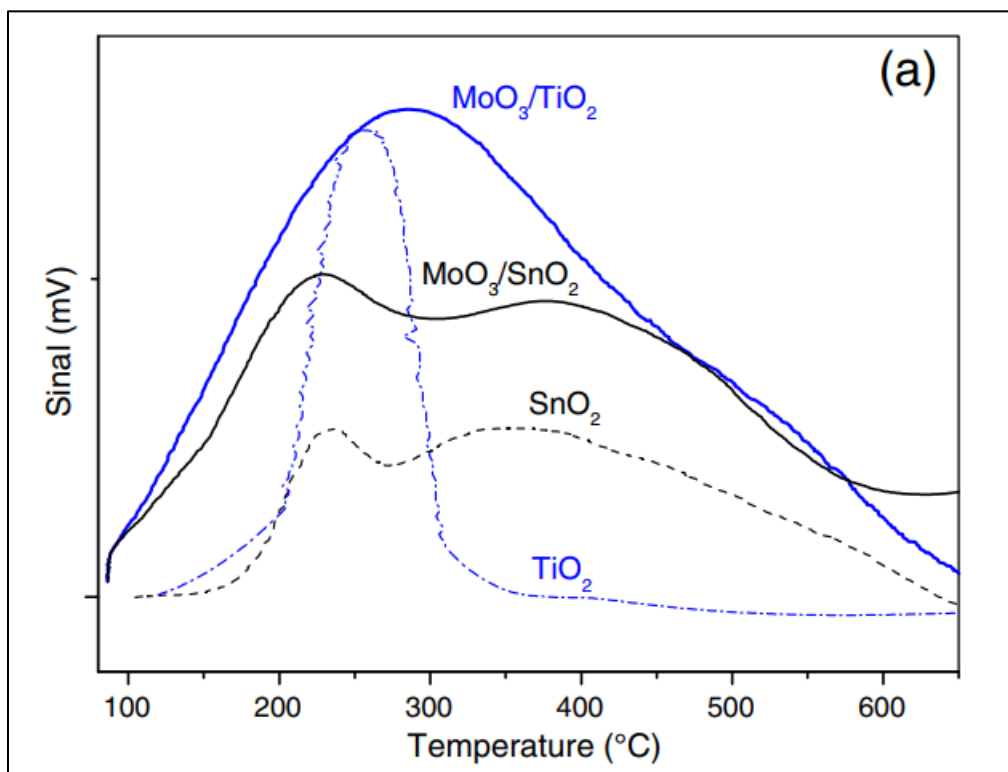


Figura 3.9 TPD – NH₃ sobre TiO₂ (---) y MoO₃/TiO₂ (____) [60]

3.4.2 Reducibilidad (sitios redox)

En catálisis, la reducibilidad es la propiedad que hace alusión a la capacidad de la superficie para aceptar electrones y experimentar una reducción química durante una reacción [52].

Que un catalizador tenga una mayor capacidad para aceptar electrones, significa que tiene más fuerza como agente oxidante, por lo tanto, implicaría una oxidación más fácil y/o rápida del metanol, más si se considera que el paso cinéticamente relevante es la deshidrogenación oxidativa de metanol (ODH). Por otro lado, los estados de transición requeridos para los pasos de activación del enlace C – H implican la transferencia de electrones y la reducción local de centros catiónicos en óxidos metálicos reducibles [41], los cuales catalizan reacciones de oxidación a través de los ciclos redox de Mars - Van Krevelen.

Lo anterior fue corroborado por Iglesia y Liu [39], quienes reportaron que en catalizadores de RuO_2 soportado en diferentes sólidos, pero con una carga similar de este metal entre los soportes, el catalizador con mayor reducibilidad era el que poseía una mejor reactividad en la deshidrogenación de metanol. Y además, observaron que la TOF, es decir, la velocidad de reacción normalizada por el área superficial del metal activo, de las reacciones involucradas se ven influencias por el soporte utilizado, dado que la TOF y la reducibilidad aumentan de manera proporcional según el soporte utilizado. Esta tendencia se aprecia en la siguiente figura, donde se aprecia como el óxido de titanio (IV) es uno de los soportes que mejor compartimiento redox presentó en la investigación anterior.

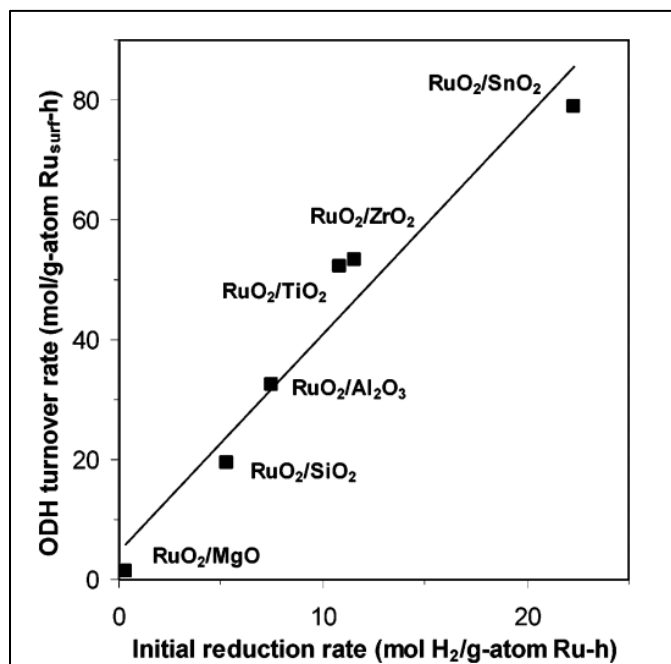


Figura 3.10 Correlación entre la velocidad de reducción inicial y la velocidad de formación de ODH [39]

Hu et al [18], estudiaron catalizadores de MoO₃ en diferentes soportes, incluido TiO₂, donde el valor de la TOF reportada es directamente proporcional al contenido de molibdeno en la superficie del titanio, pero a la vez, ellos denotan como la TOF se ve constante en catalizadores cercanos a la monocapa teórica que reportan [40]. Y al estudiar en espectroscopia Raman in situ, incluido catalizadores que contenía 1 y 6% de carga de Mo sobre TiO₂, observaron que la banda del doble enlace de oxígeno (Mo=O) en el espectro disminuía cuando el sólido se exponía a condiciones de reacción, reflejando cierto grado de reducción de las especies de óxido de molibdeno. Esta disminución en la intensidad es aproximadamente de un 23% en todos los catalizadores estudiados, lo que los llevó a considerar que la cantidad total reducida de MoO₃ no está ligada a la cobertura o al soporte utilizado.

3.5. Caracterización de catalizadores

A continuación, se describen técnicas de caracterización de catalizadores que se utilizaron para conocer las propiedades superficiales, estructurales y redox de los sólidos a sintetizar.

3.5.1. Adsorción y desorción de nitrógeno

La fisisorción es un fenómeno superficial de caracterización no invasiva en que el sólido o catalizador se expone a un adsorbato reteniéndolas, siendo en este caso N₂ a 77K. Entre las características que posee esta técnica se tiene que existen interacciones débiles, no hay transferencia de electrones, bajos calores de adsorción, temperaturas cercanas a la ebullición, poca especificidad y formación de multicapas [61].

Esta técnica permite calcular el área superficial utilizando el método BET [62] linealizado, mediante la siguiente expresión:

$$\frac{\left(\frac{P}{P_0}\right)}{V(1 - \frac{P}{P_0})} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c - 1}{V_m c} \left(\frac{P}{P_0}\right)$$

Donde:

- V : Volumen del gas adsorbido a la presión relativa P/P_0 en condiciones de presión y temperatura estándar (STP). [cm³/g]
- V_m : Volumen STP de adsorbato necesario para formar la monocapa. [cm³/g]
- P : Presión parcial de vapor del gas adsorbido en equilibrio con la superficie a 77K. [mmHg]
- P_0 : Presión de saturación del adsorbato a la temperatura del sistema. [mmHg]
- c : Constante de la ecuación BET.

La constante c relaciona los sitios ocupados en la superficie del sólido y los sitios libres, expresándose de la siguiente manera:

$$c = \frac{n^{\circ} \text{ de moléculas adsorbidas en la primera capa}}{n^{\circ} \text{ de sitios libres}} = \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{desorción}} - \Delta H_{\text{vaporización}}}{RT}\right)$$

Es importante tener en cuenta que la constante c debe ser positiva debido a que representa a una exponencial. En caso de que la constante sea negativa, el rango de datos utilizados para la aplicación del método debe ser considerado erróneo.

3.5.2 Difracción de rayos X (XRD)

Este procedimiento sirve para la identificación de los metales contenidos en los catalizadores (tanto fase activa como soporte), dado que los rayos X tienen longitudes de onda en órdenes de Angstroms (Å), y poseen suficiente energía para penetrar sólidos, por lo que son los indicados para sondear su estructura interna y conocer las fases cristalinas del sólido [63].

El ángulo de difracción y la intensidad de los picos son característicos de cada material, lo que permite identificar las fases presentes en la muestra, gracias a la base de datos del COD que tiene patrones de todos los metales. En el caso de fases amorfas o partículas muy pequeñas, las líneas de difracción pueden ser demasiado anchas o débiles.

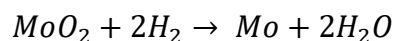
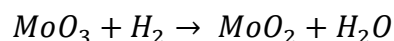
Esta técnica permite calcular el diámetro medio de los cristales que presenta la muestra, mediante la ecuación de Scherrer que relaciona el tamaño de los cristales (β) con la longitud de onda (λ) de la radiación que incide, el ángulo de fase de ésta (θ) y el espesor del pico de difracción (L) [61]:

$$\beta(2\theta) = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos\theta}$$

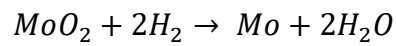
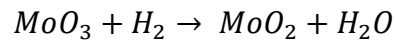
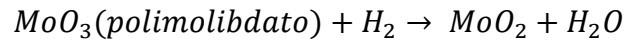
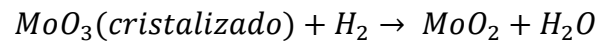
3.5.3 Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Este experimento corresponde a un método de quimisorción que está diseñado para óxidos metálicos, donde se utiliza H_2 para reducir el catalizador mientras que la temperatura asciende siendo programada a una rampa fija [61]. Caracterizando de esta manera la reducibilidad de la superficie gracias al agente reductor que corresponde al H_2 , permitiendo correlacionar la velocidad de reducción con la temperatura.

En el caso del óxido de molibdeno, este presenta una reducción en dos fases [64]:



Otros estudios reportan que las multicapas o fases cristalinas del molibdeno aparecen en el perfil TPR en un pico distinto al observado para MoO₃ altamente disperso o amorfo, reduciéndose de forma simultánea que éste [65].



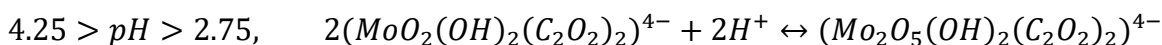
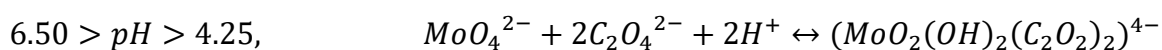
4. Metodología

4.1. Síntesis de catalizadores

Para los catalizadores de MoO₃/TiO₂ se utilizaron los siguientes precursores:

1. Heptamolibdato de amonio tetrahidratado (HMoA), fórmula: (NH₄)₆Mo₇O₂₄ • 4H₂O, con un contenido del 81.0-83.0% de MoO₃, pureza: ≤100% (Merck, CAS No.:12054-85-2), como precursor de MoO₃.
2. Dióxido de titanio P-25, fórmula: TiO₂, con una pureza ≥99.5% (Merck, CAS No.: 13463-67-7), como soporte.

Y además, se utilizó ácido oxálico hidratado, fórmula: C₂H₂O₄, ReagentPlus®, pureza: ≥99% (Merck, CAS No.:144-62-7), con el fin de limitar la formación de cristales o complejos polimolibdatos y aumentar la dispersión. La razón utilizada entre HMoA y Ac. Ox fue de 3:1 con el fin de lograr un pH de alrededor 5 y formar el complejo oxalato que contiene molibdeno como monómero, tal como se muestra en estas ecuaciones [66]:



Para llevar a cabo la síntesis, se siguió el procedimiento realizado por Santander [67] quien utilizó el método de impregnación húmeda y consideró como bases de cálculo de sus catalizadores, los gramos de soporte que se impregna y la superficie BET. Para esta investigación se consideraron 5 gramos de TiO₂ para cada catalizador y el área BET que corresponde a 47 m²/g según el reporte del equipo Gemini VII del laboratorio de CarboCat antes de la realización de estos experimentos. Por último, se siguieron las mismas variaciones de átomos en la superficie del soporte, las cuales son: 0.5, 2.5, 8, 15 y 25 átomos de molibdeno por nanómetro cuadrado. Además, se sintetizó MoO₃ no soportado.

A continuación, se engloban las cantidades de precursor a utilizar para cada catalizador:

Tabla 4.1 Gramos a utilizar de cada precursor para la síntesis de catalizadores

Catalizador	Átomos Mo/nm ²	Gramos soporte TiO ₂	Gramos HMoA Hidratado	Gramos Ac. Ox. Hidratado
0.5 Mo/Ti	0.5	5,000	0,034	0,011
2.5 Mo/Ti	2.5	5,000	0,172	0,053
8 Mo/Ti	8	5,000	0,550	0,168
15 Mo/Ti	15	5,000	1,032	0,316
25 Mo/Ti	25	5,000	1,720	0,526
MoO ₃	-	0,000	3,680	1,126

La síntesis comienza formando la solución de ácido oxálico bajo campana usando 250 ml de agua destilada sobre una placa calefactora electromagnética, la cual se mantiene 60°C y una agitación constante de 200 RPM. En las mismas condiciones de operación, se agrega el HMoA a la solución y una vez disuelto en ésta, se saca de la placa calefactora y se enfría hasta la temperatura ambiente, en este punto se mide el pH.

Una vez que se encuentre a temperatura ambiente, se realiza la impregnación agregando el soporte a la solución manteniéndola durante 1 hora a temperatura ambiente y con una agitación de 400 RPM.

Posteriormente, se lleva la solución al rotavapor fijándolo a una temperatura de 80°C, en agitación constante y en condiciones de vacío durante dos horas y quince minutos. Una vez terminado el proceso, se lleva el contenido a una estufa de 105°C y al día siguiente se calcina en aire estático hasta 500°C durante 3 horas utilizando una rampa de temperatura de 10°C/min. Este procedimiento es análogo para la formación de MoO₃ sin soportar.

De esta forma, los catalizadores fueron sintetizados de forma adecuada y poseen el siguiente contenido de molibdeno:

Tabla 4.2 Catalizadores MoO₃/TiO₂ sintetizados

Catalizador	Atm Mo [átomos Mo/nm ²]	Masa Cat [g]	%wt MoO ₃	%molar MoO ₃
0.5 Mo/Ti	0.5	5.03	0.56	0.33
2.5 Mo/Ti	2.5	5.14	2.73	1.66
8 Mo/Ti	8	5.45	8.23	5.3
15 Mo/Ti	15	5.84	14.40	9.95
25 Mo/Ti	25	6.40	21.90	16.6

Como el metal añadido ya se encuentra acondicionado en su fase activa para la reacción (MoO₃) no fue necesario reducir u oxidar los catalizadores. Además, se observó que a medida que se incrementaba la carga del metal en el soporte, los catalizadores adquirían una tonalidad amarillo limón, lo cual es coherente si consideramos que el MoO₃ sin soportar posee un color azul verdoso y el soporte TiO₂ es de color blanco.

4.2. Caracterización de catalizadores (OE-1)

4.2.1. Isotermas adsorción y desorción con N₂ para área superficial BET

Para realizar esta técnica de caracterización, primero se desgasifican los catalizadores utilizando el equipo Flowprep 060, con el fin de eliminar las impurezas en la superficie, en esta etapa, los catalizadores fueron depositados en un tubo de muestra que fue tratado con un flujo de N₂ a 200°C por cuatro horas.

Luego se espera a que enfríe a temperatura ambiente para ser manipulada y pesada.

Después se utilizó el equipo Micromeritics Gemini VII 2390t para obtener datos de volumen de gas adsorbido/desorbido a 77K en el equilibrio a una presión determinada que no supere 1 atm. Este equipo determina el volumen de gas adsorbido por diferencias de presiones entre los contenedores de gas, superficie BET, radio de poro.

4.2.2. Difracción de rayos X (XRD)

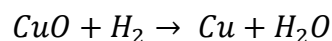
Los experimentos se realizaron en el Instituto de Geología Económica Aplicada (GEA) de la UdeC. La fuente de radiación es Cu-K α (L=0.154 nm), la cual fue aplicada en un intervalo de $5^\circ < 2\theta < 90^\circ$ con paso de 0.4°/min con 20 segundos de acumulación en cada punto.

4.2.3. Reducción a Temperatura Programada con H₂ (TPR-H₂)

Para realizar este experimento, se pesó una muestra adecuada de cada catalizador con el fin de observar claramente los picos de reducción de los metales oxidados, dichas muestras deben estar calcinadas a un tamaño entre 106 – 180 μm . Luego, se depositó el catalizador en un reactor de cuarzo en forma de U y se llevó al equipo ChemBet 3000 TPR/TPD de Quantachrome.

En este equipo, se realizó un pretratamiento con un flujo de 30 ml/min de Ar desde la temperatura ambiente hasta 150°C para la limpieza de la superficie del catalizador, luego se enfrió a temperatura ambiente y finalmente se realizó la reducción programada hasta una temperatura de 700°C, utilizando una rampa de 5°C/min, con un flujo de 30 ml/min de una mezcla al 10% de H₂/Ar.

Para calcular las magnitudes o cantidad reducida de óxido de molibdeno en los catalizadores estudiados, se realiza una calibración para relacionar el área bajo la curva con el flujo molar de H₂ consumido según las reacciones de reducción de este óxido. La calibración se lleva a cabo realizando TPR a un sólido de CuO que se reduce completa mediante esta reacción:



Se hacen pruebas variando la cantidad de CuO cargado en reactor de cuarzo, y de esta manera se obtiene un factor de calibración, basado en la pendiente de los puntos obtenidos.

4.3 Pruebas cinéticas (OE-2)

La evaluación de la cinética de los catalizadores fue realizada a presión atmosférica en un reactor de lecho fijo, correspondiente a un tubo de acero inoxidable de 3/8" de diámetro interno, el cual se encuentra al interior de un horno

eléctrico cilíndrico. En contacto con el reactor, en el punto donde está el catalizador, se encuentra una termocupla conectada a un controlador de temperatura, permitiendo de esta manera conocer y controlar la temperatura de reacción.

Para el flujo de alimentación al reactor, se usó aire extrapuro (en concentración volumétrica estándar: 21% O₂ y 79% N₂) y N₂ puro, proveniente de sus correspondientes bombonas, las cuales fueron reguladas por controladores de flujos dependiendo de las condiciones de operación de la reacción. El flujo de N₂ tiene dos funciones: la primera es diluir el porcentaje de oxígeno que hay en el flujo de aire y la segunda es burbujear metanol líquido que se encuentra en una botella de saturación dentro de un baño térmico, mantenido a 25°C, para incorporar este reactivo al sistema montado. Para evitar la condensación de MeOH en las líneas del sistema, éstas se mantienen calefaccionadas en todo momento tanto a la entrada como salida del reactor. Los cálculos correspondientes para determinar los *set points* de los controladores y obtener los flujos necesarios de operación se encuentran en el anexo A.1.

A la salida del reactor se encuentra conectado en serie el cromatógrafo de gases SRI 8610C que cuenta con detector de ionización de llama (FID), detector de ionización de llama con metanizador (FIDm) y detector de conductividad térmica (TCD). Para la utilización de este equipo se deben calibrar previamente los distintos compuestos que se pueden ver en la reacción, estas calibraciones se encuentran en el anexo A.2 y A.3, dado que el programa asociado al equipo entrega picos y/o áreas de los distintos compuestos haciendo alusión a la cantidad detectada del componente, ya sea en el FID, FIDm o TCD. En caso de ocurrir que dos señales estén solapadas parcialmente, se aplica el procedimiento descrito en el anexo A.4 para deconvolucionar ambas señales y obtenerlas por separado.

Por último, el sistema cuenta con dos bypass tanto al reactor, para poder observar cual es el flujo de alimentación que entra al reactor, y al sistema de saturación, para hacer mediciones sin metanol y realizar purgas al sistema de manera más exhaustiva.

Para realizar todas las pruebas catalíticas, se dispuso de una masa constante de 0.158g de catalizador aproximadamente, la cual poseía un tamaño entre 0.106-0.380 mm, mezclada con arena de cuarzo en una proporción másica de 1:10 con el fin de evitar puntos calientes en la reacción. Esta mezcla fue incorporada en el centro del reactor y sujeta en la parte inferior con lana de cuarzo, tal como se muestra en el corte A-A de la figura 4.1.

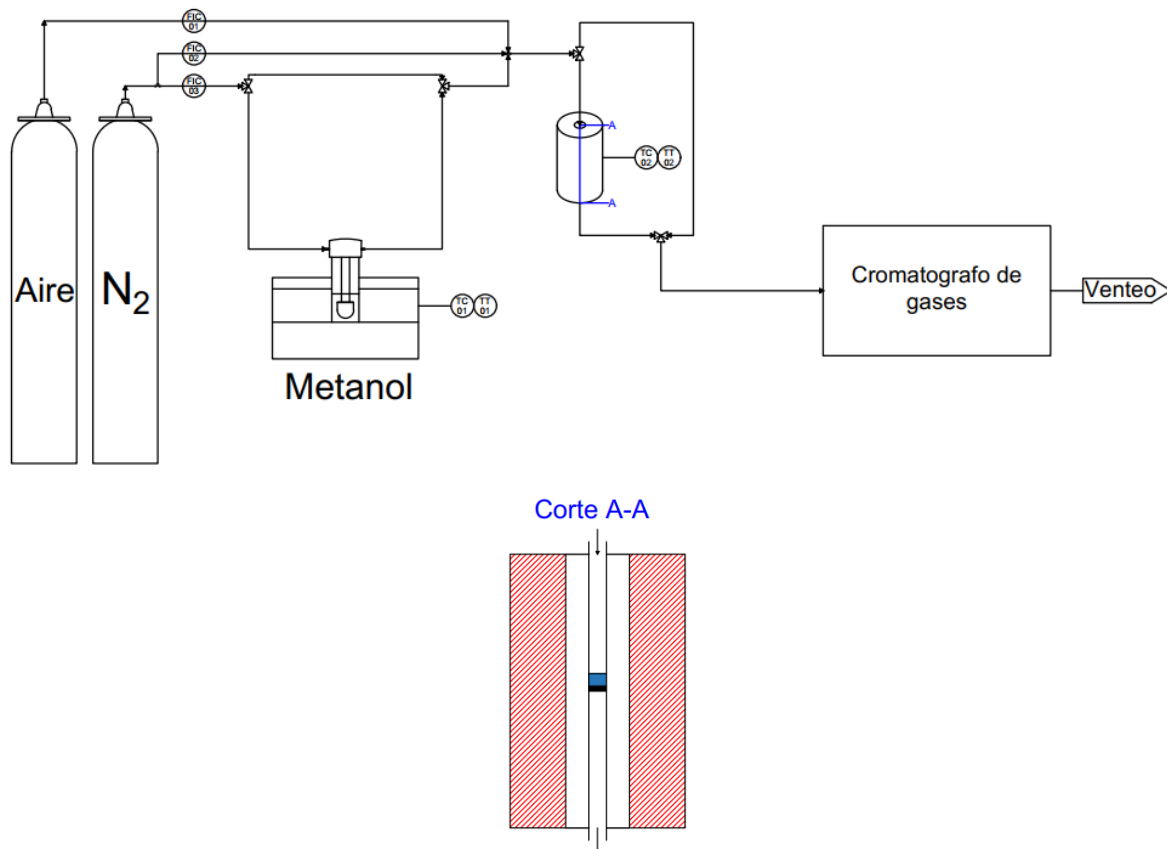


Figura 4.1 Sistema montado para la reacción de oxidación parcial de metanol.

Luego se monta el reactor dentro del horno y una vez conectado al sistema de reacción, se hacen pruebas de presión para verificar la inexistencia de fugas en el sistema de reacción con un flujo conocido de N_2 o aire que fue comprobado mediante un medidor de burbujas.

Una vez confirmado que el sistema no presenta fugas, se realiza un pretratamiento con aire a 300°C durante treinta minutos para oxidar el catalizador, posteriormente inician los distintos experimentos de oxidación parcial de metanol, los cuales serán detallados posteriormente. Una vez finalizado el experimento, se realiza bypass al reactor para comprobar el flujo de entrada al reactor, y después de un tiempo se purga el sistema para eliminar rastros de metanol y así iniciar un nuevo experimento.

4.3.1 Prueba estándar cinética de reacción (barrido de temperatura)

Este experimento se aplicó a los cinco catalizadores preparados realizando la reacción desde 100°C hasta 300°C con un salto de 25°C cada 3 horas. Cabe destacar que antes de hacer la reacción en la rampa descrita anteriormente, primero se hizo la prueba cinética a 250°C durante 3 horas para medir la estabilidad de la reacción en esa temperatura. Luego de eso el horno desciende a 100°C para llevar a cabo la reacción en el rango de temperatura descrito. Se

utiliza un flujo constante de 50 ml/min, conteniendo la siguiente proporción: 4% de metanol, 9% de O₂ y 87% de N₂ en todo momento de reacción.

Tabla 4.3 Flujos de alimentación del reactor para el barrido de temperatura

Experimento	F _{Aire} [ml/min]	F _{N2-Dil} [ml/min]	F _{N2-Sat} [ml/min]
Estándar	21.4	18.6	9.9

Para estas condiciones de alimentación, el tiempo de residencia del experimento es de $50 g_{cat} \cdot h/m^3_{flujo}$.

4.3.2 Pruebas de tiempo de residencia

Esta prueba se aplicó a los catalizadores de 2.5 Mo/Ti y 15 Mo/Ti, donde se varió el tiempo de residencia cada tres horas, repitiendo la condición inicial al final de la reacción. Estas pruebas se realizaron manteniendo fija la temperatura de reacción durante todo el tiempo que dura el experimento. Las temperaturas seleccionadas corresponden a aquellas que poseen la actividad más alta donde se observa DMM, MF y FA como productos de la reacción. Para el catalizador de 2.5Mo este punto correspondió a 225°C, mientras que para el catalizador de 15Mo fue a 200°C.

Este experimento considera la misma proporción molar de alimentación que el experimento anterior en todo momento, es decir, 4% de metanol, 9% de O₂ y 87% de N₂, pero el flujo total alimentado va cambiando en función del tiempo de residencia fijado. El tiempo de residencia posee sus unidades de medida en $g_{cat} \cdot h/m^3_{flujo}$. Véase el anexo A.1.1 para el detalle de los flujos utilizados en este experimento.

5. Resultados y discusión

5.1. Caracterización de catalizadores (OE-1)

5.1.1. Difracción de rayos X

En la figura 5.1 se presentan los difractogramas realizados a los 5 catalizadores sintetizados: 0.5, 2.5, 8, 15 y 25 MoO₃/TiO₂, donde se comienzan a observar picos nítidos de molibdeno desde el catalizador de 8 Mo/Ti. La ausencia de picos de MoO₃ en catalizadores de bajo contenido se puede deber a que este óxido se encuentra de forma amorfa soportada o está altamente disperso en el soporte. De todas formas, no se debe descartar que existan cristales de MoO₃ en los catalizadores de menor carga y que no hayan sido detectados por el equipo debido a su límite de sensibilidad [68]. Ahora bien, la aparición de picos de molibdeno a partir del catalizador 8 Mo/Ti es consistente con lo reportado por Wachs [40], donde señala que el óxido de molibdeno genera una monocapa sobre la superficie de TiO₂ a partir de 4.6 átomos Mo/nm² y en valores superiores a éste, el molibdeno comienza a formar una fase cristalina sobre la superficie.

No se observan grandes alteraciones en los picos de óxido de titanio a medida que aumenta la carga de molibdeno en la superficie. Solo hay un aumento en la intensidad del pico que se encuentra en 27°, dado que ahí también se encuentra el pico principal de molibdenita, que corresponde a la forma cristalina del óxido de molibdeno (VI). Esto sumado al conjunto de picos de molibdeno, permite comprobar que el molibdeno que se presenta en los catalizadores, efectivamente, está en forma de óxido de molibdeno VI (MoO₃), y no su semejante parcialmente reducida (MoO₂) ni su forma metálica (Mo). Se puede revisar en detalle este punto en el anexo A.5.

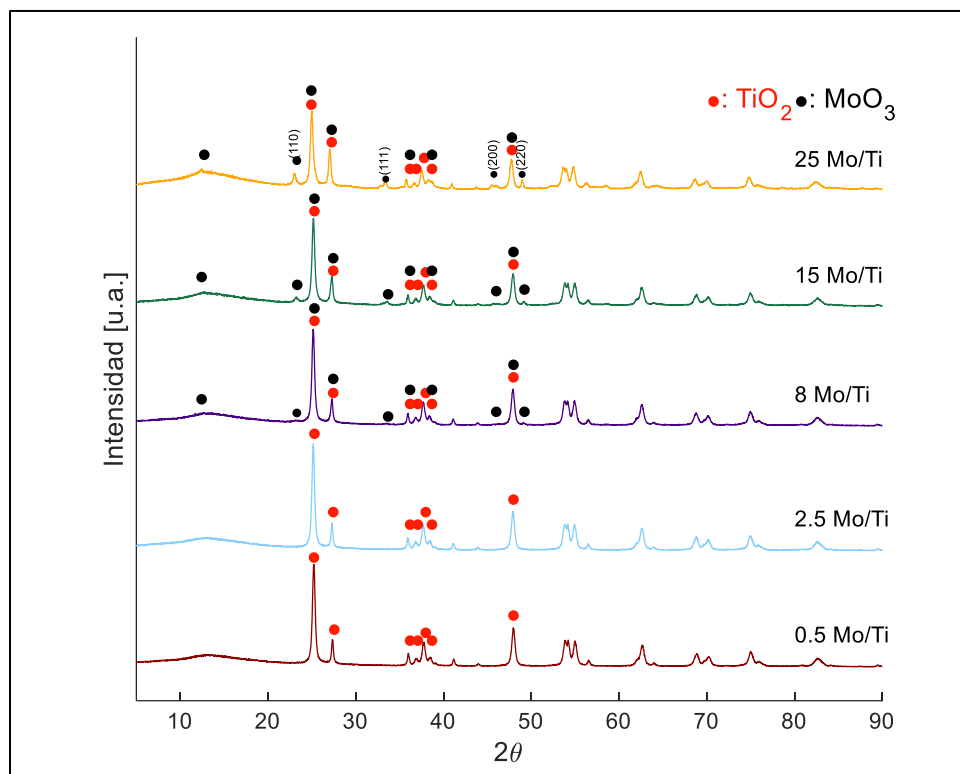


Figura 5.1 Difractogramas de rayos X de los catalizadores sintetizados.

Dado que no se puede asegurar la geometría del metal soportado, resulta imposible calcular la dispersión y así corroborar la formación de monocapas o capas de metal al observar una baja dispersión en sus valores. Pero sí es posible calcular el diámetro de partícula de los cristales utilizando la ecuación de Scherrer usando picos nítidos de MoO₃ como (110) y (220), cuyos valores se encuentran en la tabla 5.1.

Desafortunadamente, no fue posible realizar los cálculos para el catalizador de 8 Mo debido al ruido de la señal y la falta de nitidez en los picos, pero el programa HighScore plus sí fue capaz de identificar la fase cristalina del molibdeno en este catalizador en los mismos puntos que aquellos que poseen más carga. Ahora bien, la aparición de cristales más grandes puede conllevar a un efecto adverso en los sitios activos que se encuentran en la titania o en la interfase.

Tabla 5.1 Diámetro de partícula de MoO₃ sobre el soporte

Catalizador	110 dp [Å]	220 dp [Å]
0.5 Mo/Ti	-	-
2.5 Mo/Ti	-	-
8 Mo/Ti	-	-
15 Mo/Ti	216.7	379.2
25 Mo/Ti	266.8	494.0

En la figura 5.2, se puede observar cómo el titanio utilizado como soporte presenta fases cristalinas tanto de anatasa como de rutilo, lo cual es lo esperado de la titania P-25, siendo interesante cómo el molibdeno no invade una fase en específica ni modifica una fase en otra.

Dicho todo lo anterior, se puede afirmar que la impregnación de la titania con el precursor de molibdeno y posterior tratamiento no modificó profundamente la estructura del soporte, ya que, además de conservar sus picos característicos, los picos de óxido de molibdeno se encuentran superpuestos en diferentes fases de titanio.

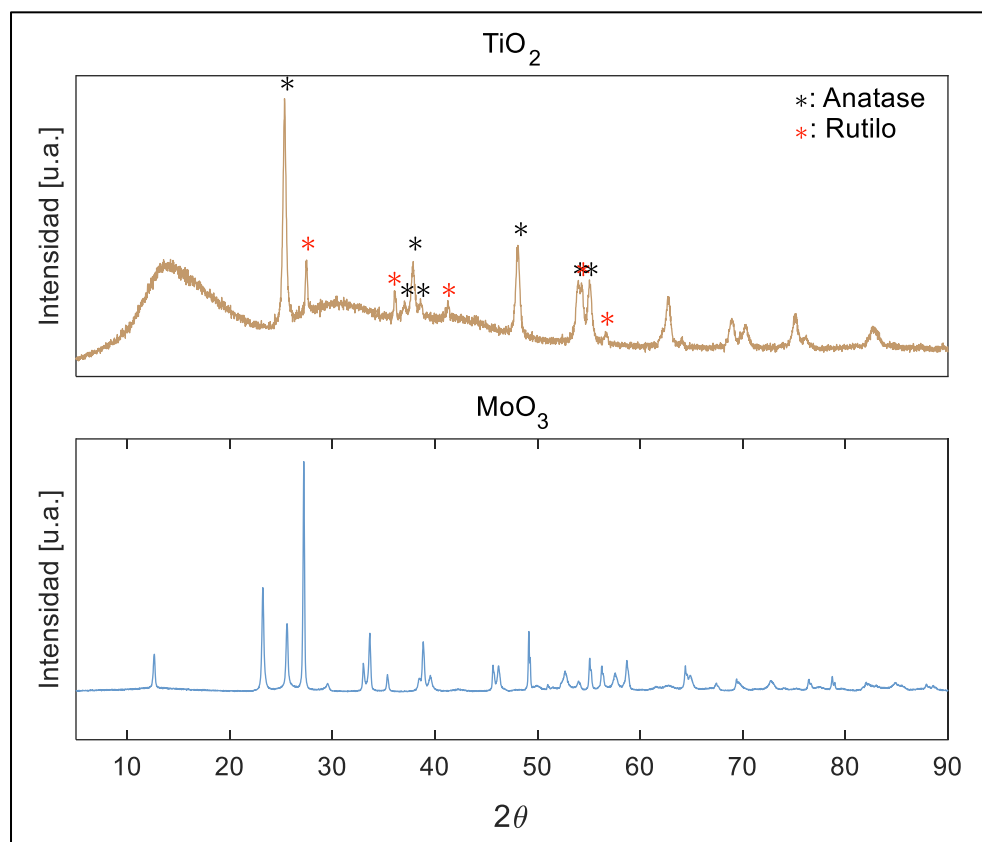


Figura 5.2 Difractogramas de rayos X de TiO_2 y MoO_3 .

5.1.2. Fisorción de nitrógeno

Las isothermas obtenidas para cada material sintetizado (véase Anexo A.6) no mostraron grandes diferencias entre sí. De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, las curvas obtenidas se ajustarían a isothermas tipo IV correspondientes a materiales mesoporosos, dado que presentan una suave histéresis a altos valores de presión relativa, la cual se asocia a una histéresis tipo III, y además, el radio de poro que reporta esta caracterización corrobora que los catalizadores son mesoporosos (>2 nm).

Mediante esta caracterización, utilizando el método BET, cuyo rango de datos utilizados están correctos basado en el valor de la constante C, y la ecuación de Kelvin, se obtuvieron los resultados presentados en la tabla 5.2. Siendo notorio el bajo efecto del aumento de la carga de molibdeno sobre las propiedades físicas del soporte. Pero sí resulta interesante ver cómo se alcanza un máximo tanto en el área superficial como en el diámetro medio de poro. Profundizando en esto, se observa cómo el área superficial aumenta a medida que se agrega metal en el soporte. Sin embargo, una vez formados cristales de molibdeno, el área superficial empieza a disminuir. Esto se puede atribuir al bloqueo de los poros de la titania a causa del aumento del tamaño de cristal de MoO₃.

En cuanto al diámetro de poro el efecto observado es distinto, ya que, esta propiedad solo disminuye en la superficie que contiene 25 Átomos Mo/nm². Por lo tanto, en catalizadores de 8 y 15Mo, los cristales aún son pequeños para afectar significativamente la porosidad, por ende, se podría decir que a 25Mo los cristales son demasiados grandes o se encuentran tan poco dispersos que obstruyen o llenan los poros del soporte.

Tabla 5.2 Resultados de caracterización por adsorción y desorción de N₂

Catalizador	Constante BET (C)	Área Superficial (m ² /g)	Diámetro medio de poro (nm)
TiO ₂	171.4	47.0	7.5
0.5 MoO ₃ /TiO ₂	140.4	47.6	7.6
2.5 MoO ₃ /TiO ₂	131.0	49.2	7.9
8 MoO ₃ /TiO ₂	184.9	46.0	8.4
15 MoO ₃ /TiO ₂	205.5	44.1	8.9
25 MoO ₃ /TiO ₂	199.6	41.3	8.4
MoO ₃ Bulk	439.0	9.3	5.9

Otro punto que destacar es que el uso de ácido oxálico no dañó al soporte como ha sido reportado en algunos trabajos [69]. Esto fue posible dado que al momento de realizar la impregnación, se trabajó con un pH ligeramente ácido (≈5) y que el soporte utilizado no se descompone con el ácido como si pudiera ser el caso de la alúmina (Al₂O₃).

5.1.3. Reducción a Temperatura Programada con H₂ (TPR-H₂)

En la figura 5.3 se presentan los perfiles de consumo de H₂ durante la reducción de los catalizadores a temperatura programada, a los cuales se les agregó una línea base punteada, en el trazo más estable antes de la reducción, para denotar la reducción de los catalizadores. Además, se presenta el perfil de MoO₃ sin soportar, para estudiar el efecto del soporte.

Los catalizadores de 0.5 y 2.5 de Mo presentaron dos claros y dispersos picos de reducción a 350 y 550°C aproximadamente, los cuales hacen alusión a la

reducción hacia MoO_2 y Mo respectivamente. Estos picos son de baja intensidad dado el bajo contenido de molibdeno de los materiales. El hecho de que estos catalizadores estén soportados y el óxido de Mo esté disperso, mejora considerablemente la reducibilidad del MoO_3 , dado que este óxido sin soportar y perfectamente cristalizado presenta su primera reducción a 500°C , la cual es solapado por la reducción final a molibdeno metálico, como fue observado por Casagrande [70].

Por otro lado, los catalizadores con una carga mayor a 8Mo presentan un tercer pico a 450°C , además de los mencionados con anterioridad, el cual es asociado a la fase cristalina del MoO_3 o en su defecto polimolibdato [65]. Se puede apreciar cómo este tercer pico aumenta su intensidad a medida que se incrementa la carga de molibdeno, mientras que se observa el efecto contrario en el primer pico, asociado a MoO_3 sin cristalizar o amorfo que pueda estar en la superficie y es más fácil de reducir. Este efecto apoya a lo observado y discutido en los experimentos de XRD y fisisorción de N_2 .

También se observa que la temperatura de reducción del primer pico se mantiene entre los 350 y 400°C , mientras que la temperatura de reducción del pico de MoO_3 cristalizado, se desplaza hacia mayores temperaturas a medida que aumenta el tamaño del cristal soportado. Por lo que resulta evidente señalar, que a medida que el cristal soportado crece de tamaño o está menos disperso en TiO_2 , la temperatura de reducción de éste se acercará a la temperatura donde se reduce MoO_3 sin soportar.

Estos resultados indican que aumentar la carga de molibdeno en los catalizadores tiene un efecto significativo en su capacidad de reducción, debido a la presencia de un mayor número de sitios activos, lo cual se refleja en el área bajo la curva de los perfiles TPR. Además, los 5 catalizadores preparados comienzan su reducción a una temperatura similar entre ellas, por lo que el efecto del soporte en la reducibilidad es el mismo, por ende, el aumento de esta propiedad se debe principalmente a la carga de molibdeno agregada. Ahora bien, este aumento en la carga también conlleva a que la temperatura donde ocurre el mayor consumo de H_2 en la curva de la fase cristalina de MoO_3 se vea desplazado, lo cual sólo se puede asociar a la facilidad del H_2 para reducir la fase cristalina del óxido de molibdeno.

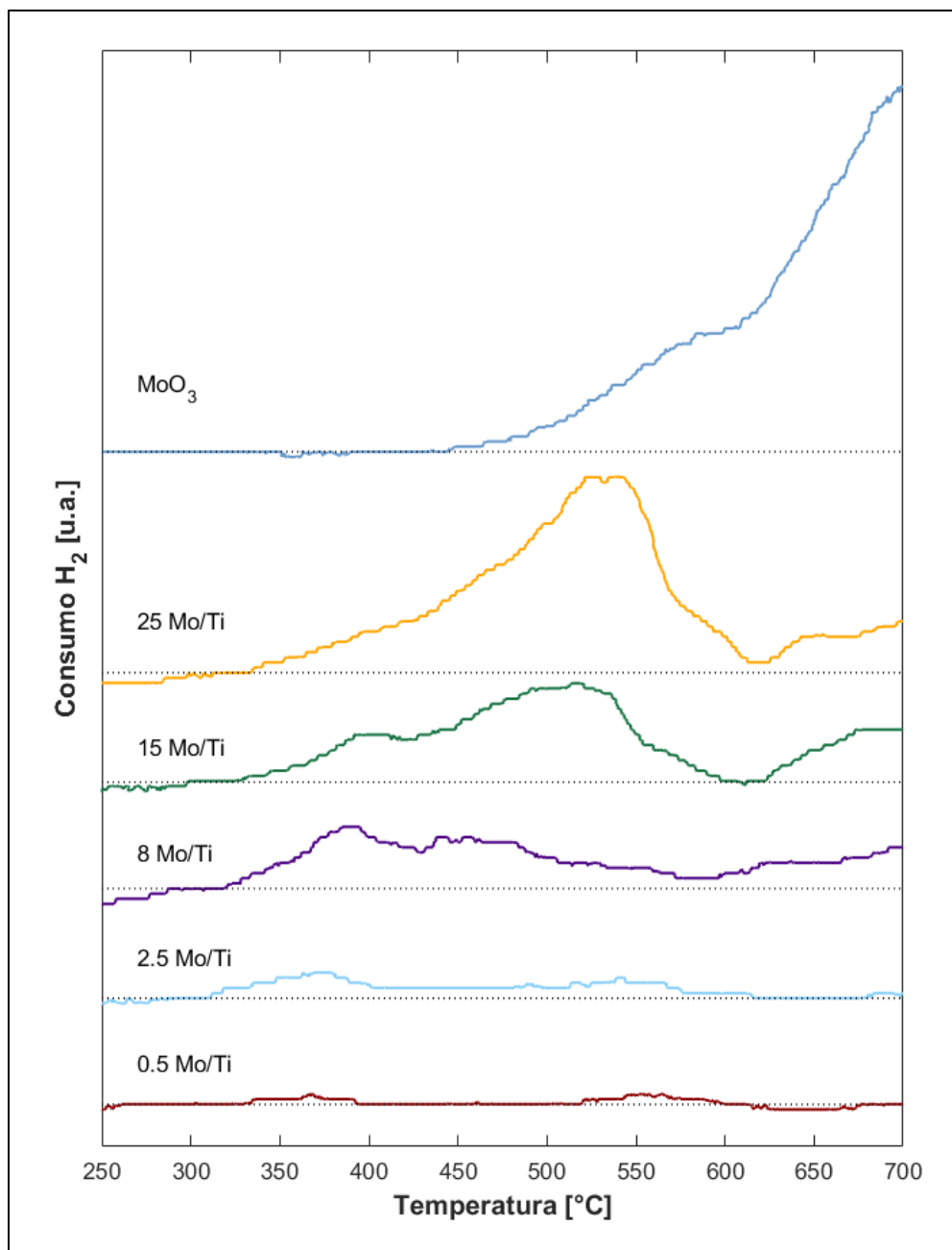


Figura 5.3 Perfil TPR de los catalizadores sintetizados y MoO₃ sin soportar.

Además de lo hablado anteriormente, se calculó el área bajo la curva de los perfiles TPR de los 5 catalizadores sintetizados siguiendo el procedimiento descrito en el anexo A.7, para conocer si la reducción de estos metales se hizo completa o no, cuyos valores se encuentran en la tabla 5.3.

Los resultados del consumo de H₂ en los catalizadores preparados refuerza aún más su separación en dos grupos: los que están bajo y sobre la monocapa teórica. Dado que aquellos bajo la monocapa mostraron valores menores del consumo

teórico, que se pueden atribuir a limitaciones del equipo o a que la síntesis no fue totalmente eficiente. Por su parte, aquellos catalizadores sobre la monocapa teórica definida por Wachs [40], es decir, 4.6 átomos de Mo/nm², presentaron un consumo de H₂ sobre el teórico, lo cual está completamente asociado a la formación de polimolibdatos o cristales de molibdeno, denotando un paso extra en paralelo en la reducción de este metal, es decir MoO₃ disperso y MoO₃ cristalino, siendo consistente con lo señalado por Regalbuto et al [65].

Tabla 5.3 Cantidad consumo de H₂ teórico¹ vs experimental para primera reducción de MoO₃

Catalizador	Consumo de H ₂ teórico [μmol]	Consumo de H ₂ experimental [μmol]	Razón Exp./Teórico
0.5 MoO ₃ /TiO ₂	5.56	2.19	0.39
2.5 MoO ₃ /TiO ₂	13.7	10.8	0.79
8 MoO ₃ /TiO ₂	41.2	57.4	1.39
15 MoO ₃ /TiO ₂	71.0	84.6	1.19
25 MoO ₃ /TiO ₂	111	154	1.39

¹: Estequiometría MoO₃:H₂ = 1:1

5.2 Pruebas cinéticas (OE-2 y OE-3)

5.2.1 Barrido de temperatura

Después de la caracterización realizada, los catalizadores se clasificarán en dos grupos: aquellos que se encuentran bajo la monocapa teórica según lo reportado por Wachs para el óxido de titanio [40] (0.5 y 2.5 Mo/Ti), denominados en adelante catalizadores dispersos, y aquellos sobre la monocapa (8, 15 y 25 Mo/Ti). Es por ello, que en primer lugar se mostrará la actividad catalítica del primer grupo de catalizadores, y posteriormente del segundo grupo.

Lo primero a destacar de los catalizadores 0.5 y 2.5Mo es la relevancia del contenido de molibdeno como sitio activo para la deshidrogenación de metanol. En la figura 5.4.B, se observa que una carga muy pequeña de este metal resulta en un catalizador con una actividad limitada hacia la formación de productos de reacción, dado que presenta un bajo consumo de reactivo, y por ende, una baja conversión. Ejemplificando esto, el catalizador de 0.5 Mo/Ti mostró actividad a partir de los 250°C, mientras que el catalizador con carga de 2.5Mo fue activo 100°C antes.

Este resultado es congruente con lo expuesto en el TPR, ya que el catalizador de 0.5 Mo/Ti presenta una reducibilidad prácticamente nula debido al bajo contenido de Mo, mientras que el sólido de 2.5Mo sí presenta claras curvas de reducción, confirmando que la reducibilidad de la superficie catalítica es un indicativo de la actividad en la reacción. Asimismo, este punto es aplicable a las propiedades

ácidas del catalizador, ya que al ser el catalizador de 0.5Mo aquel que posee menor carga de Mo, por ende menor densidad de sitios ácidos Brønsted, la formación de DMM es mucho menor comparado a 2.5Mo. Ahora bien, se debe tener en cuenta que todos los mecanismos de reacción consideran que el paso cinéticamente relevante es la deshidrogenación de MeOH en sitios redox, por ende, la actividad ácida en esta reacción se verá limitada por la actividad redox de los catalizadores.

En aspectos técnicos de estos, ninguno de los dos catalizadores se desactiva a 250°C después de 30 horas en condiciones de reacción. Aunque sólo el catalizador de 0.5Mo logró cerrar el balance de carbono teóricamente (véase anexo A.8), cuyas razones son profundizadas en el anexo A.9.

En las figuras 5.5 y 5.6 se presentan la selectividad (procedimiento de cálculo detallado en anexo A.10) hacia DMM, FA, MF, CO y CO₂, y la conversión (procedimiento de cálculo detallado en anexo A.11) de metanol de los catalizadores dispersos durante el barrido de temperatura.

El catalizador de 0.5Mo (figura 5.5) a 300°C es más selectivo hacia la formación de FA que el catalizador de 2.5 Mo/Ti (figura 5.6), que forma productos de oxidación completa a partir de 250°C. Si se considera que el CO y CO₂ se forman a partir del MF, mediante la reacción (15) y (16) presentadas en la sección 3.1 del marco teórico, se podría relacionar la tendencia entre la cantidad de formiato de metilo producido y la cantidad de CO y CO₂, ya que, el catalizador de 2.5Mo presenta una notable selectividad de MF a 250°C (figura 5.6), la cual cae de golpe a 275°C, generando CO como producto principal de la reacción. Por lo tanto, los productos de oxidación completa, ante una alta conversión de metanol, pueden ser producidos a través de descomposición de formiato de metilo, lo que está en línea con lo mostrado en la sección 3.3.1, donde los autores [20], [21], [23] que consideran formiato como intermediario de reacción, ven cómo el MF es producido a la par que CO y/o CO₂.

Sin embargo, no se debe descartar que la oxidación de FA a MF y luego a CO ,y/o CO₂ también es posible. Ya que si se analiza el rango entre 250 y 300°C en el catalizador de 2.5 Mo/Ti, en la figura 5.4.A, se observa cómo el FA aumentó su producción a 275°C pero luego disminuyó a 300°C, dando paso a la producción de CO y CO₂.

Cuando se forma hemiformal en la superficie del catalizador, éste posee una estequiometría 1:1 para formar DMM y MF [12], [39], [44]. Esto significa que se requiere una molécula de este intermediario para producir DMM o MF. Por lo tanto, si se considera la formación de DMM como la capacidad ácida del catalizador, y por ende, de hemiformal, en el catalizador de 2.5Mo se observa cómo la producción de MF supera la capacidad prevista al tener una mayor

cantidad y selectividad, respecto a la conversión de MeOH, sobre el DMM. En consecuencia, es importante tener en cuenta que la síntesis de MF no se limita a una única vía de reactiva en 2.5Mo, si no que a través de múltiples rutas.

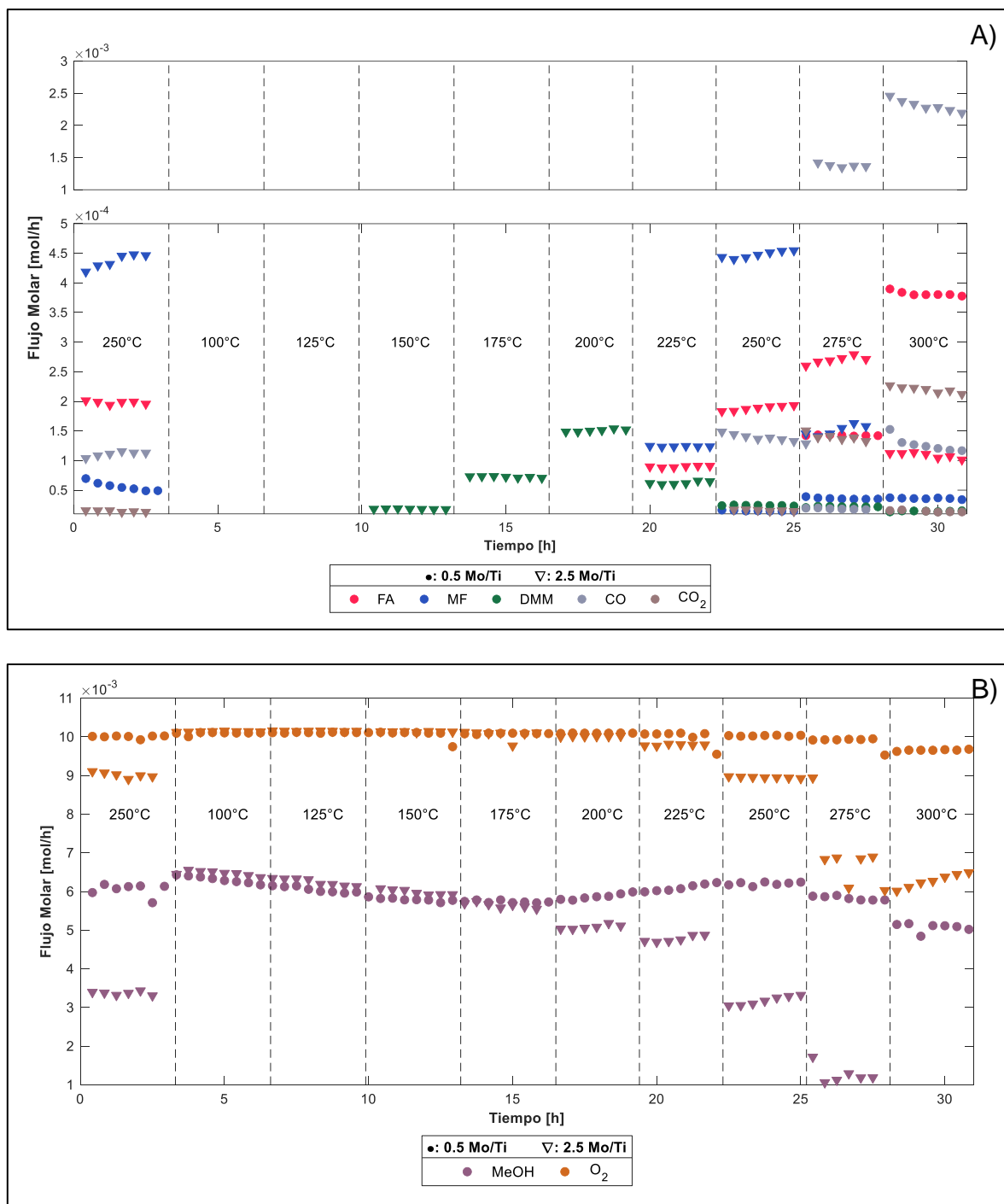


Figura 5.4 Actividad catalítica de los catalizadores en función del tiempo en condiciones de reacción (●) 0.5 Mo/Ti y (▼) 2.5 Mo/Ti. A) Productos de la reacción. B) Reactivos de la reacción.

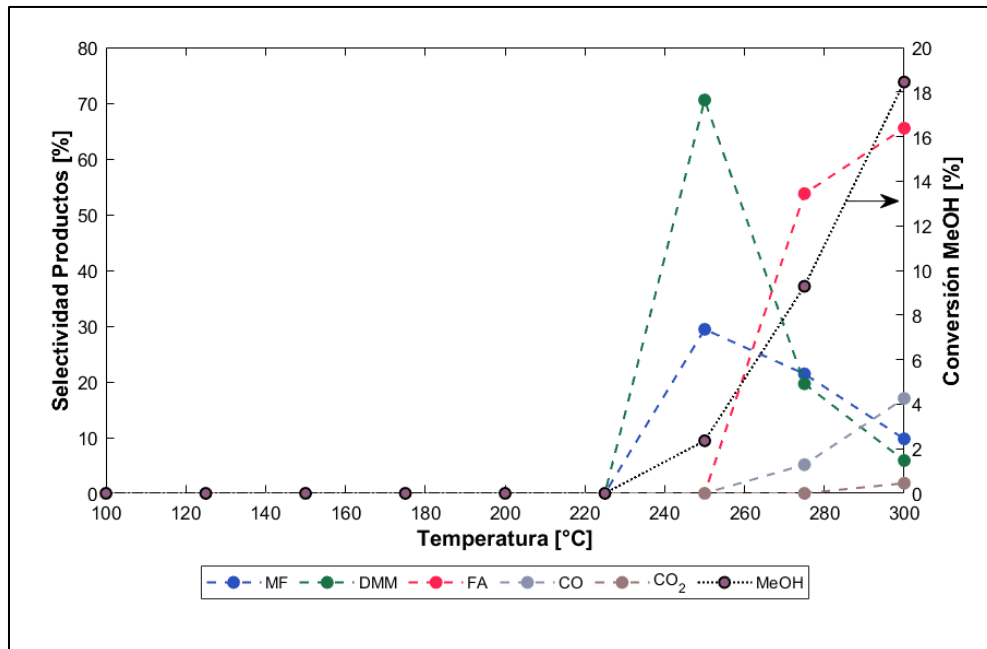


Figura 5.5 Selectividad y conversión de MeOH del catalizador 0.5Mo.

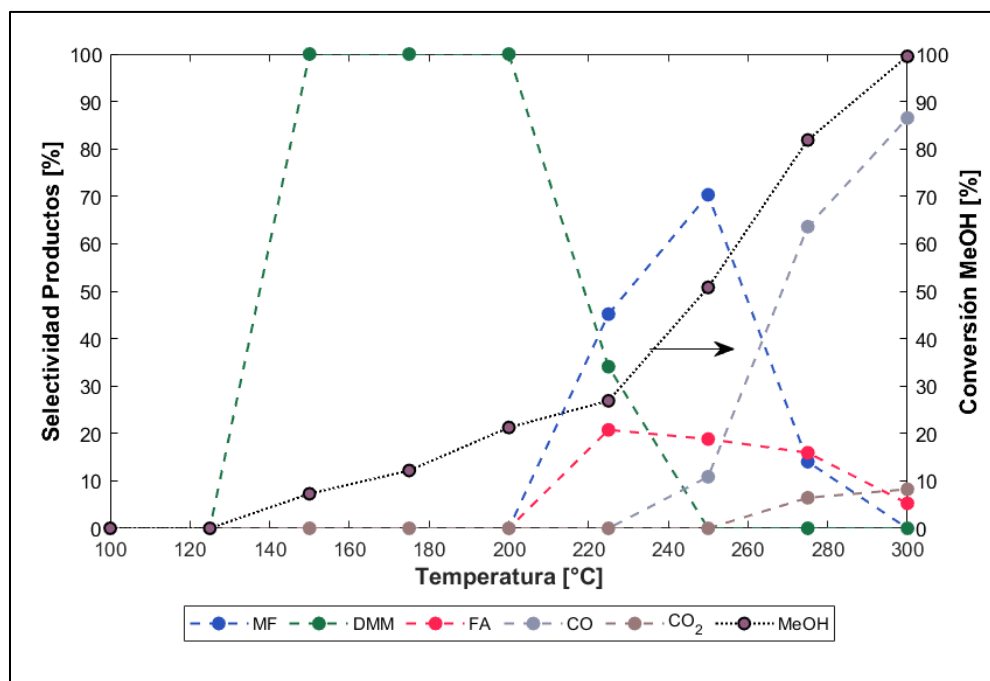
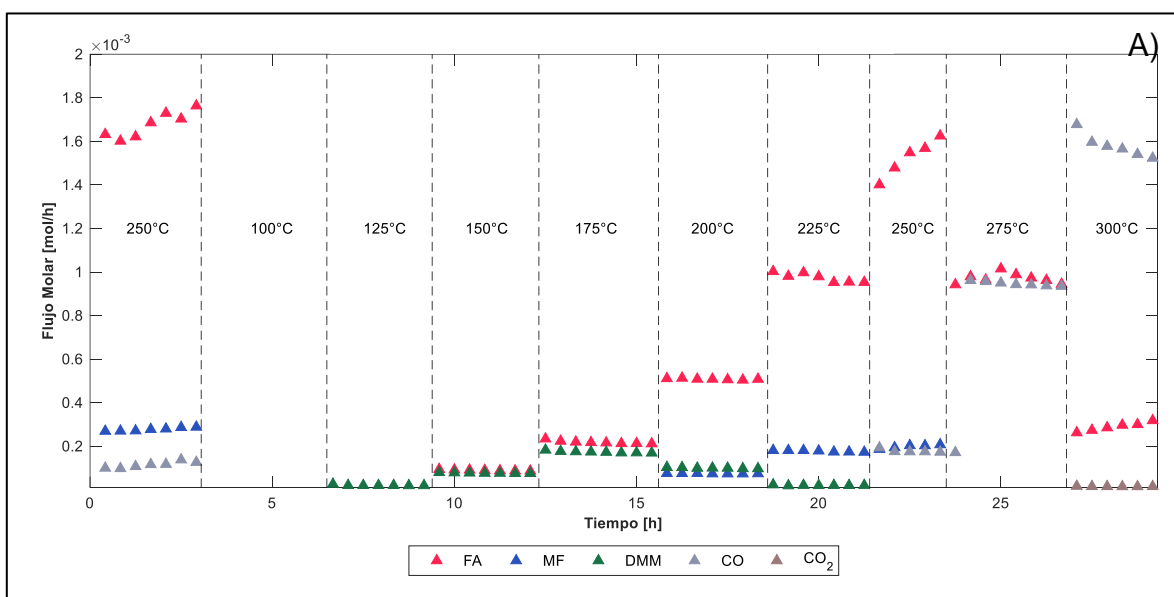


Figura 5.6 Selectividad y conversión de MeOH del catalizador 2.5Mo.

En la figura 5.7 se presenta la actividad catalítica del segundo grupo de catalizadores, los cuales corresponden aquellos que presentan MoO₃ cristalizado, a través del catalizador 15 Mo/Ti dado que estos 3 sólidos presentaron actividades similares y tendencias de selectividad. La actividad de 8 Mo/Ti y 25 Mo/Ti se encuentra en el anexo A.12

Un punto que destacar de este grupo de catalizadores, es que no se alcanza el estado estacionario en la formación de FA cuando empieza a producirse CO, lo cual resulta lógico si se considera que es el producto prioritario del catalizador y el que se descompone para formar CO. Esto se observa a 250 y 275°C, pero luego cuando el CO es el producto principal de la reacción, la producción a 300°C se torna estable. Cabe señalar, que el catalizador de 25Mo es el único de este grupo de catalizadores, que alcanza el estado estacionario en estos puntos. Nuevamente, los catalizadores no presentaron una desactivación después de 20 horas en condiciones de reacción, aunque si se nota una leve disminución en la formación da FA, a excepción del catalizador de 25Mo (véase anexo A.12). El balance de carbono no logró cerrar idealmente en este grupo de catalizadores (véase anexo A.8), aunque a bajas temperaturas posee un error bajo del 10%.



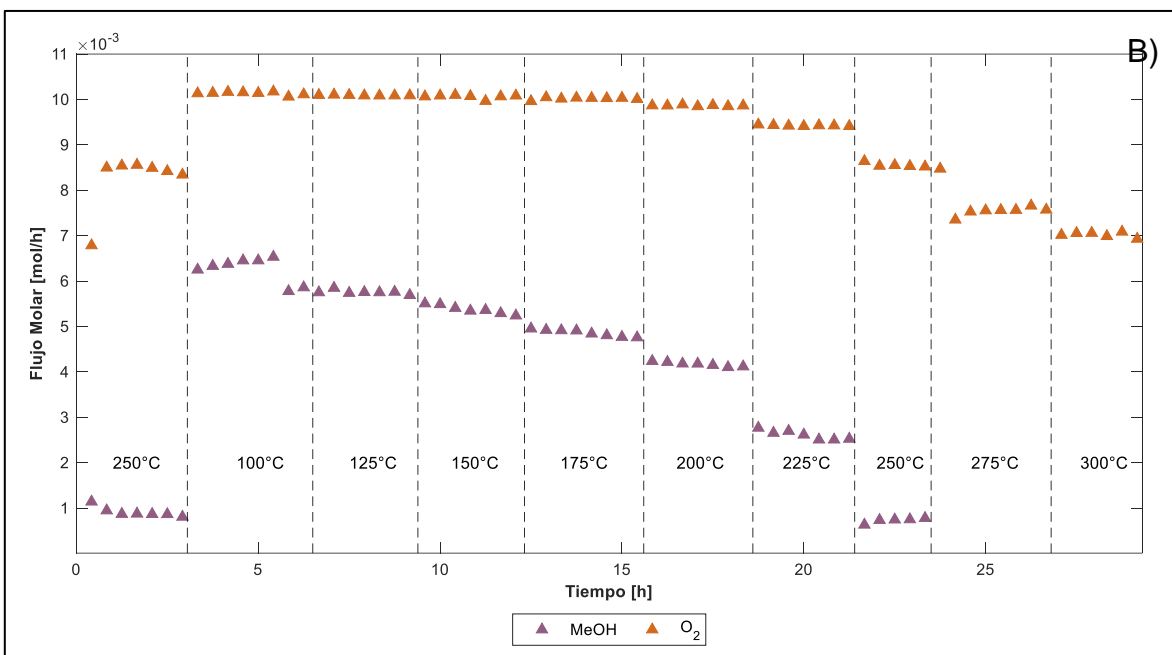


Figura 5.7 Actividad catalítica del catalizador (▲) 15 Mo/Ti. A) Productos de la reacción. B) Reactivos de la reacción.

En este grupo de catalizadores, el aspecto que más destaca es la alta selectividad hacia la formación de FA en el espectro de temperaturas (figura 5.8), mientras que la formación de DMM o MF está limitado. Y a diferencia del catalizador de 2.5 Mo/Ti, aparentemente no se observa que exista otra vía para la formación de MF, más bien éste se queda estancado entre 200 y 250°C.

Por lo tanto, que el catalizador esté sobre la monocapa o haya formado cristales de molibdeno implica que la desorción de FA está favorecida sobre la formación de DMM y MF. Una posible explicación radica en el incremento de la carga de molibdeno en estos catalizadores, dado que esto significa un aumento en la cantidad de sitios redox disponibles en el catalizador.

Respecto a la formación de dioximetileno como intermediario, Kaichev et al [20] detectaron que cuando se forma este intermediario hay pequeñas cantidades de FA, y al estudiar la oxidación de esta especie existe una gran cantidad de dioximetileno superficial que al reaccionar con metanol o especies metoxilo, genera DMM. Esto resulta consistente con lo observado entre 150 y 200°C del catalizador de 2.5 Mo/Ti (figura 5.6), debido a lo altamente selectivo que es hacia la formación de DMM, pero no se puede decir lo mismo en el caso de 15Mo donde la máxima producción de dimetoximetano (a 175°C) se dio con una mayor selectividad de FA (figura 5.8).

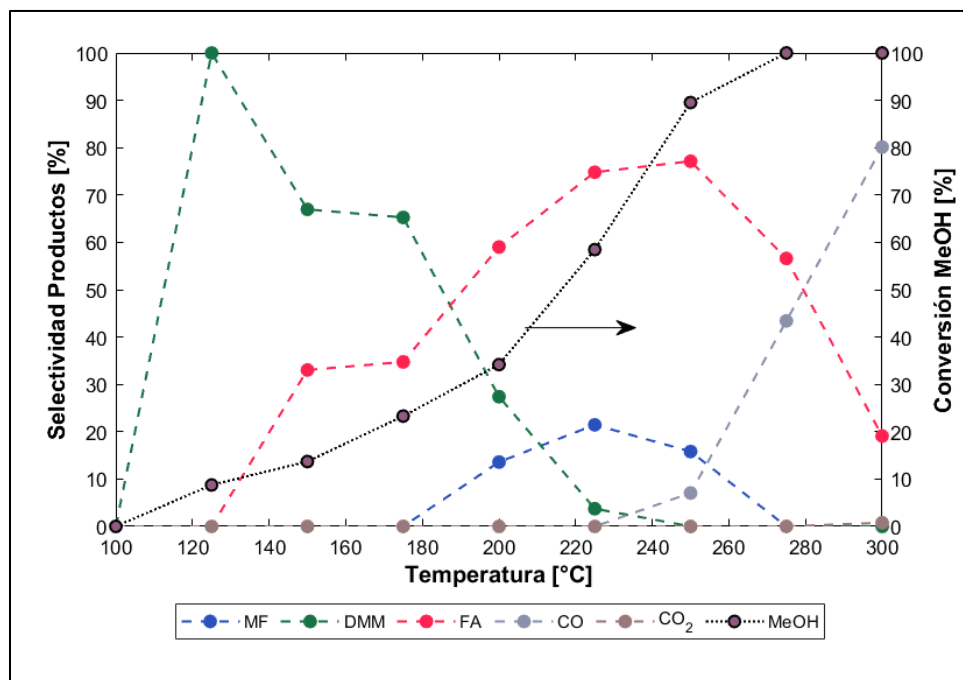


Figura 5.8 Selectividad y conversión de MeOH del catalizador 15Mo

Al analizar la acidez de todos los catalizadores sintetizados, previamente otros autores que trabajaron con Mo/Ti [42] mencionan que una vez alcanzado el máximo de esta propiedad, la actividad catalítica ácida tenderá a disminuir o mantenerse, por lo tanto, para observar este efecto, se graficó el flujo molar de DMM a la salida del reactor en función de la carga de molibdeno que poseían los catalizadores a temperatura fija en la figura 5.9. Cabe destacar que solo se utilizaron los puntos en que la formación de DMM iba en alza hasta el punto máximo en estos catalizadores y que la conversión de metanol en estos puntos difiere no más de un 10%.

Primero, se observa un aumento en la producción de DMM al incrementar la carga llegando a su máximo en el catalizador de 8Mo, luego se evidencia un leve descenso en la actividad catalítica para la formación de DMM a medida que aumenta la carga de molibdeno. Resulta interesante que dicha disminución es sutil a bajas temperaturas pero, en la temperatura de máxima producción de DMM de los catalizadores cristalizados (175°C), la disminución es más pronunciada, siendo un nuevo punto que relaciona el efecto adverso de los cristales en la actividad catalítica. Lo más destacable es la diferencia existente entre el catalizador de 2.5Mo a 200°C (mostrado como un punto verde) y 8Mo a 175°C, dado que corresponden a los puntos de mayor producción de DMM, siendo la conversión de metanol en estos dos puntos de 21.2 y 18.6% respectivamente. Por lo que, a falta de experimentos de caracterización de acidez, es posible afirmar que esta diferencia se debe a los sitios Brønsted que agrega el MoO₃ al soporte. Además no se puede asegurar que el catalizador de 8Mo sea el punto máximo de

producción de DMM de estos catalizadores, pero si se podría asegurar que a partir de este catalizador, se alcanzó la punto máximo de acidez y se mantendrá constante independiente de la carga de Mo añadida, por tanto, basado en el trabajo de Papp [42], se debe sintetizar catalizadores en el espectro entre 2 y 8Mo o cercanos a 2.5% molar para confirmar cuál es el punto de mayor actividad ácida.

La selectividad hacía DMM en los mismos puntos descritos anteriormente, corresponde a un 100% en el caso de 2.5Mo y 52.46% para 8Mo a causa de la formación de la monocapa de molibdeno, por lo tanto, los sitios Lewis no poseen una gran influencia en la formación de DMM mediante dioximetileno. En vista de estos resultados, la formación de DMM está totalmente regida por los sitios Brønsted de los catalizadores, y la disminución que se observa a partir del catalizador de 15Mo, se atribuye a la reducción del área superficial, dado que según señala Papp [42], una vez alcanzado el punto máximo de acidez en la superficie, por más que se añada más contenido de molibdeno al soporte, el catalizador no aumentará su acidez, más bien, se formará cristales que disminuirán el área superficial afectando negativamente la actividad catalítica.

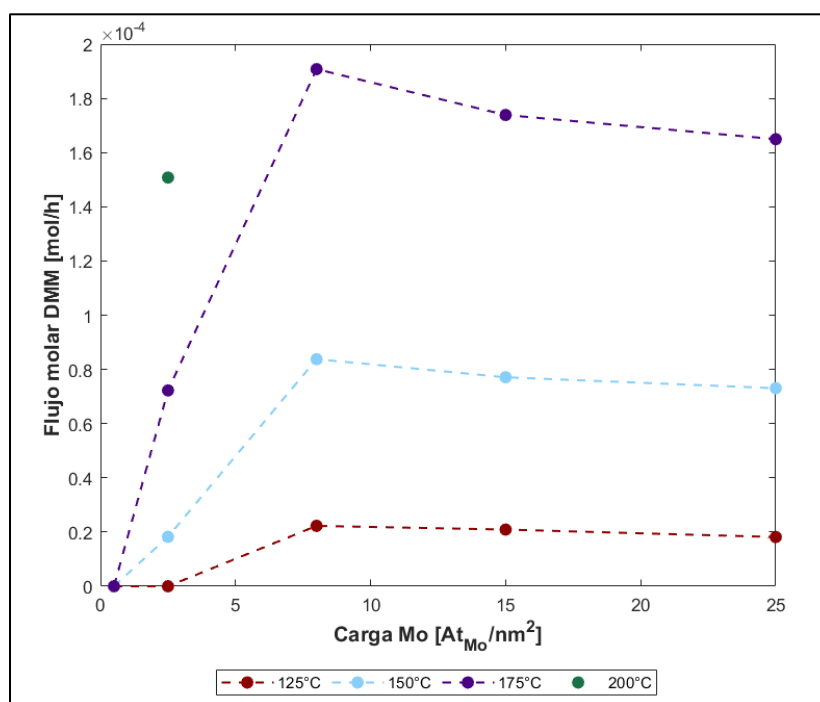


Figura 5.9 Formación de DMM en todos los catalizadores a diferentes temperaturas.

En la figura 5.10 se presenta el rendimiento de los catalizadores 0.5, 2.5 y 15 Mo/Ti, para cada una de las temperaturas donde hubo reacción en los catalizadores. Los números que se encuentran en la parte alta de cada barra corresponde al porcentaje de rendimiento de ese componente. El procedimiento y desglose de los rendimiento de todos los catalizadores se encuentra en el anexo A.13.

El catalizador de 0.5 Mo/Ti presenta un rendimiento paupérrimo en comparación al resto de catalizadores. Por su parte, el catalizador de 2.5 Mo/Ti es el que presenta un mejor rendimiento hacia la formación de MF a 250°C con un 14%, y a la vez logra controlar la formación de FA manteniendo un rendimiento por debajo del 6% en todo el espectro de temperaturas. A mayores temperaturas, se observa cómo el catalizador aumenta los rendimientos para formación de productos de oxidación no selectiva, con valores de 22 y 35% a 275 y 300°C.

Por otro lado, el catalizador de 15 Mo/Ti posee un alto rendimiento en la formación de FA llegando a un 31% a 250°C mientras que para la formación de MF el rendimiento no pasó del 6% en las temperaturas que fue formado. Mientras que en temperaturas altas, el catalizador de 15Mo presenta rendimientos menores que su contraparte 2.5Mo en lo que respecta a productos de oxidación completa, pero siguen siendo valores altos de rendimiento, con un 15 y 26% a 275 y 300°C.

Un aspecto interesante es el rendimiento que posee el DMM en los catalizadores a bajas temperaturas (2.5 y 15Mo), dado que en ambos sólidos se presenta la misma tendencia y valores de rendimiento, con la diferencia de que sucede a una temperatura diferida. Ejemplo, el punto máximo de rendimiento en el catalizador de 2.5Mo fue a 200°C con un valor de 8%, mientras que el punto máximo en el catalizador de 15Mo fue a 175°C con un valor de 9%. Este hecho, corrobora el hecho de que el catalizador de 2.5Mo aún no posee la máxima acidez posible que puedan aportar los sitios Brønsted.

En vista de lo observado en las figuras de selectividad y rendimiento, el aumento en la carga de Mo significa un incremento de los sitios redox del catalizador, lo que es consistente con lo que se ha reportado en bibliografía [41]. Basado en el mecanismo propuesto por Broomhead et al [12], los sitios activos para la formación de DMM y, por lo tanto, de hemiformal para formar MF mediante esta ruta corresponderían a sitios Brønsted. Y en paralelo, la producción de MF en el catalizador de 2.5 Mo/Ti se dio mediante la reacción de Tishchenko a través de sitios Lewis, proveniente del TiO₂. Así mismo, la fase cristalina del molibdeno bloquea la superficie pura del titanio afectando los sitios Lewis de los catalizadores con una carga sobre 8 átomos por nanómetro cuadrado, limitando la formación de MF ocurriendo solo por la vía del hemiformal.

Este punto es apoyado por el trabajo realizado por Cheng et al [28], dado que ellos obtienen MF solo cuando el metal activo está altamente disperso, y al aumentar el contenido de Mo, se formarían clusters de MoO₃ que solo forman FA. Esto se vería complementado por Tatibouët [71], que indica que en catalizadores con alta dispersión, las especies de Mo deberían estar completamente aisladas, por lo que ocurriría la migración de intermediarios al soporte, dado que el Mo sería incapaz de completar la reacción y de esta forma el formaldehído no se desorbería, formando MF. En contraparte, las muestras que poseen una baja dispersión se

comportan distinto porque, en este caso, el Mo se agrega como clusters o MoO_3 cristalino, y la presencia de varios enlaces $\text{Mo}=\text{O}$ en proximidad favorecería la formación de FA. En este último caso, el limitante de la reacción es la accesibilidad de la fase activa.

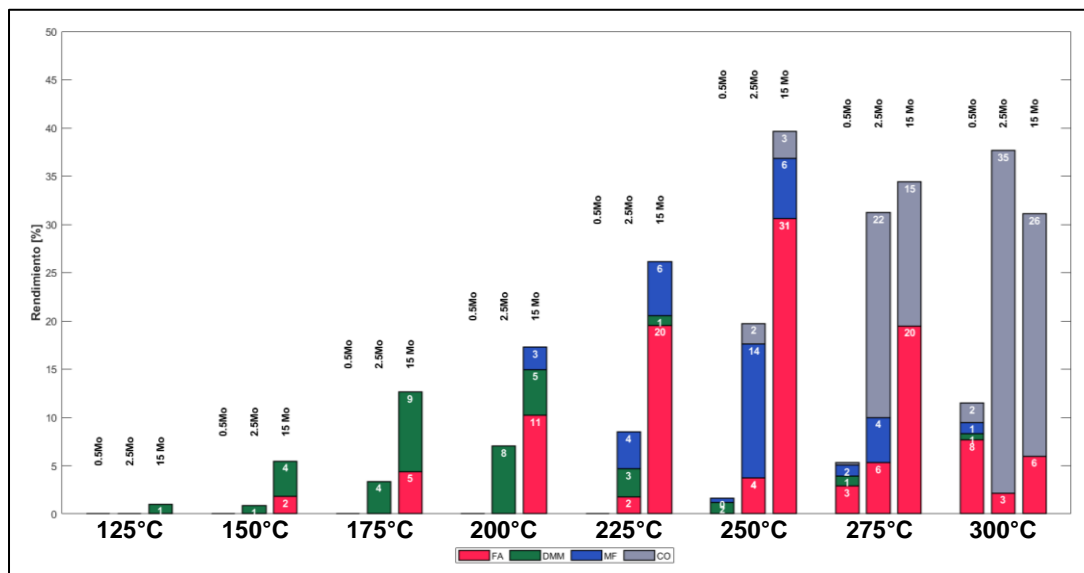


Figura 5.10 Rendimiento de los catalizadores 0.5, 2.5 y 15 Mo/Ti a cada temperatura del experimento.

En vista de estos resultados, las mejores condiciones para la producción de los principales productos detectados en la reacción, es decir, FA, DMM y MF, en las condiciones de operación utilizadas son:

- FA: a 250°C utilizando el catalizador de 15 Mo/Ti obteniendo una selectividad del 77%, o a 225°C si es que se prefiere que no exista formación de productos de oxidación completa (con una selectividad del 74%) a cambio de un menor rendimiento de FA. El uso de este catalizador se debe a que presenta cristales de MoO_3 , cuya cobertura hace que los sitios redox estén en cercanía lo que favorece la desorción de FA.
- DMM: a 200°C utilizando el catalizador de 2.5 Mo/Ti, dado que es totalmente selectivo en comparación a 15Mo (65%) a 175°C, poseyendo en ambos un rendimiento entre 8-9%. El uso de este catalizador se debe a que al estar disperso el metal activo, y por ende, no existe una cercanía entre los sitios redox, no se favorece la desorción de FA, lo que lleva a que este producto adsorbido siga la reacción hacia DMM. Si bien, este catalizador no alcanzó el máximo de sitios Brønsted posible, posee una cantidad adecuada para producir DMM.
- MF: a 250°C utilizando el catalizador de 2.5 Mo/Ti dado su alto rendimiento y su selectividad sobre el 70%. El uso de este catalizador se debe a que al estar el metal activo disperso en el soporte, no bloquea sitios Lewis que

aporta el óxido de titanio, lo que permite que el MF sea producido por la reacción de Tishchenko entregando una vía para la formación de este producto, además de la vía del hemiformal. Además de poseer una cantidad adecuada de sitios redox para la reducción de hemiformal a MF.

5.2.1.1 Energía de activación aparente

A modo de aclaración, los resultados presentados en este inciso son estimaciones aproximadas para esta investigación, dado que la complejidad de la reacción solo reduce el uso del modelo de reactor diferencial a conversiones menores de un 20% idealmente, en algunos casos se debió utilizar un dato levemente de mayor conversión solo para disponer de 3 puntos de muestra para realizar los cálculos. De todas formas, para garantizar resultados rigurosos se debe considerar un modelo de reactor integral que permita utilizar todo el espectro de datos disponibles y así tener valores más precisos de energías de activación.

Dicho todo lo anterior, para los catalizadores de Mo/Ti fue posible calcular la velocidad de reacción para los primeros tres puntos donde hubo actividad catalítica, y a partir de ellas, calcular la energía de activación aparente. El desarrollo de estos cálculos se profundiza más en los anexos A.14 y A.15.

En la figura 5.11 se presenta un gráfico semilogarítmico tipo Arrhenius donde se graficaron las velocidades de consumo de metanol en función del inverso de la temperatura, para todos los catalizadores. Y además, en la tabla 5.4 y 5.5 se encuentran la energía de activación aparente tanto para el consumo del reactivo limitante como para la formación de los productos, respectivamente.

En primer lugar, se debe aclarar que los valores presentados para el catalizador de 0.5Mo son totalmente discrepantes al resto. A pesar de ser valores tomados a temperaturas superiores que el resto de los catalizadores, hay que considerar que una carga muy baja de molibdeno implica que en la superficie existe muy pocos sitios redox, por tanto, es probable que la calidad de los sitios redox existentes sea deplorable.

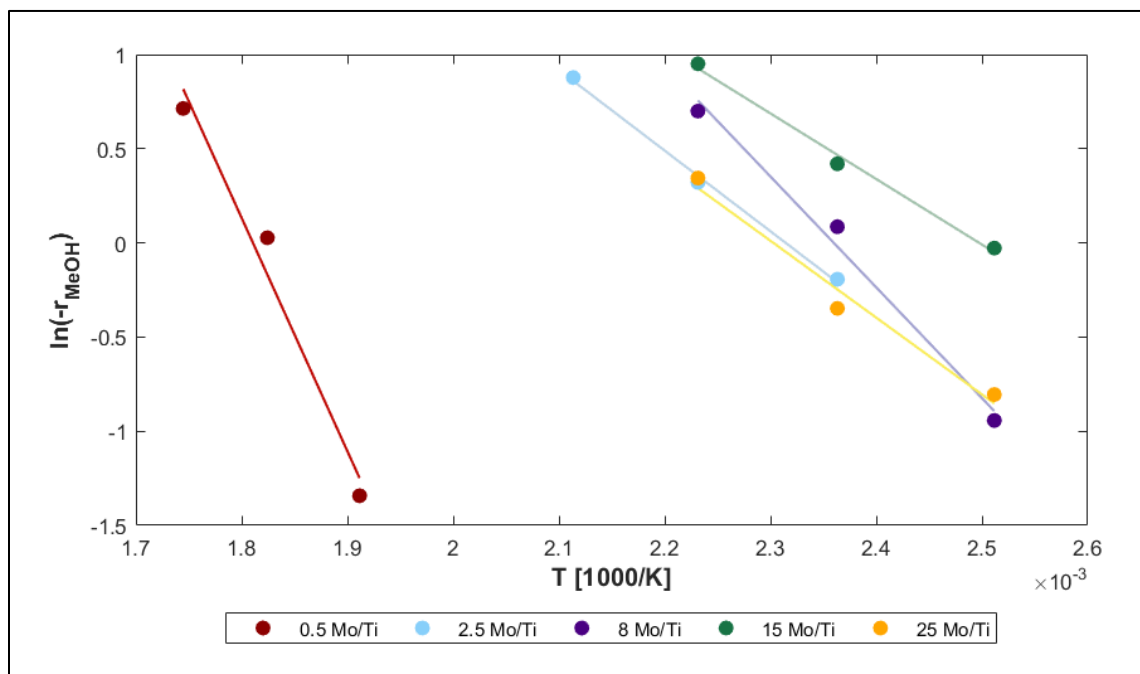


Figura 5.11 Gráfico semilogarítmico tipo Arrhenius para la velocidad de consumo de metanol sobre catalizadores MoO₃/TiO₂

En la tabla 5.4, se puede observar cómo la energía de activación aparente a partir del consumo de MeOH entre 2.5 y 25Mo están dentro del mismo margen, a diferencia del catalizador de 8Mo, siendo el único catalizador en que podría observarse efectos causados por alguna modificación en la ruta energética. Ahora bien, el catalizador de 15Mo es aquel que presenta una menor energía de activación calculada a partir del consumo de MeOH y de la formación de FA, además es el catalizador con mayor tamaño de poro de los sintetizados. Por ende, podría haber indicios de que la accesibilidad del MeOH para adsorberse y deshidrogenarse afectan directamente la ruta energética en el paso cinéticamente relevante.

Mientras tanto, las energías aparentes para la formación del DMM son independientes del contenido de Mo (véase tabla 5.5) una vez superada la monocapa teórica, por ende, esto descarta modificaciones en la ruta energética en la formación de estos productos. Por lo tanto, las diferencias observadas en la actividad y selectividad de los catalizadores sobre 8Mo en este rango de temperaturas, se deben a la exposición y accesibilidad de los sitios activos, en especial, los sitios redox. En ese sentido, el hecho de que se observe una disminución en la energía de activación aparente para la formación de FA (0.5Mo a 8Mo) y DMM (2.5Mo a 8Mo), y luego se mantenga relativamente constante en presencia de molibdeno cristalino, puede dar indicios de que la adición del metal involucre una mejor calidad de los sitios activos, pero una vez que se mantenga constante la energía de activación, significa que se alcanzó un punto de saturación

en el soporte. Dicho punto de saturación se alcanza coincidentemente cuando el catalizador pasa de presentar Mo disperso a Mo cristalino.

Tabla 5.4 Energía de activación aparente a partir del reactivo limitante para catalizadores de $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$

Catalizador	0.5 Mo/Ti	2.5 Mo/Ti	8 Mo/Ti	15 Mo/Ti	25 Mo/Ti
Energía de act. aparente [kJ/mol]	103.0	35.6	48.9	29.0	33.9

Tabla 5.5 Energía de activación aparente a partir de los productos para catalizadores de $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$

Catalizador	0.5 Mo/Ti	2.5 Mo/Ti	8 Mo/Ti	15 Mo/Ti	25 Mo/Ti
DMM [kJ/mol]	-	70.6	63.9	63.0	65.7
FA [kJ/mol]	102.4	-	63.7	56.1	65.0
MF [kJ/mol]	43.8	-	-	-	-
CO [kJ/mol]	207.0	-	-	-	-

Estos valores son congruentes con los criterios utilizados para identificar posibles limitaciones de transporte en la reacción. Estos criterios se aplicaron en los puntos que se consideraron al utilizar el modelo de reactor diferencial para describir la velocidad de reacción. Véase anexo A.16 para más detalles.

5.2.1.2 Comparación con estudios pasados

Para realizar la comparación con otros estudios, se condensó la información entregada por los gráficos 5.5, 5.6 y 5.8 en la tabla 5.6.

Tabla 5.6 Selectividad y conversión obtenida en este trabajo con catalizadores de $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ con distinta carga

Catalizador	Carga	Condiciones reacción [$P_{\text{MeOH}}/P_{\text{O}_2}/T$]	X [%]	S_{MF}	S_{DMM}	S_{FA}	S_{CO_x}
$\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$	0.5	4 / 9 / 250°C	2.36	29.42	70.58	0.00	0.00
		4 / 9 / 275°C	9.29	21.43	19.66	53.77	5.14
		4 / 9 / 300°C	18.45	9.77	5.89	65.50	18.84
	2.5	4 / 9 / 200°C	21.26	0.00	100.00	0.00	0.00
		4 / 9 / 225°C	26.88	45.17	34.08	20.75	0.00
		4 / 9 / 250°C	50.79	70.33	0.00	18.82	10.86
	15	4 / 9 / 175°C	23.30	0.00	65.26	34.74	0.00
		4 / 9 / 225°C	58.46	21.45	3.74	74.81	0.00
		4 / 9 / 275°C	100	0.00	0.00	56.60	43.40

En la tabla 5.7, se presenta los catalizadores realizados por distintos autores para la oxidación parcial de metanol.

Al comparar con metales nobles (óxidos o metálicos), se destaca la diversidad de productos (DMM, MF, FA, CO_x) obtenidos a sus respectivas conversiones. En el caso de los catalizadores de óxido de rutenio estudiados por Iglesia et al. [39], se puede apreciar cómo la capacidad de este metal para formar diversos productos está influenciada por las características del soporte utilizado. Al centrarse en el RuO₂/TiO₂, este presenta una selectividad similar al catalizador de 2.5Mo de esta investigación, pero siendo el catalizador de Iglesia más, denotando la distinción que hay entre utilizar un metal noble sobre un metal de transición. No obstante, la similitud entre ellos se puede asociar a la dispersión del metal, dado que el catalizador de Iglesia presenta una dispersión entre el 17 y 21%, por ende, existe una exposición de los sitios Lewis que posee el soporte. Esto también se puede asociar a lo reportado en catalizadores metálicos nobles, como paladio y platino, donde existe una tendencia hacia la formación de MF lo cual vuelve a estar relacionada con la dispersión del metal activo, y por ende, a la exposición de los sitios Lewis.

Al comparar con otros estudios sobre catalizadores de MoO₃/TiO₂ [10], [18], [28], [33] se observa una total discrepancia con los resultados de este trabajo, dado que la gran mayoría de autores observan que el FA es el producto principal de la reacción, independiente de la conversión, alimentación realizada o carga del metal activo. Sin embargo, se ha reportado que el método de síntesis para la preparación de este catalizador no es crítico [72], por lo tanto, el gran determinante en la selectividad hacia FA, en términos superficiales, es la facilidad con la que se cristaliza o agrupa el molibdeno en el soporte, independiente del método o el área superficial del TiO₂. Sin embargo, hay que destacar la selectividad de MF del catalizador que utiliza la fase rutilo como soporte [10], ya que podría dar indicios de que la estructura o la fase cristalina del soporte influye en la formación de MF. Esto toma más fuerza si se considera la participación de sitios Lewis aportados por el soporte para la formación de MF a través de la reacción de Tishchenko.

Otros óxidos metálicos como vanadio presentan una preferencia hacia la formación de DMM independiente de la conversión estudiada o el tiempo de residencia, siendo destacable que en los catalizadores de Kaichev [20], esta mayor selectividad hacia DMM se da a conversiones mucho más altas en comparación a los catalizadores de Mo/Ti.

Tabla 5.7 Selectividad reportada en literatura para la oxidación parcial de metanol utilizando diferentes catalizadores

Catalizador	Carga	Referencia	Condiciones reacción [P _{MeOH} /P _{O₂} /T]	X [%]	S _{MF}	S _{DMM}	S _{FA}	S _{CO_x}	S _{DME}
RuO ₂ /SiO ₂	1.1	[39]	4 / 9 / 120°C	~20	31.0	56.1	12.4	0.6	-
RuO ₂ /Al ₂ O ₃	1.3		4 / 9 / 120°C	~20	30.1	57.4	11.6	1.0	-
RuO ₂ /ZrO ₂	2.1		4 / 9 / 120°C	~20	70.7	5.6	6.6	16.8	-

RuO ₂ /TiO ₂	3.1		4 / 9 / 120°C	~20	69.9	4.1	25.2	0.9	-
RuO ₂ /SnO ₂	2.5		4 / 9 / 120°C	~20	60.7	15.5	20.0	3.8	-
Pd/TiO ₂	1.8	[35]	5 / 2.5 / 50°C	3	100	0	0	0	0
			5 / 2.5 / 80°C	67	82	0	0	18	0
Pd/SiO ₂	1.9		5 / 2.5 / 50°C	37	78	0	0	22	0
			5 / 2.5 / 80°C	88	72	0	0	28	0
Pd/Al ₂ O ₃	1.0	[36]	4 / 9 / 40°C	6.6	90	0	0	10	0
PdO _x /Al ₂ O ₃	4.0		4 / 9 / 60°C	1.6	100	0	0	0	0
Pd/Al ₂ O ₃	0.01		4 / 9 / 67°C	80	16	0	6	78	0
Pt – Al ₂ O ₃	0.054		4 / 9 / 57°C	93	60	0	1	39	0
Catalizador	Carga	Referencia	Condiciones reacción [P _{MeOH} /P _{O₂} /T]	X [%]	S _{MF}	S _{DMM}	S _{FA}	S _{COx}	S _{DME}
MoO ₃	-	[28]	10% en aire / 300°C	49.8	4.2	3.0	78.5	0	12.4
MoO ₃ /TiO ₂	13%		7.1% en aire / 300°C	94.6	2.0	0	67.2	22.5	8.4
MoO ₃ /TiO ₂ (AN – 7)	2.4	[33]	7 / 16 / 260°C	~20	0	14.1	84.5	1.3	0
	1.2			~20	0	6.2	92.1	1.7	0
	0.6			~20	0	0	96.2	3.6	0
MoO ₃ /TiO ₂ (RT – 5)	2.4			~20	3.7	10.7	84.9	0.7	0
	1.2			~20	0	9.3	89.2	1.5	0
	0.6			~20	4.1	0	81.6	14.3	0
MoO ₃ /TiO ₂ (AN – 48)	15.0			~20	6.1	4.4	80.8	0.9	0
	4.0			~20	9.0	4.1	82.9	1.8	0
	1.0			~20	15.4	14.9	59.4	3.7	0
MoO ₃ /TiO ₂	0.5	[18]	6.9 / 11 / 230°C	~10	-	6	77	4	13
	2			~10	1	7	87	3	2
	5			~10	3	4	85	2	6
	7			~10	-	2	90	2	6
MoO ₃ /TiO ₂ (Anatasa)	4.7	[10]	3 / 15 / 225°C	~20	17.0	0	78.1	0	4.9
MoO ₃ /TiO ₂ (Rutilo)	4.5			~20	51.2	0	47.5	0	1.3
V ₂ O ₅ /TiO ₂ TR – 0.8	7.3	[20]	4 / 4 / 120°C	30.1	19.4	75	2	0	0
			4 / 4 / 140°C	60.0	3	83.9	3.6	7	0
			4 / 4 / 140°C	45.0	8.2	78.5	5.0	5.2	0
			4 / 4 / 100°C	45.0	80	20	0	0	0
TR – 3.0			4 / 4 / 140°C	85.0	1	82.5	3	10.5	0
V ₂ O ₅ /TiO ₂	10	[12]	5 / 20 / 150°C	3	2	50	48	0	0
V ₂ O ₅	-			1	0	100	0	0	0
TiO ₂	-			0.4	39	0	37	24	0

5.2.2 Efecto del tiempo de residencia sobre la selectividad

En vista de los resultados de actividad a diferentes temperaturas, se seleccionaron las temperaturas de 225°C para el catalizador de 2.5 Mo/Ti y 200°C para el catalizador de 15 Mo/Ti, dado que en estas temperaturas se presentan los 3 productos principales de la reacción en una cantidad apropiada para estudiar los efectos del cambio en el tiempo de residencia sobre la selectividad de la reacción.

En la figura 5.12 se presenta la selectividad y la conversión para cada tiempo de residencia. La totalidad de los resultados de actividad correspondiente a estos experimentos se encuentran en el anexo A.17.

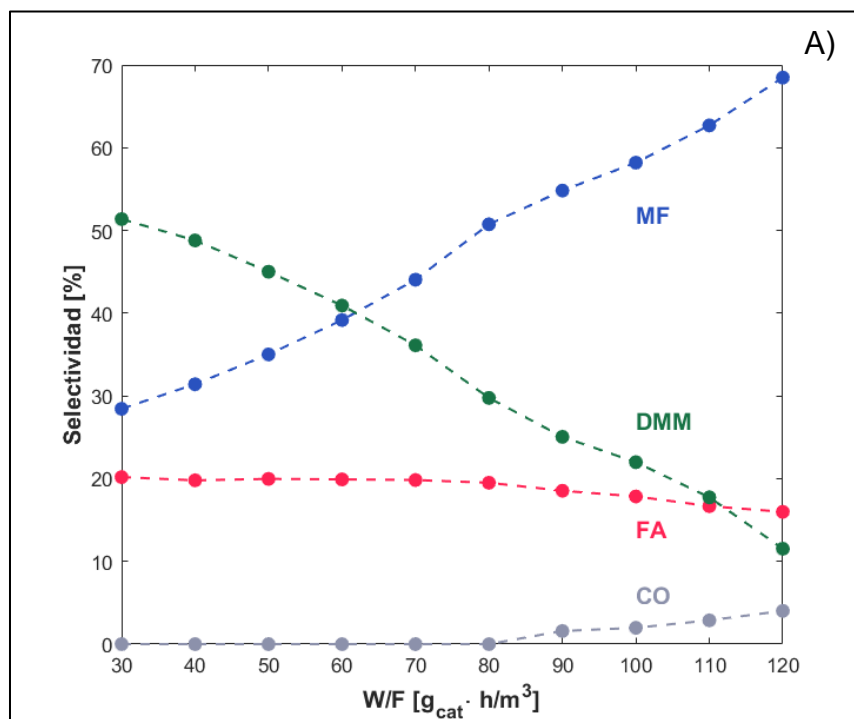
A medida que aumenta el tiempo de residencia (TR) aumenta la selectividad hacia MF sobre el catalizador 2.5Mo/Ti, y en contraparte, se reduce la selectividad hacia DMM a medida que aumenta el tiempo de residencia, siendo la principal razón, de la disminución de la selectividad de DMM, el incremento en la cantidad formada de MF. Por otro lado, el FA mantiene una selectividad prácticamente constante hasta TR – 90, pero no significa que la formación de FA disminuya, ya que, en la figura A.15.A se observa cómo la producción de FA no desciende hasta el TR – 110.

Un aspecto interesante es la formación de CO a partir del TR – 90, la cual podría estar ligada a que un mayor tiempo de residencia, permite que el FA reordene de mejor manera sus átomos de hidrógeno formando carbonilos (HCO-) y posteriormente descomponerse a CO. Esto toma sentido si se considera los siguientes dos puntos: El primer punto es que cuando empiezan a aparecer productos de oxidación completa, la formación de MF aumenta notablemente a causa de la reacción de Tishchenko, dado que en esta reacción uno de los dos FA debe deshidrogenarse y ceder un hidrógeno a la otra molécula de FA [45], por lo tanto, que haya un aumento en la producción de MF, se forme CO y la producción de FA se quede estancada, permite afirmar que se favorece la aparición de carbonilos en la superficie del catalizador, tal como se observa en la figura 5.10.A. El segundo punto es que la conversión de metanol aumenta de golpe desde el TR – 80, véase figura 5.12.B. De hecho, se puede apreciar cómo las rectas de conversión de metanol y O₂ poseen la misma pendiente hasta ese punto, por ende, el consumo de ambas especies se da proporcionalmente en igual magnitud hasta el punto en que aparece el CO como producto desorbido. En línea con lo anterior, el consumo de oxígeno mantiene su tendencia lineal en todo momento, sin sufrir un incremento en la conversión de O₂ cuando se forma CO, lo cual si sucede con la conversión de metanol, corroborando que la formación de CO se da por una descomposición de FA.

Como acotación, que el consumo de oxígeno no aumente notoriamente a mayores tiempos de residencia, a pesar de que esté en exceso, podría implicar que no se forma formiatos en la superficie (HCOO-), y por ende, no debería formarse MF a través del ácido fórmico.

Por otro lado, la formación de CO no afecta de sobremanera las tendencias de selectividad que presentaban los productos principales. Y analizando el comportamiento que presenta el MF y DMM en la figura 5.12.A sumado al consumo de O₂ observado, se apoya la idea de que el intermediario de reacción entre estos compuestos es el hemiformal y no el formiato propuesto en el mecanismo de la figura 3.1.

Este experimento descarta la participación de dioximetileno como intermediario para la formación de DMM a esta temperatura, debido a la interacción que posee este compuesto con el MF, además de observar una cantidad de FA superior al flujo molar de DMM. Aun así, no se descarta que este intermediario participe a 200°C cuando hay una selectividad total hacia la formación de DMM.



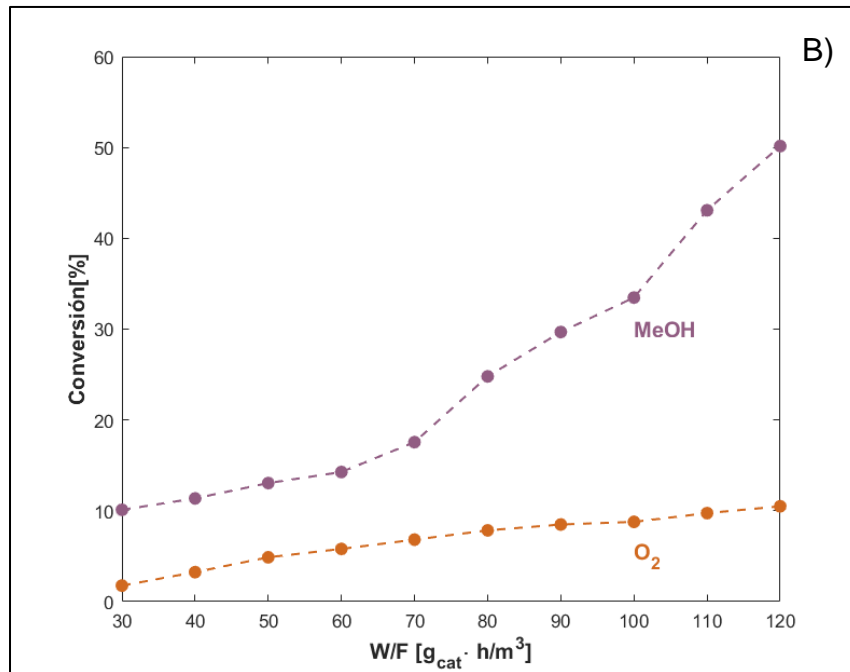


Figura 5.12 A) Selectividad y B) Conversión del catalizador 2.5Mo a diferentes tiempos de residencia a 225°C

Se presenta en la figura 5.13 el rendimiento de este experimento donde, además, se realiza un ajuste polinomial de segundo grado a los datos para extrapolar el rendimiento a un tiempo de residencia 0. El rendimiento de MF aumentó linealmente respecto al tiempo de residencia, mientras que DMM y FA presenta rendimientos más curvos. Por otro lado, al hacer la extrapolación a tiempo de residencia 0 se observa cómo el DMM presenta un rendimiento sobre 0 indicando que es un producto primario de la reacción, mientras que MF y FA son productos secundarios al llegar a 0 en su extrapolación. Esto es coincidente con lo reportado por Broomhead [12] a excepción del FA que también es reportado como un producto primario de la reacción, pero no es observado en el trabajo presente debido a limitaciones experimentales, dado que para estudiar tiempos de residencia más bajos y con la misma masa de catalizador cargada, se debe aumentar el flujo de alimentación, lo cual no se puede debido al flujo máximo permitido por los controladores de flujo.

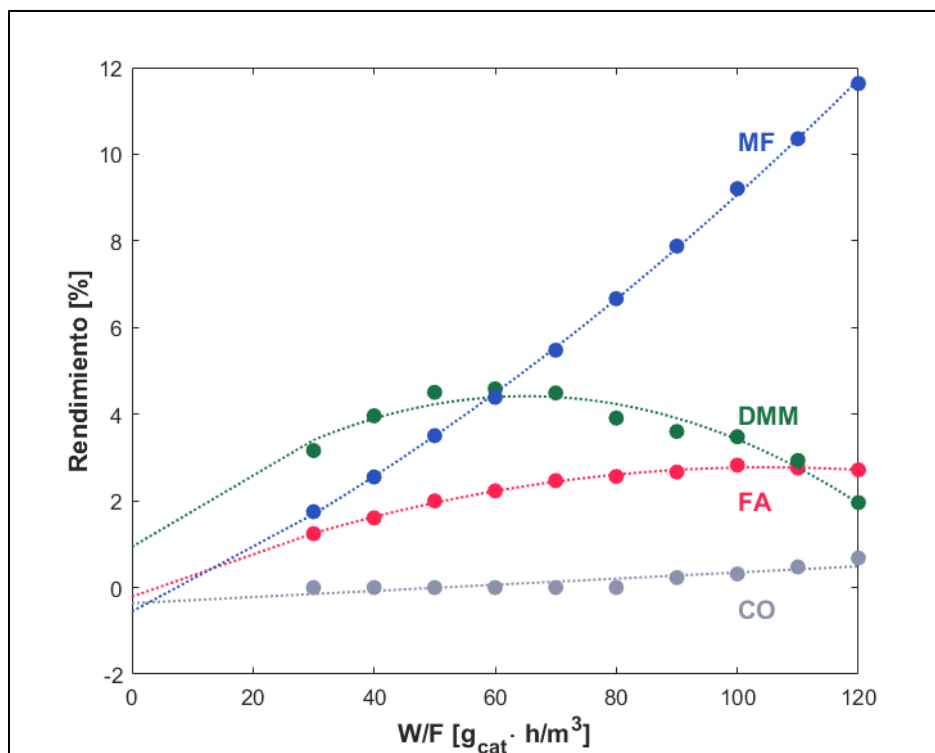


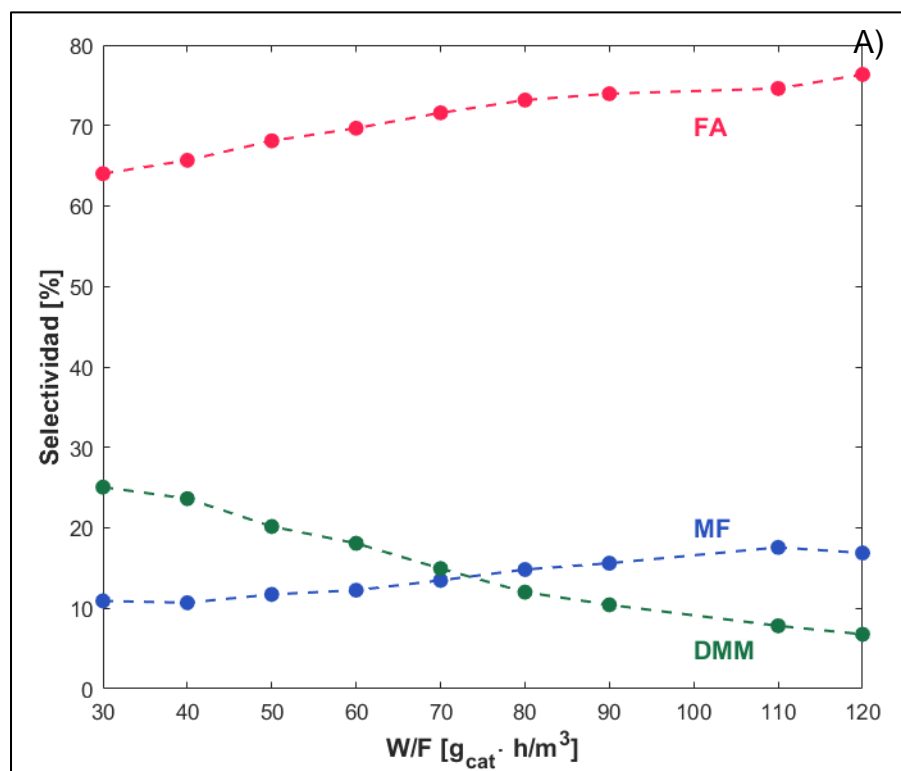
Figura 5.13 Rendimiento del catalizador 2.5 Mo/Ti a distintos tiempos de residencia y a temperatura fija (225°C).

A continuación, se presentan los resultados del experimento a diferentes tiempos de residencia para el catalizador de 15Mo a 200°C en la figura 5.14. Cabe destacar que se eliminó el punto de TR – 100 debido a que la medición de este punto se sale del comportamiento observado en el resto del experimento.

Para este catalizador, la variación del tiempo de residencia no tiene un efecto tan notorio sobre la selectividad como su contraparte (2.5Mo). Se observa cómo el FA y MF aumentan linealmente a mayor tiempo de residencia (véase figura 5.14 y anexo A.17), mientras que la producción de DMM va en descenso. La selectividad del FA está entre 65 y 75% durante el experimento, sin denotar ninguna tendencia o indicios de que es consumido para formar otros productos. Mientras, el DMM y MF sí presentan una clara relación entre ambos, en la figura 5.15 se puede apreciar cómo es el comportamiento entre ambos productos, conllevando a que resulte redundante indicar que el intermediario de reacción entre ellos podría ser el hemiformal, pero es interesante señalar que a medida que aumenta el tiempo de residencia, la formación de MF aumenta sobre el punto máximo de producción de DMM observado en este experimento (véase anexo A.17). De hecho, la producción de MF se acerca al punto máximo de síntesis de DMM a 175°C, lo que conlleva a decir que un mayor tiempo de residencia favorece la formación de MF sobre el DMM, debido a que al estar el flujo más tiempo en el lecho permite a los sitios redox realizar la deshidrogenación oxidativa de hemiformal a MF y no seguir la ruta ácida hacia DMM. Por ende, según lo observado en ambos experimentos,

los sitios ácidos Brønsted poseen una formación primaria de productos (DMM) sobre los sitios redox (MF) después del paso cinéticamente relevante, el cual corresponde a la deshidrogenación de metanol.

En el catalizador de 2.5Mo, se asoció el abrupto aumento en la conversión de metanol a la formación de MF a partir de la reacción de Tishchenko (figura 5.12.B). En cambio, en el catalizador de 15Mo no se puede concluir lo mismo, dado que el aumento en la conversión visto en la figura 5.14.B, a partir del TR – 70, corresponde al aumento en la producción de FA, la cual es el doble en este punto al compararse con el punto de TR – 30 en la figura A.15.B del anexo A.17. En consecuencia, se descarta la formación de MF a partir de Tishchenko en el catalizador de 15Mo, y por ende, la formación de este producto se asocia completamente a la reducción del hemiformal formado en sitios ácidos. Por tanto, aunque exista un mayor tiempo de residencia en el catalizador de 15Mo, no se observa participación alguna de los sitios Lewis en la formación de MF, por ende, una vez formada la monocapa, dichos sitios dejan de ser activos. Caso contrario del catalizador de 2.5Mo donde se observa una participación de los sitios Lewis. En consecuencia, el aumento de la carga de molibdeno tiene un efecto totalmente adverso para los sitios Lewis.



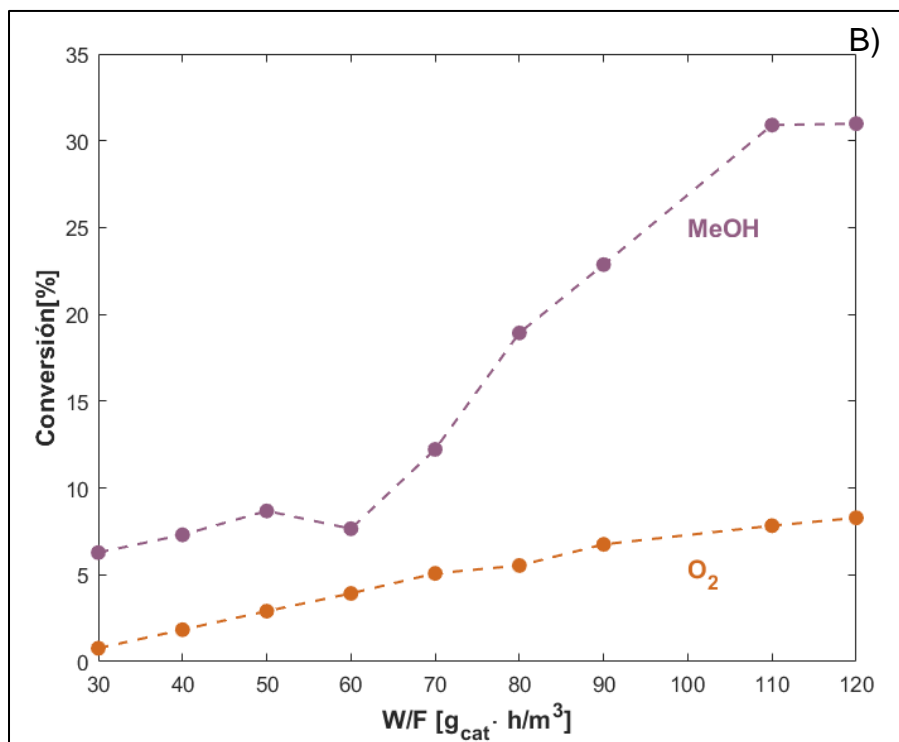


Figura 5.14 A) Selectividad y B) Conversión del catalizador de 15Mo a diferentes tiempos de residencia a 200°C

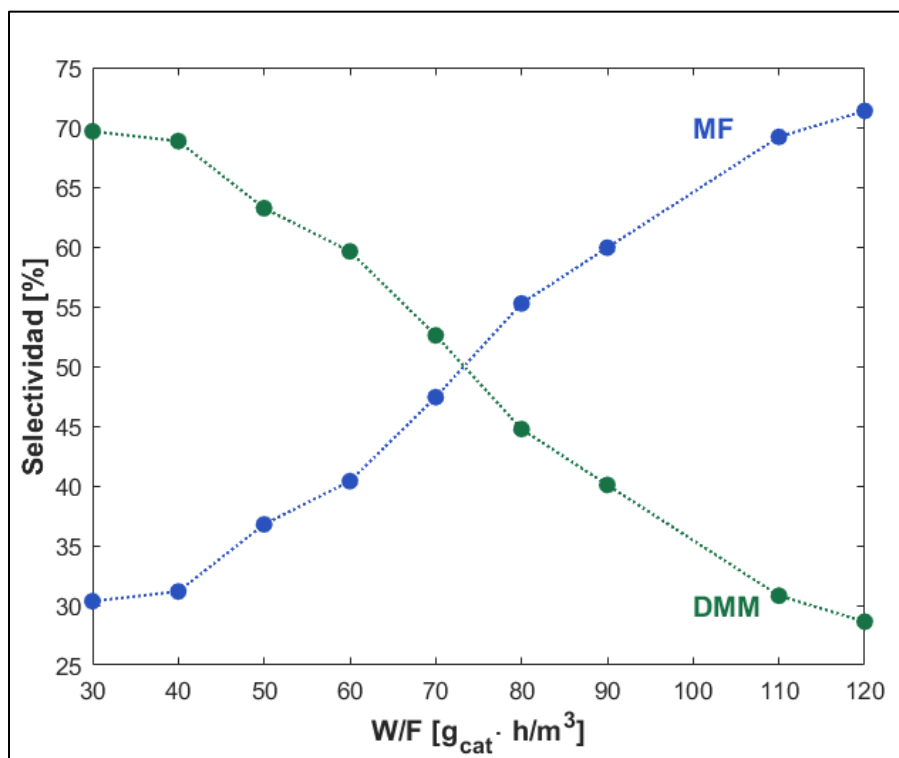


Figura 5.15 Selectividad de MF y DMM sin considerar FA en experimento de TR para el catalizador de 15 Mo/Ti a 200°C.

Por otro lado, sería recomendable estudiar más en detalle el comportamiento del consumo de metanol a tiempos de residencia donde el DMM es el producto principal de la reacción, dado que para la formación de este compuesto se necesitan 3 moles de MeOH, lo que conlleva a un mayor consumo respecto a los demás productos. Sin embargo, cómo no se observó una mayor conversión de MeOH a tiempos de residencia bajos en este experimento, la tendencia lineal en la conversión de metanol en los primeros puntos del experimento se debe al aumento de FA y MF.

En la figura 5.16, se presenta el rendimiento de este experimento para el catalizador de 15Mo, donde nuevamente se realiza un ajuste polinomial a los datos para extrapolar el rendimiento a un tiempo de residencia 0.

Si bien los resultados de rendimiento siguen la tendencia observada en el catalizador de 2.5Mo, hay que señalar que la extrapolaciones a 0 no son determinantes como en el caso anterior para afirmar que un producto es primario o no, por ejemplo los valores de rendimiento de DMM parecieran bajar a 0 en TR más bajos. Por otro lado, el incremento en el rendimiento de FA es bastante pronunciado, siendo a TR – 120 tres veces más que a TR – 30. Por su parte, el rendimiento de DMM y MF varía manteniendo un margen entre 0 a 10% durante todo el experimento.

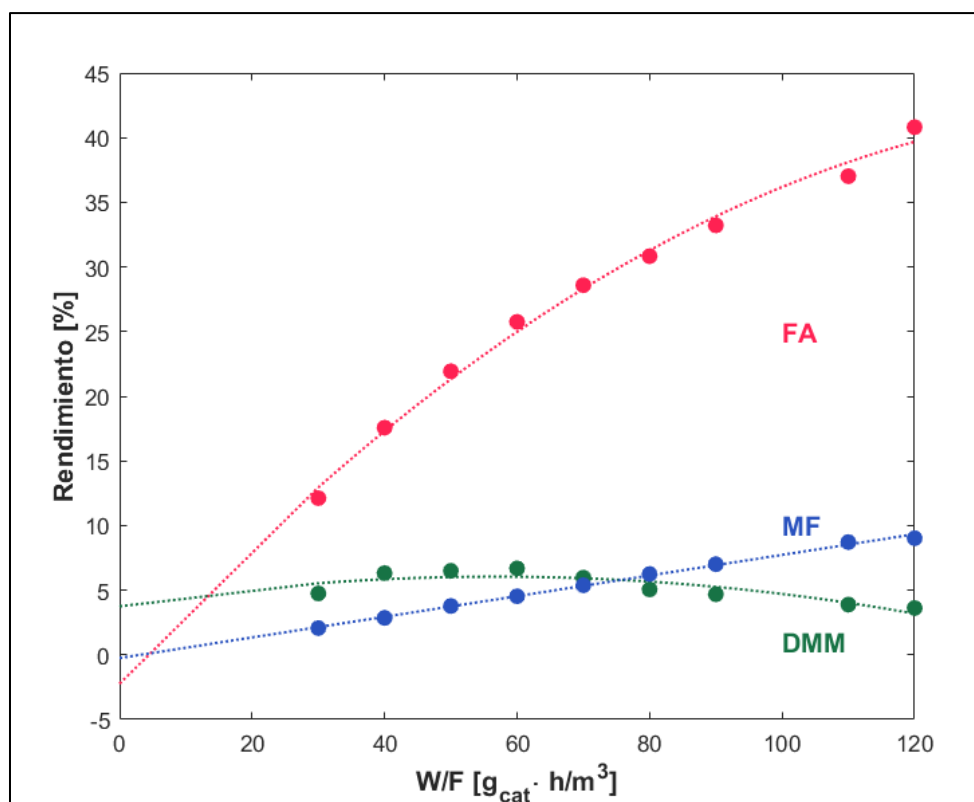


Figura 5.16 Rendimiento del catalizador 15 Mo/Ti a distintos tiempos de residencia y a temperatura fija (200°C).

5.2.3 Mecanismo de reacción propuesto

A partir de los resultados cinéticos, se propone el siguiente mecanismo de reacción (figura 5.18) donde se considera sólo los productos observados en este trabajo, y se tomará en cuenta lo reportado sobre éstos en literatura. Por lo tanto, otros productos como dimetiléter y ácido fórmico no serán contemplados.

En primer lugar, se sigue considerando que el paso cinéticamente relevante es la deshidrogenación oxidativa de metanol [20], [39], [46], [73], y al llegar a FA se presenta cuatro opciones para este compuesto:

1. La primera es la formación de hemiformal y posteriormente DMM en sitios Brønsted tal como señalan Iglesia [39] y Broomhead [12]. Este proceso se da a bajas temperaturas, según lo observado en las pruebas cinéticas de los catalizadores con una carga igual o sobre 2.5Mo, donde se favorece la formación de DMM. Hay que destacar que la formación de hemiformal en la superficie debe ser confirmada mediante pruebas de espectroscopia.

Una vez aumentada la temperatura de reacción, se observa cómo la formación de DMM se reduce y se favorece la producción de MF, y dados los resultados vistos en el catalizador de 15Mo, se podría asumir en primera instancia que la formación de DMM es reversible respecto el hemiformal, tal como señalan los autores anteriores. No obstante, las pruebas cinéticas no son determinantes para considerar que la formación de hemiformal es reversible respecto al FA, tal como señala Broomhead [12].

2. La segunda opción se observó en el catalizador de 2.5Mo donde la accesibilidad de los sitios Lewis permitió la formación directa de MF a través de la reacción de Tishchenko. En la figura 5.17 se encuentra un mecanismo más detallado donde señalan que el FA no debe deshidrogenarse, más bien, se reordenan sus átomos de hidrógeno manteniendo una molécula adsorbida en un sitio básico de Lewis (B) [45].

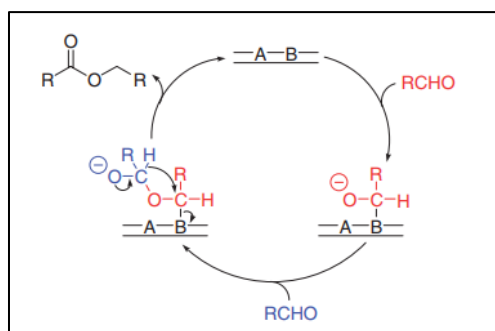


Figura 5.17 Mecanismo de reacción detallado de la reacción de Tishchenko [45]

3. La tercera opción se da cuando aumenta considerablemente la temperatura de reacción, cuando el FA se vuelve a oxidar, donde se debería formar formiato en la superficie, el cual es señalado como el intermediario en la formación de

ácido fórmico (AF) y posteriormente MF según diversos autores [23], [36], [71]. Pero dado que no se observó AF en esta investigación, se omite su formación y se considera que es el intermediario para formación de CO₂, este efecto es observado más notoriamente en el catalizador de 2.5Mo.

- La última opción corresponde a la descomposición de FA a CO e H₂ mediante la reacción (11): $HCHO \rightarrow CO + H_2$, lo que puede ser la razón para la formación de CO en el experimento de tiempo de residencia para el catalizador de 2.5Mo. Ahora bien, no se debe descartar también la opción de que la formación de CO se haya dado por la reacción (16), que corresponde a la descomposición del formiato de metilo: $HCOOCH_3 \rightarrow 2CO + 2H_2$, este efecto es observado en las pruebas de barrido de temperatura de los catalizadores 2.5 y 15Mo.

Otro aspecto por considerar es que el MF se puede oxidar y a su vez formar CO₂, siguiendo la siguiente reacción: $HCOOCH_3 + 2O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$. Pero el mecanismo detallado de este proceso no es posible determinarlo dado que se detectó prácticamente nada de CO₂ y en ese momento a la salida del reactor no había MF. Por ende, para confirmar esta vía de oxidación completa obligatoriamente se debe realizar pruebas in situ DRIFTS.

Este mecanismo complementa lo mostrado por Broomhead et al [12], dado que entrega una visión más completa de la oxidación de metanol, al presentar las posibles rutas para la formación de CO y CO₂. Además de incorporar el formiato al mecanismo del hemiformal, intermediario que no era considerado por estudios anteriores [12], [38], [39], [50].

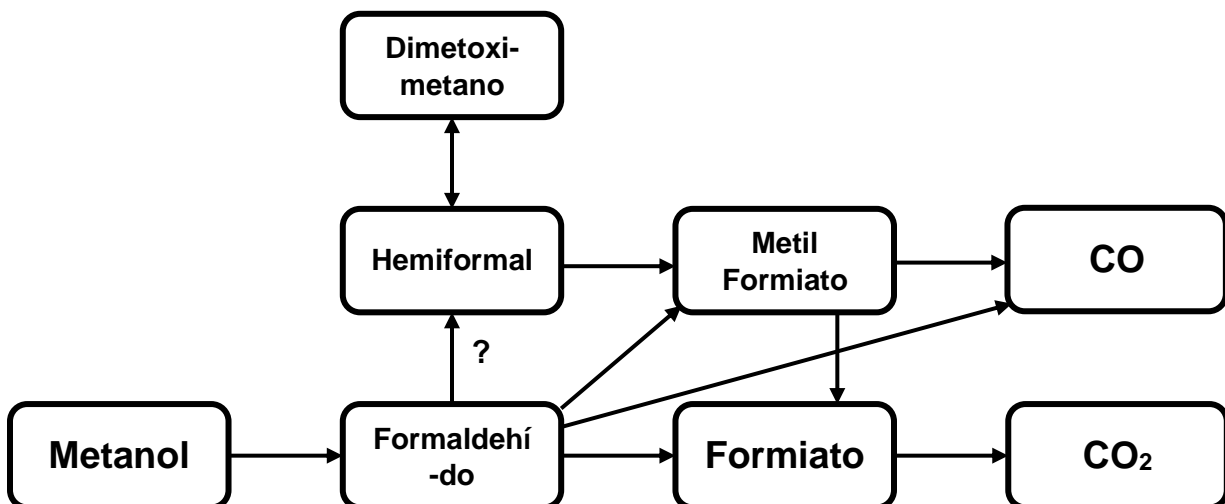


Figura 5.18 Mecanismo de reacción propuesto

6. Conclusiones

En este trabajo se estudió la oxidación parcial de metanol sobre $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ con diferentes contenidos de molibdeno. Los experimentos de caracterización permitieron clasificar los catalizadores preparados en dos tipos, dispersos y cristalizados, siendo las pruebas de XRD y TPR – H_2 los más determinantes al mostrar la presencia de picos correspondientes a fases poliméricas o cristalinas de MoO_3 en cargas mayores de 8 átomos Mo/nm^2 .

Un catalizador con su metal activo disperso, como en el caso del catalizador de 2.5 átomos Mo/nm^2 , presenta una selectividad hacia formiato de metilo (MF) sobre el 70% en pruebas cinéticas, en comparación a catalizadores cristalizados donde la selectividad es menor al 25% para iguales condiciones de reacción. Esto demuestra el efecto adverso para la producción de MF, ya que, al existir un exceso de sitios redox, a partir del aumento del contenido de molibdeno sobre la monocapa teórica de este metal en el soporte, se favorece la desorción de formaldehído (FA) debido a la cercanía entre los clusters del metal (sitios redox), donde entre 200 – 250°C posee una selectividad en promedio sobre el 70%.

Catalizadores dispersos permiten formar MF a través de la reacción de Tishchenko, gracias a los sitios tipo Lewis que otorga el óxido de titanio. Mientras que en sitios ácidos tipo Brønsted se favorece la formación de dimetoximetano (DMM), y de forma paralela formiato de metilo, siguiendo el mecanismo del hemiformal. Sin embargo, se demostró que estos sitios alcanzan un máximo, a 8Mo para este trabajo, y luego la actividad catalítica para la formación de DMM decrece a medida que aumenta la carga de molibdeno.

Al agregar más carga de Mo, se incrementan los sitios redox otorgados por óxido de molibdeno (VI), conllevando un aumento en la actividad catalítica en la oxidación parcial de metanol y, además, se forman productos a una temperatura más baja a medida que aumenta la carga de Mo, pasando de 250 a 125°C. No obstante, el aumento excesivo de Mo en el soporte crea cristales o polímeros de MoO_3 , provocando una disminución del área superficial y la accesibilidad del metanol en la superficie, lo que genera diferencias entre la actividad y selectividad de un mismo producto entre los catalizadores de 8Mo a 25Mo.

Las pruebas de tiempo de residencia indican que los sitios ácidos Brønsted poseen una mayor actividad que los sitios redox después del paso cinéticamente relevante, dada la formación primaria de DMM comparada a la formación de MF y/o FA. Al aumentar el tiempo de residencia la formación de DMM se reduce y aumenta considerablemente la formación de MF mediante vía redox (hemiformal), además de FA, por lo que a mayor tiempo de residencia los sitios redox presentan una mejor actividad. Esto demuestra indicios del paso equilibrado entre DMM y hemiformal, el cual es señalado por diversos autores en bibliografía.

Los resultados obtenidos en este trabajo respaldan la existencia de una relación entre la formación de dimetoximetano y formiato de metilo, indicando la presencia de una especie intermediaria llamada hemiformal. Por otro lado, solo en catalizador de 2.5Mo, donde el metal está altamente disperso, se observa la formación de MF a través de la reacción de Tishchenko, donde el carbonilo corresponde al intermediario directo entre FA y MF, descartando la formación de formiatos. Estos resultados ofrecen una comprensión valiosa sobre los intermediarios de reacción, pero se requiere más investigación para obtener una confirmación sólida sobre el mecanismo de reacción involucrado en la síntesis de estos productos.

7. Recomendaciones

Se propone sintetizar catalizadores entre 2.5 y 8Mo sobre titanía para estudiar con mayor sensibilidad el punto donde se comienzan a formar los cristales, el efecto de la monocapa y dispersión, y a su vez, estudiar y encontrar el punto óptimo de acidez. Al igual que el efecto de utilizar o no ácido oxálico en la preparación de catalizadores.

Se sugiere ahondar en estudios de caracterización ácida, como TPD – NH₃, desorción de piridina en IR, además de espectroscopia Raman y un análisis XPS que permitiría esclarecer la interfaz Mo – Ti. En cuanto a pruebas de actividad catalítica, se recomienda realizar pruebas *Operando*-FTIR, para confirmar los intermediarios de reacción hipotetizados en este trabajo.

8. Referencias

- [1] G. Reuss, W. Disteldorf, A. O. Gamer, y A. Hilt, "Formaldehyde", en *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000. doi: 10.1002/14356007.a11_619.
- [2] J. Edwards, J. Nicolaidis, M. B. Cutlip, y C. O Bennett, "Methanol Partial Oxidation at Low Temperature", *J Catal*, vol. 50, pp. 24–34, 1977.
- [3] J. Zhang *et al.*, "Insights into the intrinsic interaction between series of C1 molecules and surface of NiO oxygen carriers involved in chemical looping processes", *Chin J Chem Eng*, vol. 28, n° 11, pp. 2771–2777, nov. 2020, doi: 10.1016/j.cjche.2020.07.023.
- [4] L. Rong, Z. Xu, J. Sun, y G. Guo, "New methyl formate synthesis method: Coal to methyl formate", *Journal of Energy Chemistry*, vol. 27, n° 1, pp. 238–242, ene. 2018, doi: 10.1016/j.jechem.2017.07.015.
- [5] S. Jali, H. B. Friedrich, y G. R. Julius, "The effect of Mo(CO)₆ as a co-catalyst in the carbonylation of methanol to methyl formate catalyzed by potassium methoxide under CO, syngas and H₂ atmospheres. HP-IR observation of the methoxycarbonyl intermediate of Mo(CO)₆", *J Mol Catal A Chem*, vol. 348, n° 1–2, pp. 63–69, sep. 2011, doi: 10.1016/j.molcata.2011.08.002.
- [6] S. P. Tonner, D. L. Trimm, M. S. Walnwright', y N. W. Cant, "Dehydrogenation of Methanol to Methyl Formate Catalysts over Copper", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev*, vol. 2, n° 3, pp. 384–388, 1984.
- [7] M. Ai, "Dimerization of Formaldehyde to Methyl Formate on SnO₂-WO₃ Catalysts", *Applied Catalysis*, vol. 9, pp. 371–377, 1984.
- [8] B. Indu, W. R. Ernst, y L. T. Gelbaumg, "Methanol-Formic Acid Esterification Equilibrium in Sulfuric Acid Solutions: Influence of Sodium Salts", 1993.
- [9] G. A. Galdames y A. Karelovic, "Influencia de las propiedades ácidas y redox en el mecanismo de la oxidación selectiva de metanol a formiato de metilo".
- [10] Kim Du Soung; Wachs Israel; Segawa Kohichi, "Molecular Structures and Reactivity of Supported Molybdenum Oxide Catalysts", *J Catal*, vol. 146, pp. 268–277, 1994.
- [11] J. Liu, Q. Sun, Y. Fu, H. Zhao, A. Auroux, y J. Shen, "Preparation of mesoporous V-Ce-Ti-O for the selective oxidation of methanol to dimethoxymethane", *Catal Letters*, vol. 126, n° 1–2, pp. 155–163, nov. 2008, doi: 10.1007/s10562-008-9598-y.

- [12] W. T. Broomhead, W. Tian, J. E. Herrera, y Y. H. C. Chin, “Kinetic Coupling of Redox and Acid Chemistry in Methanol Partial Oxidation on Vanadium Oxide Catalysts”, *ACS Catal*, vol. 12, n° 19, pp. 11801–11820, oct. 2022, doi: 10.1021/acscatal.2c01852.
- [13] Z. Liu *et al.*, “Highly Efficient and Stable Vanadia-Titania-Sulfate Catalysts for Methanol Oxidation to Methyl Formate: Synthesis and Mechanistic Study”, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, n° 12, pp. 6591–6600, mar. 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b12621.
- [14] T.-J. Yang y J. H. Lunsford, “Partial Oxidation of Methanol to Formaldehyde over Molybdenum Oxide on Silica”, *J Catal*, vol. 103, pp. 55–64, 1987.
- [15] A. P. Vieira Soares, M. Farinha Portela, y A. Kiennemann, “Methanol selective oxidation to formaldehyde over iron-molybdate catalysts”, *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, vol. 47, n° 1. Taylor and Francis Inc., pp. 125–174, 2005. doi: 10.1081/CR-200049088.
- [16] P. Deshlahra, R. T. Carr, S. H. Chai, y E. Iglesia, “Mechanistic details and reactivity descriptors in oxidation and acid catalysis of methanol”, *ACS Catal*, vol. 5, n° 2, pp. 666–682, feb. 2015, doi: 10.1021/cs501599y.
- [17] C. La Fontaine *et al.*, “Methanol conversion over TiO₂-anatase supported oxomolybdate catalysts: An integrated operando - DFT modeling approach”, en *Phase Transitions*, ago. 2011, pp. 700–713. doi: 10.1080/01411594.2011.578825.
- [18] H. Hu y I. E. Wachs, “Catalytic Properties of Supported Molybdenum Oxide Catalysts: In Situ Raman and Methanol Oxidation Studies”, *J. Phys. Chem*, vol. 99, pp. 10911–10922, 1995.
- [19] P. Deshlahra y E. Iglesia, “Methanol Oxidative Dehydrogenation on Oxide Catalysts: Molecular and Dissociative Routes and Hydrogen Addition Energies as Descriptors of Reactivity”, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, n° 45, pp. 26115–26129, nov. 2014, doi: 10.1021/jp507922u.
- [20] V. V. Kaichev *et al.*, “Selective oxidation of methanol to form dimethoxymethane and methyl formate over a monolayer V₂O₅/TiO₂ catalyst”, *J Catal*, vol. 311, pp. 59–70, mar. 2014, doi: 10.1016/j.jcat.2013.10.026.
- [21] Y. C. Liu, J. G. L. Griffin, S. S. Chan, y I. E. Wachs, “Photo-oxidation of Methanol Using MoO₃/TiO₂: Catalyst Structure and Reaction Selectivity”, 1985.
- [22] Fuenzalida Cristián, “Estudio cinético de la oxidación parcial de metanol sobre catalizadores de óxidos soportados”, Universidad de Concepción, Concepción, 2022.

- [23] A. S. Elmi, E. Tronconi, C. Cristiani, J. P. Gomez Martin, y G. Busca, "Mechanism and Active Sites for Methanol Oxidation to Methyl Formate over Coprecipitated Vanadium-Titanium Oxide Catalysts", 1989.
- [24] T. Choksi y J. Greeley, "Partial Oxidation of Methanol on MoO₃ (010): A DFT and Microkinetic Study", *ACS Catal*, vol. 6, n° 11, pp. 7260–7277, nov. 2016, doi: 10.1021/acscatal.6b01633.
- [25] J. S. Chung, R. Miranda, y C. O Bennett, "Mechanism of Partial Oxidation of Methanol over MoO₃", *J Catal*, vol. 114, pp. 398–410, 1988.
- [26] Deo Goutam; Wachs Israel, "Reactivity of Supported Vanadium Oxide Catalysts: The Partial Oxidation of Metanol", *J Catal*, vol. 146, pp. 323–334, 1993.
- [27] M. L. Cubeiro, S. Damyanova, y J. L. G. Fierro, "Partial oxidation of methanol on TiO₂-supported 12-molybdophosphate catalysts", *Catalysis Letters*, vol. 49, pp. 223–227, 1997.
- [28] W.-H. Cheng, "Selectivities in methanol oxidation over silica supported molybdena", *Catal Letters*, vol. 36, pp. 87–93, 1996.
- [29] Carlson T y Griffin G.L, "Photooxidation of Metanol Using V₂O₅/TiO₂ and MoO₃/TiO₂ Surface Oxide Monolayer Catalysts", *Journal Physical Chemistry*, vol. 90, n° 3, pp. 5896–6900, 1986.
- [30] Busca Guido, Elmi Ahmed S., y Forzatti Pio, "Mechanism of Selective Methanol Oxidation over Vanadium Oxide-Titanium Oxide Catalysts: A FT-IR and Flow Reactor Study", *Journal Physical Chemistry*, vol. 91, n° 6, pp. 5263–5269, 1987.
- [31] Al Mamoru, "The Oxidation Activity and Acid-base Properties of Mixed Oxide Catalysts Containing Titania. I. The TiO₂-MoO₃ and TiO₂-V₂O₅ Systems", *Bull Chem Soc Jpn*, vol. 49, pp. 1328–1334, 1976.
- [32] M. Ai, "Catalytic Activity for the Oxidation of Methanol and the Acid-Base Properties of Metal Oxides", *J Catal*, vol. 54, pp. 426–435, 1978.
- [33] Brückman K, Grzybowska B, Che M, y Tatibouét J.M, "Methanol oxidation on MoO₃/TiO₂ catalysts", *Appl Catal A Gen*, vol. 96, pp. 279–288, 1993.
- [34] W.-H. Cheng, "Methanol and Formaldehyde Oxidation Study over Molybdenum Oxide", *J Catal*, vol. 158, pp. 477–485, 1996.
- [35] R. Wojcieszak, A. Karelovic, E. M. Gaigneaux, y P. Ruiz, "Oxidation of methanol to methyl formate over supported Pd nanoparticles: Insights into the reaction mechanism at low temperature", *Catal Sci Technol*, vol. 4, n° 9, pp. 3298–3305, 2014, doi: 10.1039/c4cy00531g.

- [36] J. Lichtenberger, D. Lee, y E. Iglesia, "Catalytic oxidation of methanol on Pd metal and oxide clusters at near-ambient temperatures", *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 9, n° 35, pp. 4902–4906, 2007, doi: 10.1039/b707465d.
- [37] P. Chantaraviton, S. Chavadej, y J. Schwank, "Temperature-programmed desorption of methanol and oxidation of methanol on Pt-Sn/Al₂O₃ catalysts", *Chemical Engineering Journal*, vol. 97, n° 2–3, pp. 161–171, feb. 2004, doi: 10.1016/S1385-8947(03)00178-5.
- [38] I. E. Wachs y R. J. Madix, "The Oxidation of Methanol on a Silver (110) Catalyst", *Surf Sci*, vol. 76, pp. 531–558, 1978.
- [39] H. Liu y E. Iglesia, "Selective oxidation of methanol and ethanol on supported ruthenium oxide clusters at low temperatures", *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, n° 6, pp. 2155–2163, feb. 2005, doi: 10.1021/jp0401980.
- [40] I. E. Wachs, "Raman and IR studies of surface metal oxide species on oxide supports: Supported metal oxide catalysts", *Catal Today*, vol. 27, pp. 437–455, 1996.
- [41] W. Li, H. Liu, y E. Iglesia, "Structures and properties of zirconia-supported ruthenium oxide catalysts for the selective oxidation of methanol to methyl formate", *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, n° 46, pp. 23337–23342, nov. 2006, doi: 10.1021/jp0648689.
- [42] J. Papp, S. Soled, K. Dwight, y A. Wold, "Surface Acidify and Photocatalytic Activity of TiO₂, W₀₃/TiO₂, and MoO₃/TiO₂ Photocatalysts", *Chem. Mater*, vol. 6, pp. 496–500, 1994.
- [43] M. Del Arco, S. R. G. Carrazan, C. Martin, I. Martin, y V. Rives, "A FTIR assessment of surface acidity and dispersion of surface species in titania and alumina-supported molybdena", 1994.
- [44] W. Thomas Broomhead, W. Tian, J. Efrain Herrera, y Y.-H. Chin, "Supporting Information Kinetic Coupling of Redox and Acid Chemistry in Methanol Partial Oxidation on Vanadium Oxide Catalysts S1: Estimated Equilibrium Constants for Reaction Pathways during CH₃OH-O₂ Reactions Table S1: Equilibrium Constants for the Methanol Partial Oxidation Reaction Network at 423 K. a".
- [45] T. Seki, T. Nakajo, y M. Onaka, "The Tishchenko reaction: A classic and practical tool for ester synthesis", *Chem Lett*, vol. 35, n° 8, pp. 824–829, ago. 2006, doi: 10.1246/cl.2006.824.
- [46] M. Badlani y I. E. Wachs, "Methanol: a 'smart' chemical probe molecule", 2001.

- [47] A. Yusuf *et al.*, “Advances on transition metal oxides catalysts for formaldehyde oxidation: A review”, *Catal Rev Sci Eng*, vol. 59, n° 3, pp. 189–233, jul. 2017, doi: 10.1080/01614940.2017.1342476.
- [48] H. S. Fogler, *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*, Cuarta edición. Pearson Educación, 2008.
- [49] P. Mars y D. W. Van Krevelen, “Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts”, 1954.
- [50] K. Takahashi, N. Takezawa, y H. Kobayashi, “Mechanism of Formation of Methyl Formate From Formaldehyde Over Copper Catalysts”, *Chem Lett*, pp. 1061–1064, 1983.
- [51] C. Louis, Tatibouët Jean-Michel, y M. Che, “Catalytic Properties of Silica-Supported Molybdenum Catalysts in Methanol Oxidation: The Influence of Molybdenum Dispersion”, *J Catal*, vol. 109, pp. 354–366, 1988.
- [52] Chang Raymond y College Williams, *Química General, Séptima edición*, Séptima edición. 2002.
- [53] L. G. Wade, *Química Orgánica Vol. 1*, Séptima Edición., vol. 1. México: Pearson Educación, 2011.
- [54] Hattoru Hideshi; Yoshio Ono, *Solid Acid Catalysis*. 2015.
- [55] V. V. Kovalenko *et al.*, “Surface chemistry of nanocrystalline SnO₂: Effect of thermal treatment and additives”, *Sens Actuators B Chem*, vol. 126, n° 1, pp. 52–55, sep. 2007, doi: 10.1016/j.snb.2006.10.047.
- [56] Martín C.; Martín I.; del Moral C.; Rives V., “FT-IR Assessment through Pyridine Adsorption of the Surface Acidity of Alkali-Doped MoO₃/TiO₂”, *J Catal*, vol. 146, pp. 415–421, 1993.
- [57] M. M. Mohamed, “Effect of ceria-doped titania on the structure and acidic properties of MoO₃/TiO₂ catalysts”, *Appl Catal A Gen*, vol. 267, n° 1–2, pp. 135–142, jul. 2004, doi: 10.1016/j.apcata.2004.02.034.
- [58] H. Al-Kandari *et al.*, “Spectroscopic characterization-catalytic activity correlation of molybdena based catalysts”, *J Mol Catal A Chem*, vol. 368–369, pp. 1–8, mar. 2013, doi: 10.1016/j.molcata.2012.11.013.
- [59] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, y M. Matsumura, “Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases”, *J Catal*, vol. 203, n° 1, pp. 82–86, 2001, doi: 10.1006/jcat.2001.3316.
- [60] R. M. De Almeida, F. T. C. Souza, M. A. C. Júnior, N. J. A. Albuquerque, S. M. P. Meneghetti, y M. R. Meneghetti, “Improvements in acidity for TiO₂ and

SnO₂ via impregnation with MoO₃ for the esterification of fatty acids”, *Catal Commun*, vol. 46, pp. 179–182, feb. 2014, doi: 10.1016/j.catcom.2013.12.020.

- [61] M. Albert. Vannice, *Kinetics of catalytic reactions*. Springer, 2005.
- [62] S. Brunauer, P. H. Emmett, y E. Teller, “Adsorption of Gases in Multimolecular Layers”, 1938. [En línea]. Disponible en: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [63] Karelavic Alejandro, “Catalizadores de Rh soportado en sílice modificada con Ti y Zr para oxidación parcial de metano a gas de síntesis”, Universidad de Concepción, Concepción, 2009.
- [64] Arnoldy P, de Jonge J.C.M, y Moulijn J.A, “Temperature-Programmed Reduction of MoO₃ and MoO₂”, *J Phys Chem*, vol. 89, n° 21, pp. 4517–4526, 1985.
- [65] J. R. Regalbuto y J.-W. Ha, “A corrected procedure and consistent interpretation for temperature programmed reduction of supported MoO₃”, *Catal Letters*, vol. 29, pp. 189–207, 1994.
- [66] A. Beltrán y F. Caturla, “Mo(VI) Oxalate Complexes”, *J. inorg, nucl. Chem*, vol. 43, n° 12, pp. 3277–3282, 1981.
- [67] P. Santander, L. Bravo, G. Pecchi, y A. Karelavic, “The consequences of support identity on the oxidative conversion of furfural to maleic anhydride on vanadia catalysts”, *Appl Catal A Gen*, vol. 595, 2020, doi: 10.1016/j.apcata.2020.117513.
- [68] K. V. Chary, T. Bhaskar, K. Kalyana Seela, K. Sri Lakshmi, y K. Rajender Reddy, “Characterization and reactivity of molybdenum oxide catalysts supported on anatase and rutile polymorphs of titania”, *Appl Catal A Gen*, vol. 208, pp. 291–305, 2001.
- [69] D. P. Debecker, M. Stoyanova, U. Rodemerck, y E. M. Gaigneaux, “Preparation of MoO₃/SiO₂-Al₂O₃ metathesis catalysts via wet impregnation with different Mo precursors”, *J Mol Catal A Chem*, vol. 340, n° 1–2, pp. 65–76, abr. 2011, doi: 10.1016/j.molcata.2011.03.011.
- [70] L. Casagrande, L. Lietti, I. Nova, P. Forzatti, y A. Baiker, “SCR of NO by NH₃ over TiO₂-supported V₂O₅-MoO₃ catalysts: reactivity and redox behavior”, *Appl Catal B*, vol. 22, pp. 63–77, 1999.
- [71] J. M. Tatibouët, “Methanol oxidation as a catalytic surface probe”, *Appl Catal A Gen*, vol. 148, pp. 213–252, 1997.

- [72] Machej Tadeusz; Haber Jerzy, "Monolayer V₂O₅/TiO₂ and MoO₃/TiO₂ catalysts prepared by different methods", *Appl Catal*, vol. 70, pp. 115–128, 1991.
- [73] S. Li y D. A. Dixon, "Mechanism of oxide-catalyzed selective oxidation: A computational perspective", en *Annual Reports in Computational Chemistry*, Elsevier Ltd, 2019, pp. 287–333. doi: 10.1016/bs.arcc.2019.08.007.
- [74] M. I. Malik, N. Abatzoglou, y I. E. Achouri, "Methanol to formaldehyde: An overview of surface studies and performance of an iron molybdate catalyst", MDPI, ago. 2021. doi: 10.3390/catal11080893.
- [75] E. Söderhjelm *et al.*, "On the synergy effect in MoO₃-Fe₂(MoO₄)₃ catalysts for methanol oxidation to formaldehyde", *Top Catal*, vol. 50, n° 1–4, pp. 145–155, nov. 2008, doi: 10.1007/s11244-008-9112-1.
- [76] A. P. V Soares, M. Farinha Portela, A. Kiennemann, L. Hilaire, y J. M. M. Millet, "Iron molybdate catalysts for methanol to formaldehyde oxidation: effects of Mo excess on catalytic behaviour", 2001.
- [77] A. P. Vieira Soares, M. Farinha, y A. Kiennemann, "A Comparison of Iron Molybdate Catalysts for Methanol Oxidation Prepared by Coprecipitation and new Sol-Gel Method", 1997.
- [78] S. Graulis *et al.*, "Crystallography Open Database - An open-access collection of crystal structures", *J Appl Crystallogr*, vol. 42, n° 4, pp. 726–729, 2009, doi: 10.1107/S0021889809016690.
- [79] C. Bernuy-Lopez, M. Allix, C. A. Bridges, J. B. Claridge, y M. J. Rosseinsky, "Sr₂MgMoO_{6-δ}: Structure, phase stability, and cation site order control of reduction", *Chemistry of Materials*, vol. 19, n° 5, pp. 1035–1043, mar. 2007, doi: 10.1021/cm0624116.
- [80] T. Lüdtkke *et al.*, "HP-MoO₂: A High-Pressure Polymorph of Molybdenum Dioxide", *Inorg Chem*, vol. 56, n° 4, pp. 2321–2327, feb. 2017, doi: 10.1021/acs.inorgchem.6b03067.
- [81] H. Sitepu, B. H. O'Connor, y D. Li, "Comparative evaluation of the March and generalized spherical harmonic preferred orientation models using X-ray diffraction data for molybdate and calcite powders", *J Appl Crystallogr*, vol. 38, n° 1, pp. 158–167, feb. 2005, doi: 10.1107/S0021889804031231.
- [82] S. Da Cunha, G. P. Rangaiah, y K. Hidajat, "Design, Optimization, and Retrofit of the Formic Acid Process I: Base Case Design and Dividing-Wall Column Retrofit", *Ind Eng Chem Res*, vol. 57, n° 29, pp. 9554–9570, jul. 2018, doi: 10.1021/acs.iecr.8b00883.

- [83] W. X. Chua, S. da Cunha, G. P. Rangaiah, y K. Hidajat, "Design and optimization of Kemira-Leonard process for formic acid production", *Chemical Engineering Science: X*, vol. 2, may 2019, doi: 10.1016/j.cesx.2019.100021.
- [84] M. E. Davis y R. J. Davis, *Fundamentals of Chemical Reaction Engineering*, Primera edición. McGraw - Hill, 2003.

Anexos

A.1 Cálculo para la alimentación del sistema

En primer lugar, se debieron calibrar los controladores FIC 01 (controlador de aire) y FIC 03 (controlador de N₂ de alimentación al saturador), debido a que no fueron diseñados para el uso de estos gases. Se procedió a setear el flujo en cada uno de estos controladores por si solos y luego se midió el flujo volumétrico en una pipeta graduada, obteniendo distintos puntos de flujos y permitiendo realizar una calibración lineal entre los datos. De esta forma, se tiene que los valores de ajuste son 1.36 y 1.35 para los controladores FIC 01 y FIC 03 respectivamente.

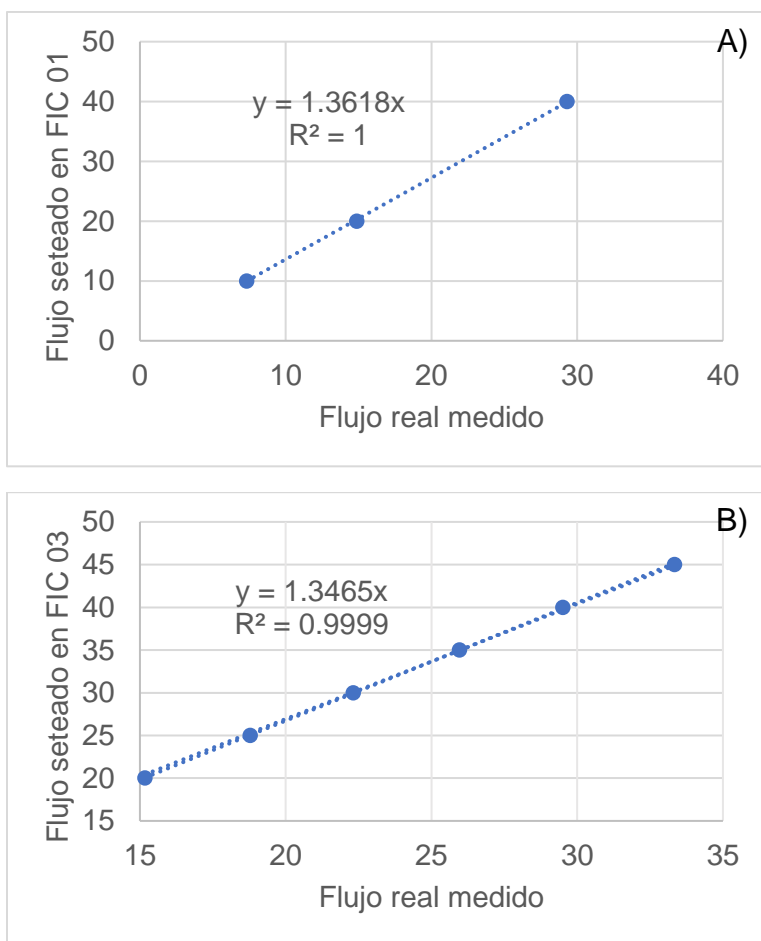


Fig. A1. Rectas de calibración controladores A) Aire. B) N₂ Saturador.

Cabe destacar que el controlador FIC 02 (controlador de N₂ para la dilución de oxígeno) está diseñado para el uso del gas nitrógeno, por lo tanto, no se necesitó realizar una calibración previa.

Dado que el metanol se encuentra en estado líquido se hace uso de un saturador, por el que transcurre un flujo constante de N₂, formando un equilibrio líquido – vapor y permitiendo el ingreso del reactivo al sistema en estado gaseoso. Para

determinar la cantidad de N₂ para las condiciones requeridas de metanol, se utiliza la siguiente ecuación de diseño:

$$Q_v = Q_{N_2} \cdot \left(\frac{P_v}{P_{HS} - P_v} \right)$$

Donde:

- Q_v : Corresponde al flujo de metanol requerido.
- Q_{N_2} : Corresponde al flujo de nitrógeno que entra al saturador.
- P_{HS} : Corresponde a la presión del cabezal del saturador, la cual es atmosférica.
- P_v : Es la presión de vapor del metanol, la cual es calculada utilizando la ecuación de Antoine.

Las constantes específicas del metanol para la ecuación de Antoine fueron extraídas del NIST y son presentadas a continuación:

Tabla A.1 Constantes de Antoine para presión de vapor de metanol en bar y °C

Constantes	Valor
A	5.31301
B	1676.569
C	-21.728

Y dado que la temperatura del saturador se encuentra controlada, para una temperatura de 25°C, la presión de metanol es 0.1698 Bar.

Con todos estos datos obtenidos, se procede a calcular el flujo necesario de N₂ y aire para la alimentación del sistema. Las bases de cálculo de este algoritmo son la fracción de metanol, la fracción de oxígeno y el flujo total que entra al sistema.

A modo de ejemplo, si se considera un flujo total de 50 ml/min, una fracción de metanol de 4% y una fracción de 9%:

$$Y_{N_2} = 1 - Y_{O_2} - Y_{MeOH} = 1 - 0.09 - 0.04 = 0.87$$

$$F_{N_2} = F \cdot Y_{N_2} = 50 \text{ ml/min} \cdot 0.87 = 43.5 \text{ ml/min}$$

$$F_{O_2} = F \cdot Y_{O_2} = 50 \text{ ml/min} \cdot 0.09 = 4.5 \text{ ml/min}$$

$$F_{MeOH} = F \cdot Y_{MeOH} = 50 \text{ ml/min} \cdot 0.04 = 2 \text{ ml/min}$$

Una vez obtenidos los valores requeridos de alimentación, se deben calcular los flujos de aire y N₂ que se utilizan para cumplir estas condiciones, los cuales son seteados en cada uno de los controladores de flujo del sistema.

El primer controlador (FIC 01) actúa en el flujo de aire del sistema, por ende, controla el flujo de oxígeno que entra al reactor. Por lo tanto:

$$F_{O_2} = 4.5 \text{ ml/min} \Rightarrow F_{\text{Aire}} = \frac{4.5 \text{ ml/min}}{0.21} = 21.42 \text{ ml/min}$$

Y aplicando la recalibración del controlador 01, el flujo de aire seteado es:

$$\Rightarrow F_{\text{Aire,set}} = 21.42 \text{ ml/min} \cdot 1.36 = 29.1 \text{ ml/min}$$

El tercer controlador (FIC 03) corresponde al flujo de N₂ utilizado para la saturación de metanol. Aplicando la ecuación de diseño del saturador, se obtiene el valor de la alimentación de nitrógeno:

$$Q_{N_2} = Q_v \cdot \left(\frac{P_{HS} - P_v}{P_v} \right) = 2 \text{ ml/min} \cdot \left(\frac{1.01325 - 0.1698}{0.1698} \right) = 9.93 \text{ ml/min}$$

Y al igual que el controlador anterior, el flujo que pasa por FIC 03 debe ser recalibrado:

$$\Rightarrow F_{N_2\text{-sat,set}} = 9.93 \text{ ml/min} \cdot 1.35 = 13.4 \text{ ml/min}$$

Finalmente, el setpoint del controlador FIC 02, corresponderá al valor obtenido del balance de materia del flujo total de N₂ alimentado, dado que no necesita recalibración:

$$F_{N_2} = F_{N_2,FIC01} + F_{N_2,FIC02} + F_{N_2,FIC03}$$

$$F_{N_2,FIC02} = 43.5 - 21.42 \cdot 0.79 + 9.93 = 16.65 \text{ ml/min}$$

El procedimiento desarrollado fue aplicado para cada uno de los flujos utilizados en esta investigación.

A.1.1 Alimentación experimento de tiempo de residencia

A continuación se presentan los flujos utilizados para cada punto del experimento de tiempo de residencia:

Tabla A.2 Flujos de alimentación del reactor utilizados en pruebas de tiempo de residencia.

Experimento	F _{Aire} [ml/min]	F _{N₂-Dil} [ml/min]	F _{N₂-Sat} [ml/min]	F _{Total} [ml/min]
TR-30	36.3	31.5	16.8	84.6
TR-40	27.2	23.6	12.6	63.4
TR-50	21.4	18.6	9.9	50.0
TR-60	18.1	15.8	8.4	42.3

TR-70	15.5	13.5	7.2	36.2
TR-80	13.6	11.8	6.3	31.7
TR-90	12.1	10.5	5.6	28.2
TR-100	10.9	9.4	5.0	25.4
TR-110	9.9	8.6	4.6	23.0
TR-120	9.1	7.9	4.2	21.2

A.2 Recalibraciones GC

El cromatógrafo de gases muestra sus resultados como áreas con la cantidad de cierto producto en el tiempo. Por lo tanto, para interpretar estos valores se realiza una recalibración de estos datos con un factor que asocia el valor de la integral de las curvas con la concentración del componente. Dicho factor de calibración se obtuvo al ajustar, mediante regresión lineal, los set de datos obtenidos para cada compuesto.

Se utilizó la calibración realizada por Fuenzalida [22] dado que trabajó con los mismos componentes y equipos. Los valores son:

Tabla A.3 Factor de recalibración de los componentes detectados en el GC

Compuesto	Factor de calibración
Metanol (FID)	0.001242
DMM (FID)	0.0011629
MF (FID)	0.001099
O ₂ (TCD)	0.008773
CO (FIDm)	0.0003075
CO ₂ (FIDm)	0.001989

Al multiplicar los datos entregado por el GC con los factores de calibración, se obtienen los porcentajes volumétricos del flujo.

A.3. Recalibración FA en el GC utilizando el catalizador Fe₂(MoO₄)₃

En vista de que no se encuentra disponible formaldehído en su estado puro para realizar una calibración precisa, se sintetizó un catalizador de Fe–Mo (Fe₂(MoO₄)₃) para calibrar este compuesto en el GC, ya que, basado en investigaciones pasadas [15], [74], [75] este catalizador presenta altas selectividades hacia este producto en la reacción de oxidación de metanol.

En vista de lo anterior, se preparó un catalizador que contuviera una razón de 2.2 Mo/Fe mediante el método de coprecipitación, utilizando heptamolibdato de amonio tetrahidratado (HMoA) (CAS No.: 12054-85-2) y nitrato de hierro (III) nonahidratado (NFe) (CAS No.: 7782-61-8), el cual estuvo inspirado en el trabajo de Söderhjelm y colaboradores. [75]

Para llevar a cabo esta síntesis, primero se preparó una solución 0.254M de HMoA, la cual se mantuvo en la placa calefactora a una temperatura de 60°C y en

agitación constante. Esta solución fue acidificada con ácido nítrico mediante un gotario hasta llevarla a un pH \approx 2, velando que la solución no precipitara súbitamente. Posteriormente se fue agregando gota a gota una solución 0.231M de NFe mediante una bomba de jeringa, hasta que el precipitado quedara de un color amarillo canario. Una vez terminada la adición de NFe, el precipitado es llevado a un baño térmico a 90°C durante 2 horas para evaporar todas las trazas de ácido nítrico que puedan quedar en el precipitado, y después de eso, se depositó el catalizador en una placa Petri y se dejó en la estufa de 105°C durante toda la noche para evaporar el agua restante. Finalmente se calcinó el catalizador en la mufla de aire estático a 500°C durante 24 horas.

Se realizó una caracterización simple para confirmar que la preparación realizada se hizo de buena forma, realizando adsorción de N₂ y comparando el área superficial con el reportado en publicaciones e identificando las fases cristalinas del catalizador mediante XRD. Se presentan los resultados de dichos experimentos realizados al catalizador en las figuras A.1 y A.2 respectivamente.

Respecto al XRD, se observa la fase cristalina del óxido de molibdeno (VI) en su totalidad, siendo confirmado mediante su respectivo CIF y el programa HighScore Plus, el cual también identifica una fase de óxido de hierro en el difractograma pero todos los picos se encuentran solapados por un pico de MoO₃, por lo que no se podría confirmar ni descartar la presencia de la fase cristalina del hierro.

Respecto a la fisisorción de nitrógeno, este experimento debió realizarse dos veces dado que el área BET reportado por el programa está muy cercano al valor mínimo consistente que tiene el equipo (el cual corresponde a 10 m²/g. Los valores presentados en estos experimentos fueron de 10.5 y 9.8 m²/g respectivamente, valores muy similares a los que se encuentran en literatura [74]–[76], por otro lado, en ambos experimentos la isoterma de desorción fue descartada dado que presenta un comportamiento anormal para sólidos porosos.

Basado en estas caracterizaciones, se puede tener certeza de que el catalizador sintetizado de Fe₂(MoO₄)₃ fue sintetizado correctamente.

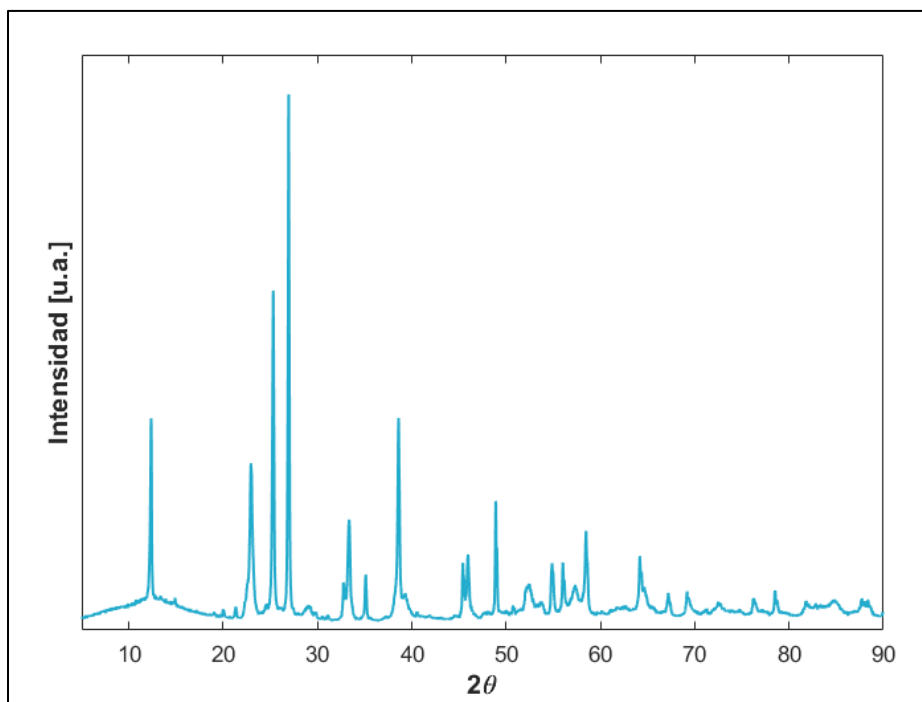


Figura A.1 Difractograma de Rayos X del catalizador $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$.

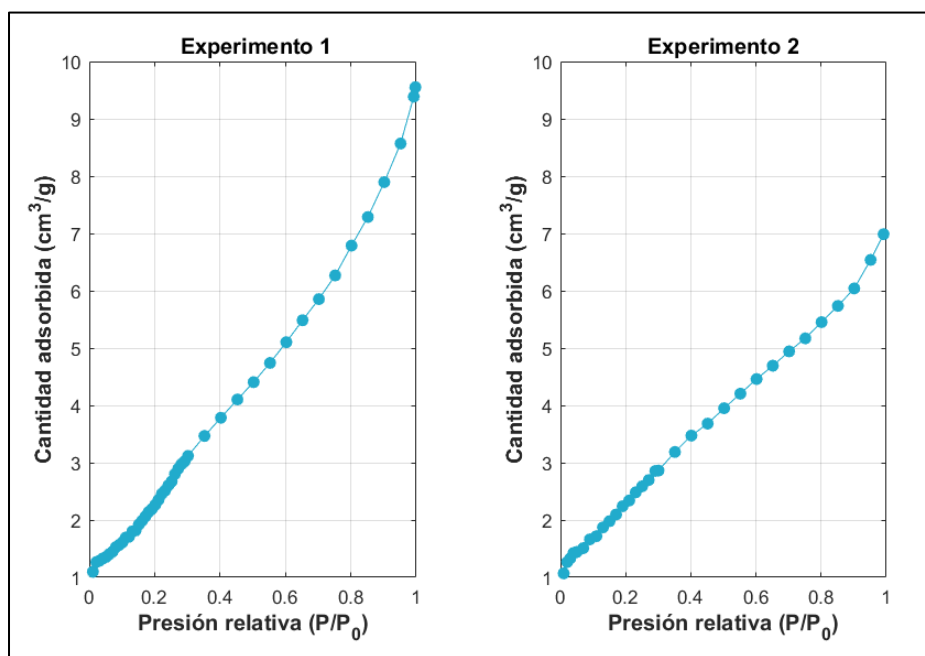


Figura A.2 Isothermas de adsorción de N_2 para el catalizador $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Para poder lograr la calibración del formaldehído, se diseñaron diversas pruebas cinéticas basándose en las condiciones de operación descritas en el trabajo de Soares et al [76], [77], utilizando las concentraciones de metanol y oxígeno en la alimentación, así como el rango de temperaturas de operación, que se estableció entre 250 y 350°C .

En este trabajo, mencionaron que hay una alta selectividad para la formación de FA, pero además detectaron MF y trazas de DME, el cual podría traer problemas para los balances de materia.

En las pruebas cinéticas se realizaron ajustes en función de los resultados obtenidos en la condición anterior. Estos experimentos fueron llevados a cabo siguiendo el mismo procedimiento descrito en la sección 4.3 de este trabajo, en las siguientes condiciones de operación:

Tabla A.4 Condiciones de reacción para pruebas cinéticas de calibración de FA

Carga Catalizador en el reactor [g]	% Alimentación Metanol	% Alimentación Oxígeno	Flujo Total [ml/min]	Tiempo de residencia [$\text{g}_{\text{cat}} \text{h} / \text{mol}_{\text{Meoh}}$]
0.026	4.4	15	50	4.9
0.026	4.4	15	30	8.2
0.2	4.4	15	50	37

En las pruebas 1 y 2 (véase figura A.3.a y A.4.a), que se hicieron con la misma carga de catalizador, se observó una baja actividad en ambas. Además, en el experimento 1 se observó una notable inestabilidad a temperaturas altas, siendo esto el motivo por el cual se aumentó el tiempo de residencia disminuyendo el flujo de alimentación total al reactor.

Respecto a la prueba 3 (véase figura A.3.b y A.4.b), al aumentar la carga de catalizador el experimento presentó una altísima actividad que derivó en una importante generación de productos de oxidación completa, además de poco formaldehído a la salida del reactor. Curiosamente también se observa una inestabilidad en la formación de FA cuando empieza a detectarse CO como producto de la reacción, al igual que se vio en los catalizadores de Mo/Ti sobre la monocapa. En vista de estos puntos, se descartó la prueba 3 como set de datos para la calibración de FA.

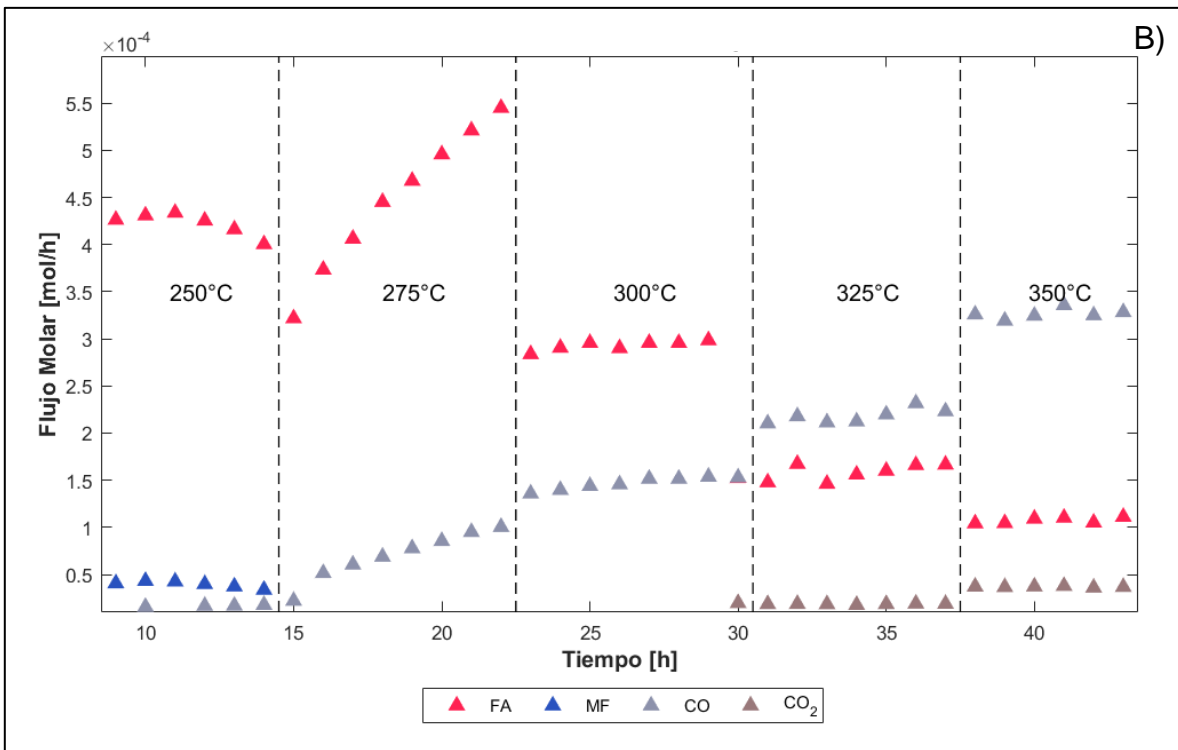
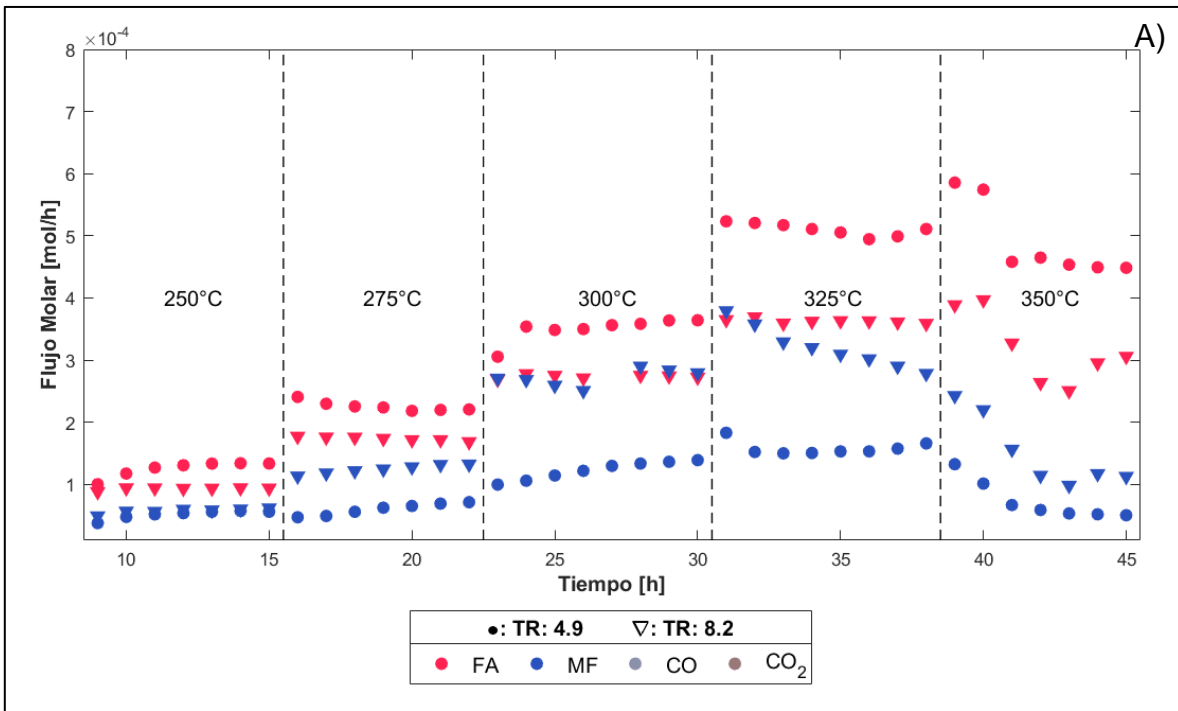


Figura A.3 Experimentos de actividad catalítica del catalizador $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$: Productos A) Experimento 1 y 2. B) Experimento 3

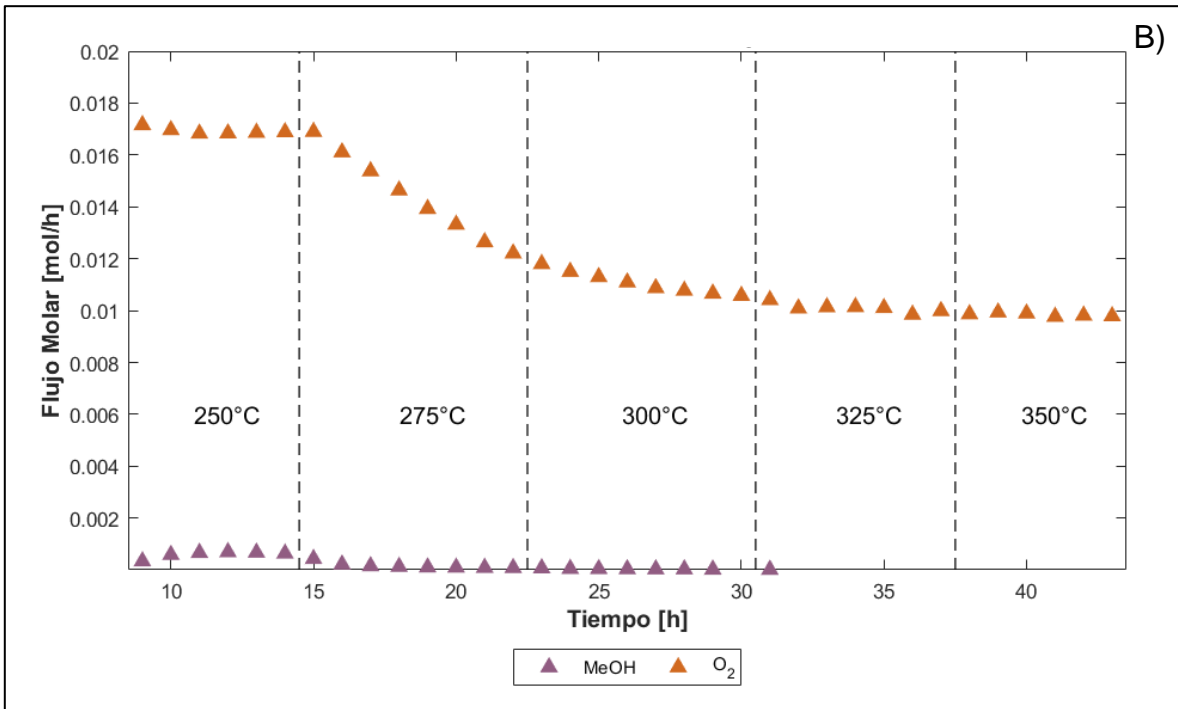
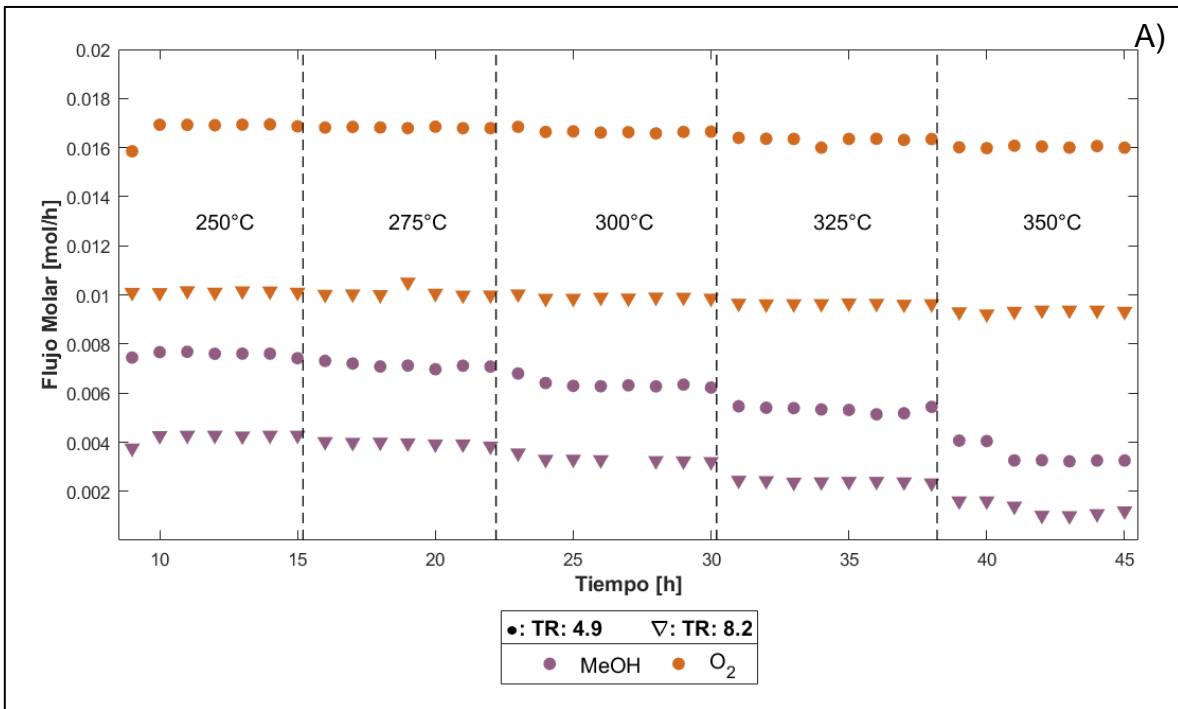
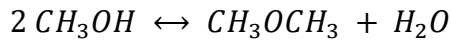
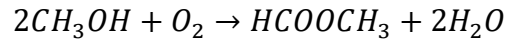
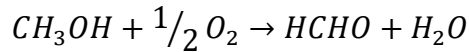


Figura A.4 Experimentos de actividad catalítica del catalizador $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$: Reactantes

Para calibrar el FA, existen 2 métodos basados en los balances de materia que se pueden realizar:

- Balance de oxígeno: una forma de calcular concentración de FA es mediante la conversión de oxígeno, asociando el área de la señal del

formaldehído con el consumo de O₂ para formar este compuesto. Las reacciones observadas en este catalizador son las siguientes:



Se descartaron las reacciones de combustión completa (CO y CO₂) dado que no se detectaron estos compuestos en los experimentos realizados o en su defecto, fueron trazas.

Como se puede apreciar, este balance deja fuera posibles cantidades de DME que se pudieron haber formado, siendo una forma más rigurosa para realizar la calibración dado que no se debe realizar ninguna suposición.

Este método tiene el siguiente procedimiento:

1. Se calculó la conversión de oxígeno en la prueba cinética, y con este valor se obtuvo la cantidad de O₂ que fue consumida en la reacción en cada punto medido.

$$X_{O_2} = \frac{n_{O_2,in} - n_{O_2,out}}{n_{O_2,in}} \Rightarrow n_{O_2,total\ consumido} = X_{O_2} \cdot n_{O_2,in}$$

2. A este valor calculado, se restó la cantidad molar que fue consumida para la formación de MF, el cual tiene una razón estequiométrica de 1:1 entre estos compuestos, por lo tanto:

$$n_{O_2,total\ consumido} - n_{MF} = n_{O_2,consumido\ para\ formar\ FA}$$

3. Finalmente, el valor obtenido se multiplica por dos, dada la estequiometría de la reacción para formar FA, obteniendo de esta manera la cantidad molar de formaldehído que hay en cada punto.

Así, se toma el set de valores formado y se asocia al área entregada de FA por el GC, generando una gráfica lineal.

- Balance de agua: este procedimiento es similar al punto anterior, con la diferencia de que aquí se vela por la formación de agua en cada una de las reacciones involucradas. Pero a diferencia del método anterior, se debe suponer que la producción de agua debido a la formación de DME es despreciable, por ende, todo el agua generada se debe a las reacciones de MF y FA.

Por lo tanto, a la cantidad de agua detectada en el GC se restó la cantidad que fue generada en la formación de MF, en una razón 1:2:

$$n_{H_2O,total\ formado} - 2n_{MF} = n_{H_2O\ formado\ en\ rx\ de\ FA} = n_{FA}$$

Al igual que en el método anterior, se toma el set de valores formado y se asocia al área entregada de FA por el GC, generando una gráfica lineal.

Aplicando ambos métodos descritos anteriormente, se obtuvieron ajustes buenos como malos, siendo un ejemplo de esto la calibración basada en H₂O para el experimento 1 (Fig. A.5.b), lo que se puede deber a la formación de DME en las primeras temperaturas del experimento y es congruente dada la actividad catalítica presentada en esta prueba. Este efecto no se vio en el experimento 2 (Fig. A.6.b).

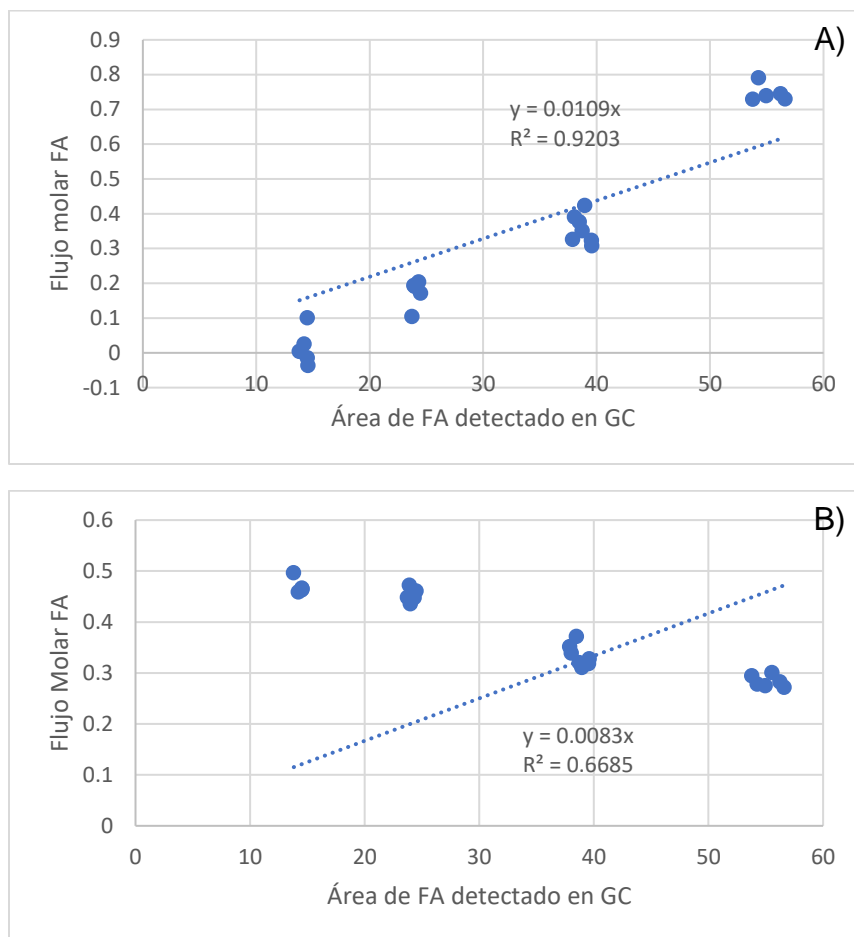


Figura A.5 Calibración realizada a experimento 1 A. Basada en O₂. B. Basada en H₂O.

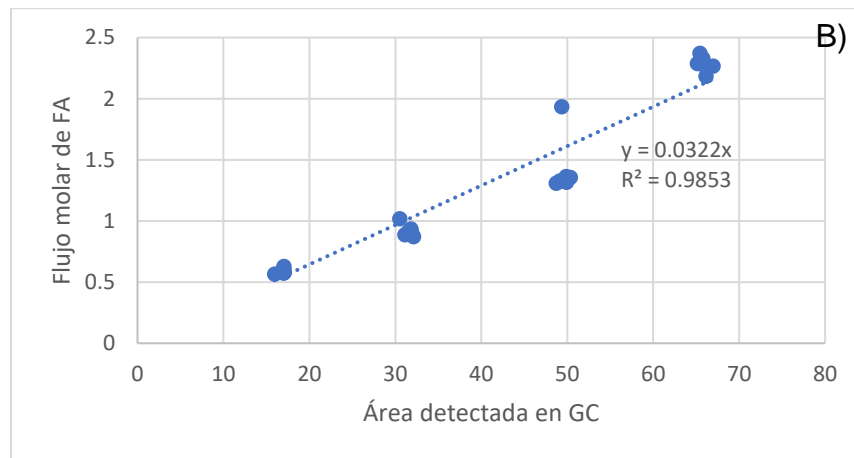
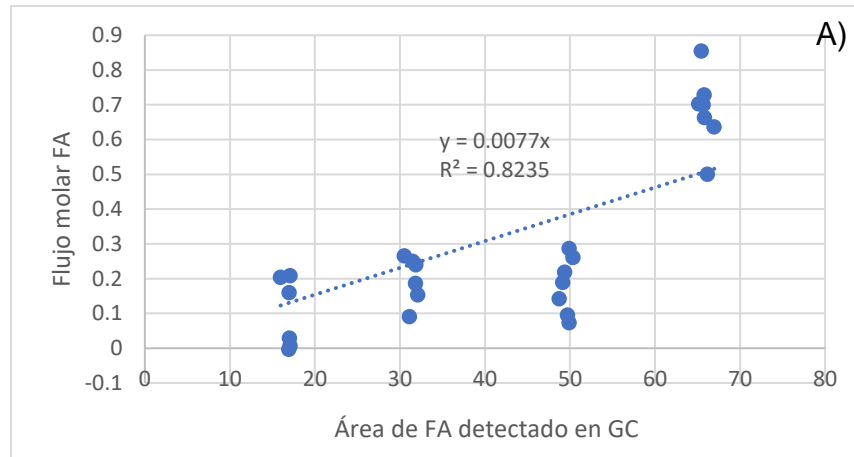


Figura A.6 Calibración realizada Experimento 2 A. Basada en O₂. B. Basada en H₂O.

Tabla A.5 Factores de calibración obtenido de los experimentos

Método (y experimento)	Factor de calibración
O ₂ (Experimento 1)	0.0109
H ₂ O (Experimento 1)	0.004
O ₂ (Experimento 2)	0.0077
H ₂ O (Experimento 2)	0.0322

Para determinar qué factor de calibración es el óptimo, se realiza el balance de carbonos del experimento en cada caso basado en el procedimiento descrito en el anexo A.8, y luego se compara entre ellos para observar cuál fue el que presentó la menor desviación respecto a 0 al restar los moles de C a la entrada con los moles a la salida del reactor. Como se observa en la tabla A.6, la calibración basada en la conversión de oxígeno en el experimento 2 fue el valor que tuvo mayoritariamente una menor desviación respecto a 0 en el balance de carbono, a excepción de los puntos encontrados a 325°C. Por lo cual, el factor de calibración utilizado en esta memoria para el FA es de 0.0077.

Tabla A.6 Desviación respecto a 0 en el balance de C según factor de calibración utilizado a distinta temperatura

Temperatura	Balance de C basado en O ₂ experimento 1	Balance de C basado en O ₂ Experimento 2	Balance de C basado en H ₂ O Experimento 2
250°C	5E-05	2E-05	2E-04
275°C	5E-04	2E-04	4E-04
300°C	9E-04	4E-04	5E-04
325°C	2E-03	1E-03	8E-05

Se debe tener en consideración que este valor está sujeto a un rango de valores de áreas de FA entregados por el GC de 0 a 100. Por lo que es posible que en valores más altos de ese rango la calibración no sea exacta. Por ende, se recomienda realizar más experimentos con el catalizador de Fe – Mo a tiempos de residencia entre 10 y 20 [g_{cat} h/ mol_{Meoh}], para tener valores de calibración más rigurosos. Por otro lado, también se puede utilizar el catalizador de 8 Mo/Ti para estas calibraciones dado que es el catalizador que más actividad y selectividad hacia el FA presentó y en valores de área detectada alcanzó los 300, además no presentó trazas de otros componentes no calibrados por lo que podría ser más riguroso que el catalizador de Fe – Mo, que forma DME según lo visto en este trabajo y en literatura. [76], [77]

A modo de complemento, se calcularon las selectividades de FA del catalizador de Fe – Mo utilizando el valor calibrado, las cuales se presentan en la siguiente tabla:

Tabla A.7 Selectividad del catalizador Fe – Mo en experimento 1 y 2

Experimento	Selectividad FA [%]				
	250°C	275°C	300°C	325°C	350°C
TR 4.9 (1)	71.5	79.4	74.9	76.4	87.7
TR 8.2 (2)	62.5	58.9	50.9	53.8	67.9

Como se puede observar, estas selectividades discrepan un poco de lo observado por Soares et al [76], dando mayor motivación a realizar nuevas calibraciones. Pero de todas formas se utilizó como factor de calibración para el FA en esta investigación, el obtenido a partir de estas pruebas, es decir, 0.0077.

A.4 Deconvoluciones

Se aplicó la deconvolución a todas las señales que presentaron más de un máximo en el pico detectado en el FID, estos casos se observaron en curvas donde se detectaba tanto DMM y MF. En la figura A.7 se presenta un ejemplo de la señal descrita anteriormente, donde se puede apreciar dos picos nítidos en una

señal que el GC solo detectó como MF, omitiendo completamente el pico de DMM que es el primero que aparece, lo que conllevaba a sobreestimar el “área” detectada de MF.

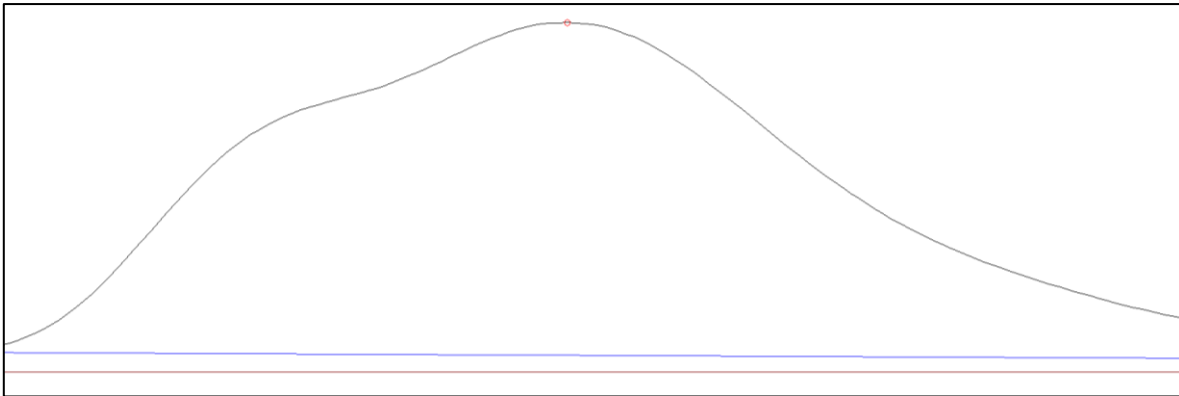


Figura A.7 Señal convolucionada entre DMM y MF detectada en experimentos de actividad catalítica

Cabe destacar que las señales detectadas en el GC no son uniformes ni se adhieren a una función establecida, lo que hace imposible un ajuste matemático perfecto debido a su naturaleza. Por ende, es fundamental que el ajuste realizado tenga sentido desde un punto de vista físico, incluso si implica tener un error matemático ligeramente mayor que otros ajustes, siempre respetando la forma de los picos de estas señales.

Para realizar las deconvoluciones se utilizó el programa *Interactive Pico Fitter (IPF)*, el cual corresponde a una versión interactiva que permite realizar los ajustes a un set de datos en 2D de manera gráfica, programa diseñado para utilizarse en MATLAB.

El programa permite realizar deconvoluciones en más de 20 tipos de funciones distintas, luego de probar cada una de estas se seleccionó la función: Gaussiano bifurcado, dado que cumplió de buena manera las condiciones que se describieron anteriormente. En la figura A.8, se muestra cómo es el ajuste seleccionado con relación a las curvas de DMM y MF por si solas.

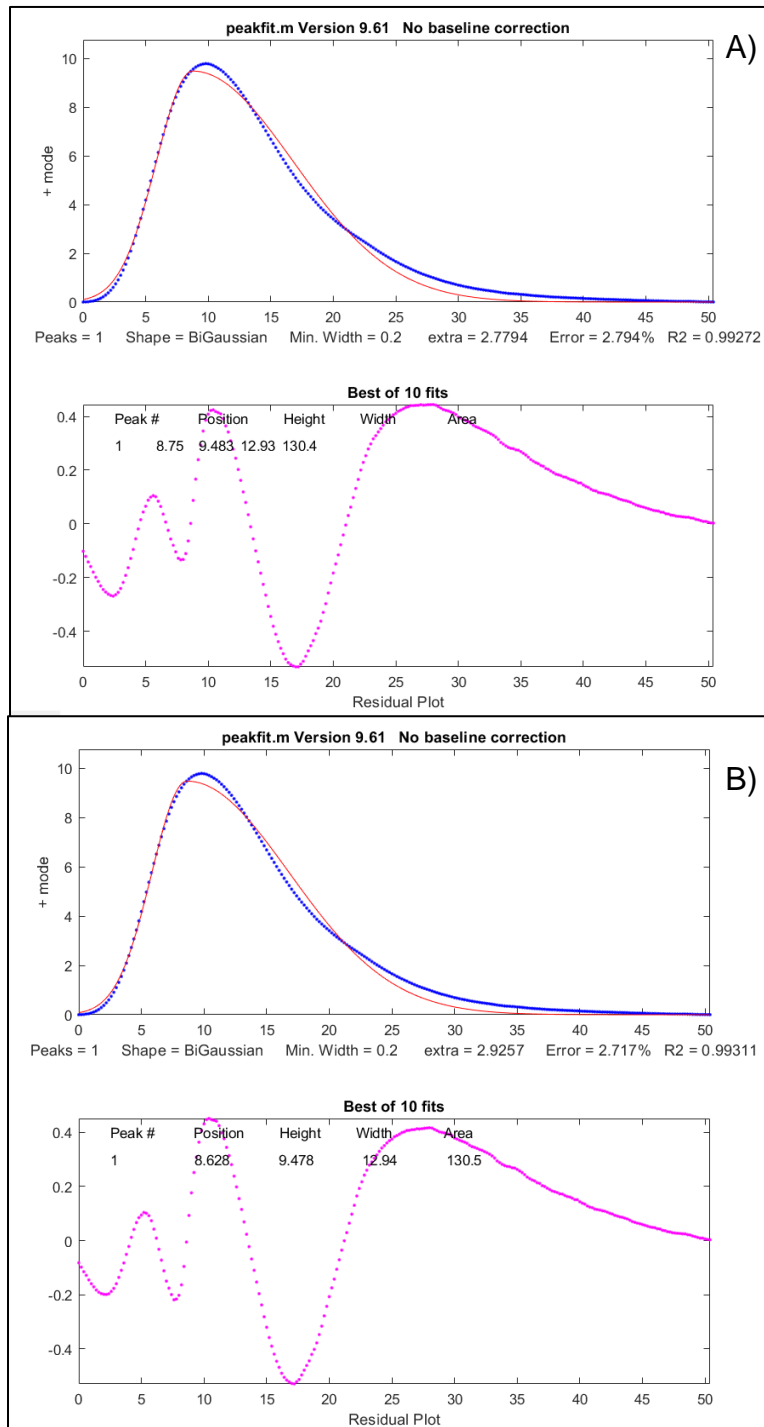


Figura A.8 Ajuste por gaussiano bifurcado a las curvas de A) DMM y B) MF

Del mismo modo, en la figura A.9 se muestra el ajuste realizado por la función seleccionada a la señal convolucionada anteriormente mostrada en la figura A.7. El enfoque principal del ajuste es preservar el sentido físico de las señales, se logra realizar un ajuste preciso sobre todo en la pendiente ascendente de la señal, además por la forma de la función Gaussiana bifurcada, se mantiene la coherencia

de las señales de DMM y MF por sí solas, independiente de que la curvatura del punto máximo difiera con las señales. De todas formas, esto permite preservar la integridad y la interpretación adecuada de los resultados obtenidos, asegurando que sean consistentes con la naturaleza de los picos.

No obstante, se debe tener moderación con cualquier ajuste realizado ya que influirá de manera negativa en el balance de carbono, dado que estos ajustes son una forma aproximada de los componentes detectados en el momento. Aun así, la función Gaussiana bifurcada es uno de los ajustes que menos influye en el balance de carbonos.

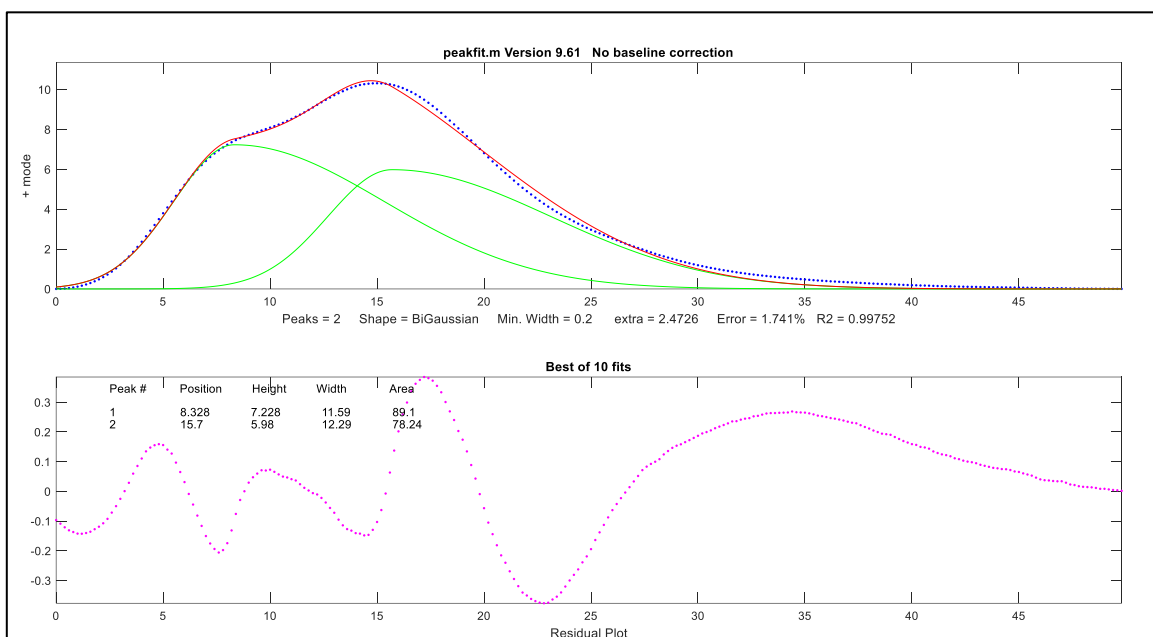


Figura A.9 Deconvolución realizada al pico presentado en la figura A.7

A continuación, se presenta cuáles fueron los segmentos y/o experimentos donde se aplicó la deconvolución de la señal entre DMM y MF

Tabla A.8 Secciones donde se aplicaron deconvoluciones a señal de DMM – MF

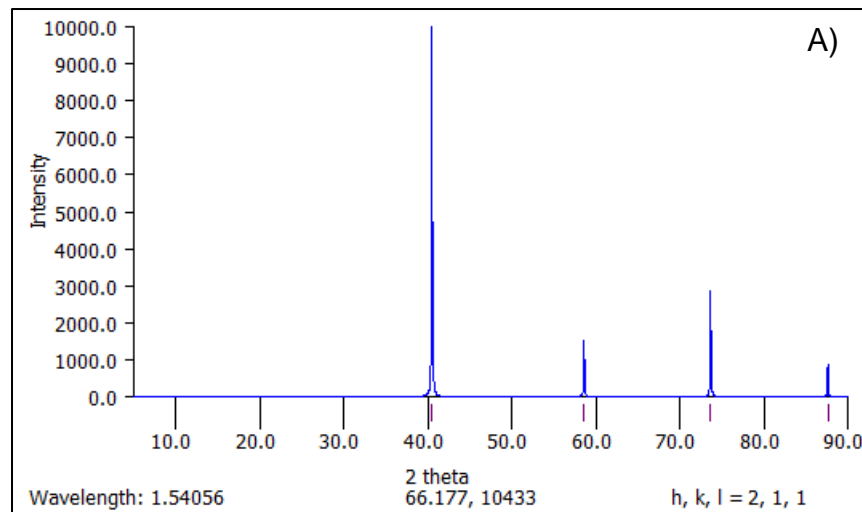
Experimento	Sección
Barrido de Temperatura: 0.5 Mo/Ti	T de reacción: 250 – 300°C
Barrido de Temperatura: 2.5 Mo/Ti	T de reacción: 225°C
Barrido de Temperatura: 8 Mo/Ti	T de reacción: 200°C y 225°C
Barrido de Temperatura: 15 Mo/Ti	T de reacción: 200°C y 225°C
Barrido de Temperatura: 25 Mo/Ti	T de reacción: 200°C y 225°C
Tiempo de Residencia: 2.5 Mo/Ti	Experimento completo

A.5 Difractogramas patrones de estructuras cristalinas de Molibdeno

Para la identificación de las fases cristalinas de los difractogramas realizados a los catalizadores de Mo/Ti se utilizaron difractogramas patrones proporcionados por COD [78].

Como se puede apreciar en la figura A.11.A, el molibdeno totalmente reducido tiene un pico característico a 40° [79] y no posee ninguno en posiciones inferiores a éste. Por ende, se descarta completamente la existencia de esta especie en los catalizadores.

Mientras, el gran punto de diferenciación entre los patrones de MoO_2 [80] y MoO_3 [81] son los picos ubicados a 15° por parte del MoO_3 y aquellos ubicados entre 20 y 30° entre ambos difractogramas (figura A.11.B y A.11.C), y son estos picos los que confirman la identificación de la especie MoO_3 en los catalizadores preparados.



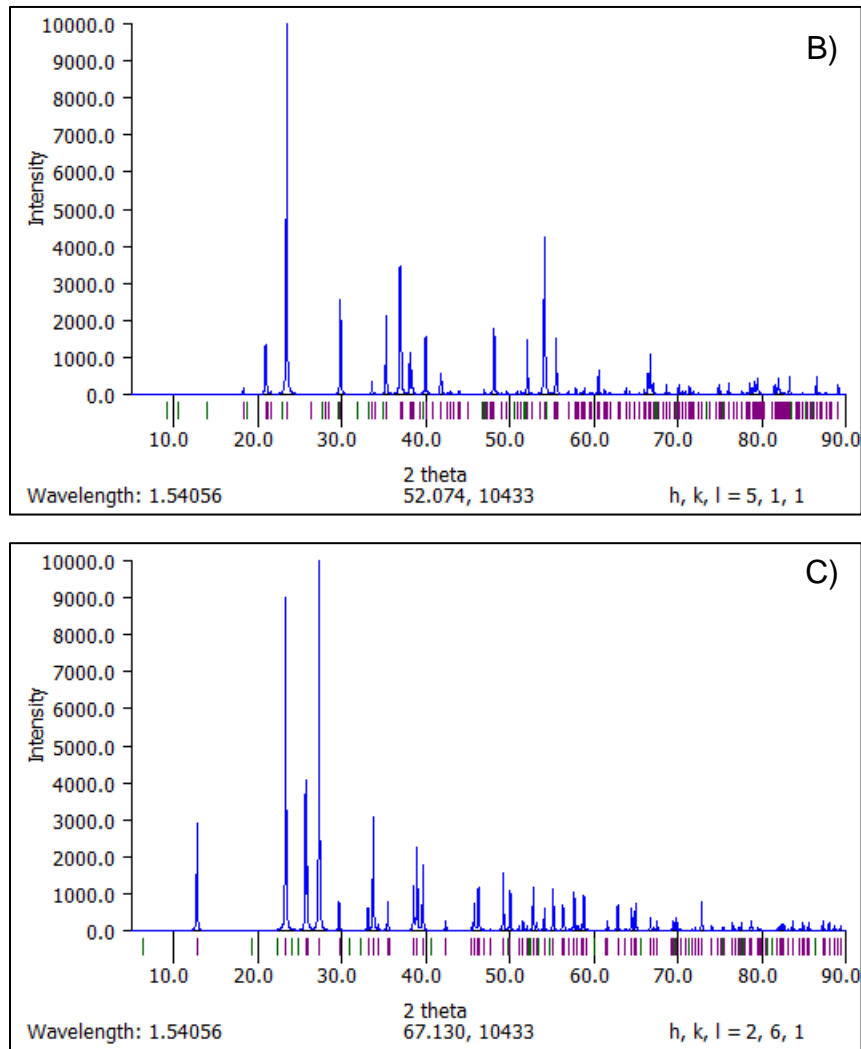


Figura A.10 Patrones difractogramas de molibdeno: A) Mo [79], B) MoO₂ [80], C) MoO₃ [81].

A.6 Isotermas de adsorción y desorción de los catalizadores

A continuación se presentan las isotermas de adsorción y desorción de N₂ realizado al soporte, a los 5 catalizadores sintetizados y a MoO₃ puro:

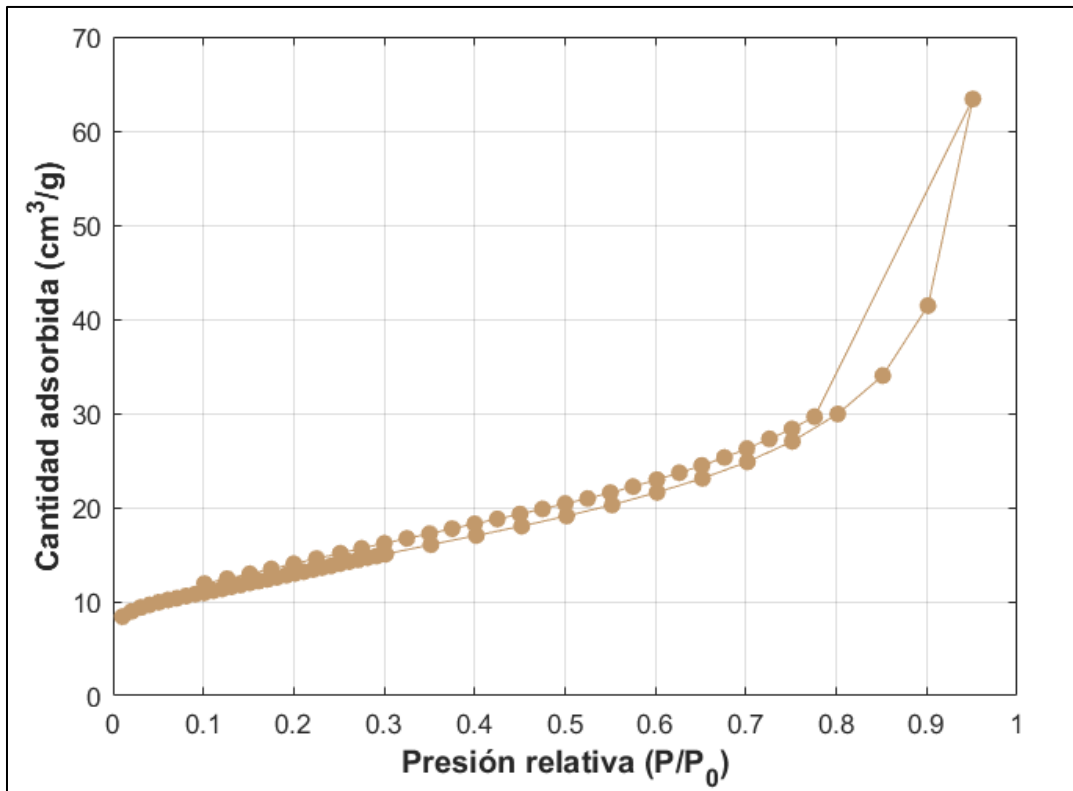
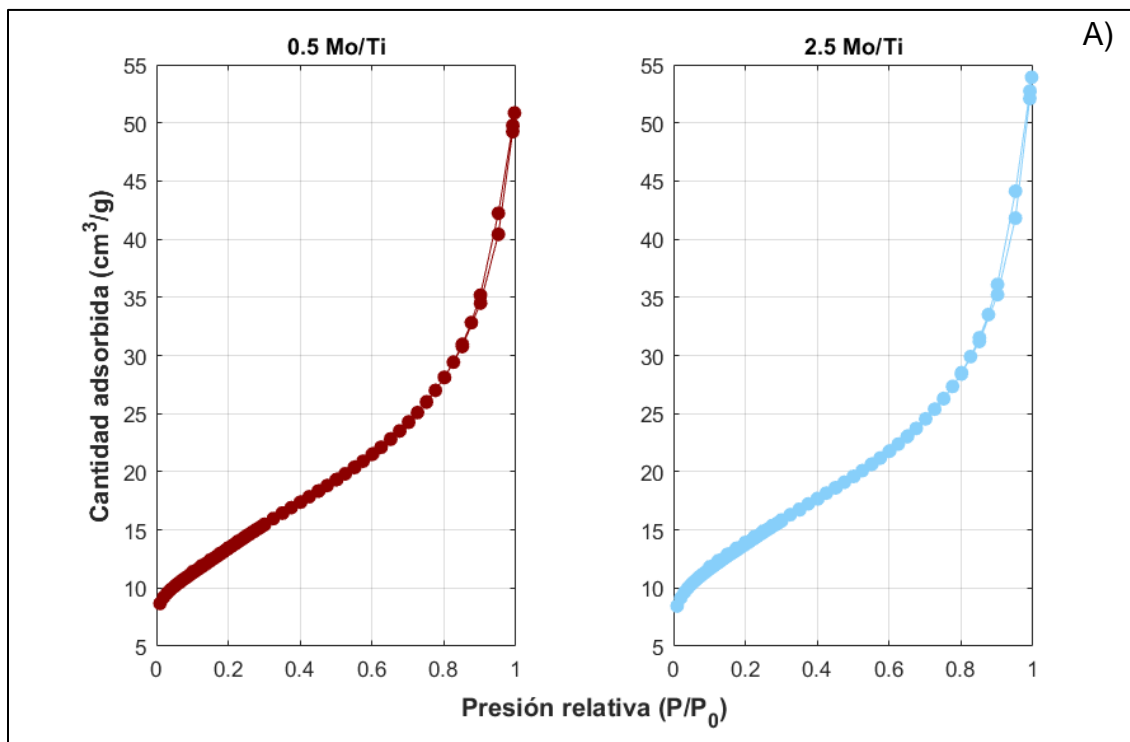


Figura A.11 Isotherma de adsorción y desorción de N₂ para el soporte sin impregnar



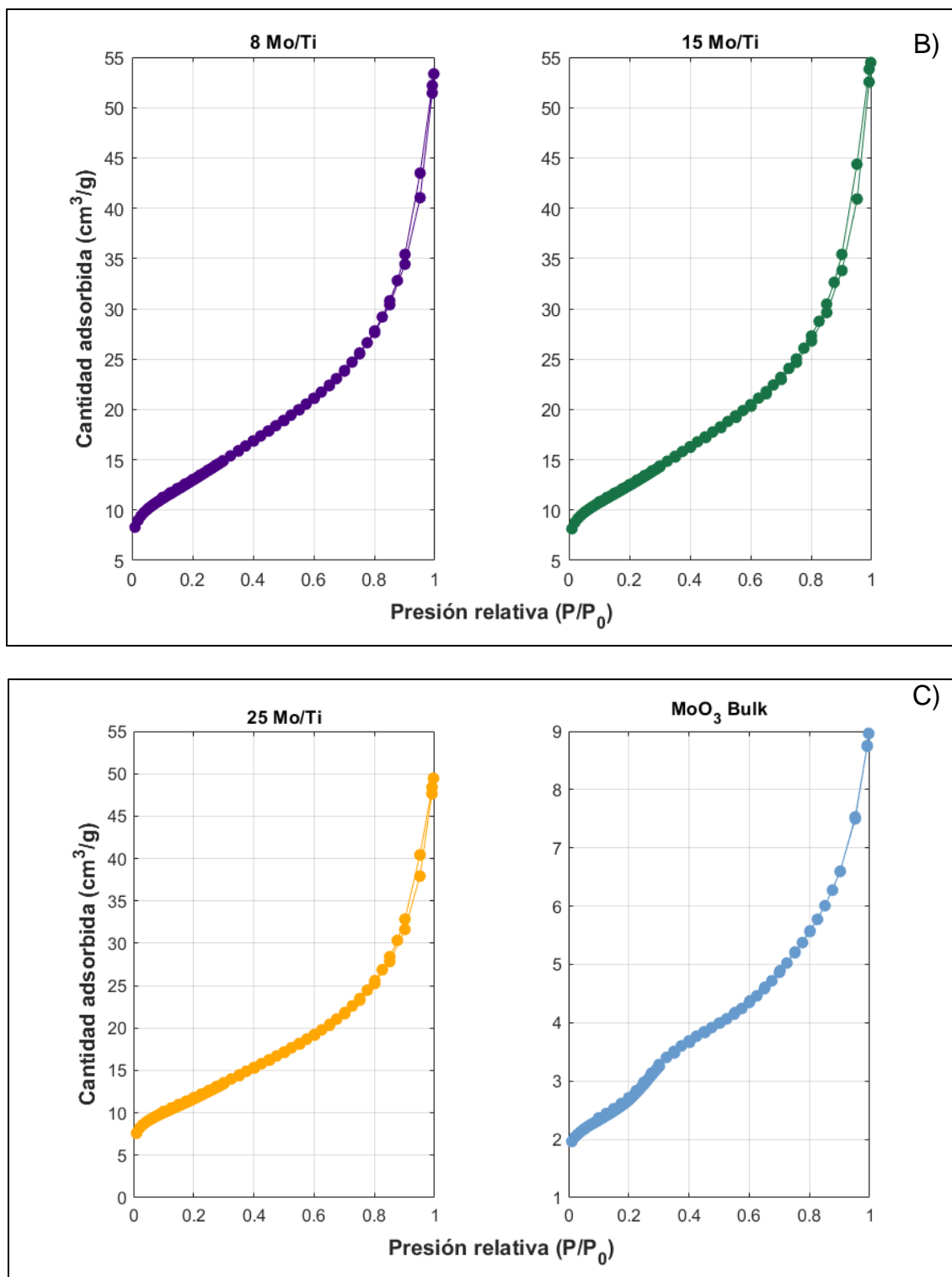
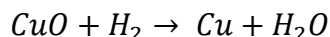


Figura A.12 Isothermas de adsorción y desorción de N₂ de los catalizadores sintetizados y MoO₃ sin soportar. A) Catalizador 0.5 y 2.5Mo. B) Catalizador 8 y 15Mo. Catalizador 25Mo y MoO₃ sin soportar.

A.7 Calibración y cálculos área bajo la curva experimentos TPR – H₂

Como se mencionó en la sección 4.2.3, para calcular el área bajo la curva de los perfiles TPR – H₂, se realizó pruebas variando el contenido de CuO cargado en el reactor, con el fin de obtener un factor de calibración que relaciona el área bajo la curva con la cantidad molar necesaria de H₂ para reducir completamente el metal mediante esta reacción:



Para el cálculo teórico de moles de H₂ necesario para observar una reducción completa del metal, se siguió el siguiente procedimiento considerando la estequiométrica 1:1 de la reacción anterior.

$$n_{\text{moles teóricos H}_2} = m_{\text{cat cargado, CuO}} \cdot PM_{\text{CuO}}$$

En el caso de los catalizadores de MoO₃/TiO₂ se debe tener en cuenta la fracción másica MoO₃ en el soporte.

$$n_{\text{moles teóricos H}_2} = \%_{\text{wt, MoO}_3} \cdot m_{\text{cat cargado, Mo/Ti}} \cdot PM_{\text{MoO}_3}$$

Por otro lado, para el cálculo de las áreas bajo la curva se consideraron como puntos Y = 0, aquellos en que más estacionario se presenta la señal, las cuales coinciden con la línea punteada en cada una de las señales. Y en aquellos casos en que la señal no toca la línea punteada al bajar el pico, se consideró la mitad del intervalo más estacionario posterior al punto máximo de la señal. Luego de delimitada los puntos de las señales, se utilizó la función *trapz* de Matlab para calcular el área bajo la curva.

En la tabla A.8 se presenta los resultados de las pruebas de calibración realizando dos experimentos distintos de 9 y 14mg de CuO, cuyos datos permitieron obtener el factor de calibración mediante regresión lineal.

Tabla A.9 Calibración de consumo de H₂ para pruebas de TPR

Carga de CuO (mg)	9	14	Factor de calibración
Área bajo la curva	685.26	1361.64	
Moles de H ₂ consumido teórico [μmol]	113.14	176	1.365E-07

A.8 Balance de carbono

Dado que se trabaja en condiciones de estado estacionario, se debe cumplir que en un balance de materia por especie atómica (en este caso carbono) el número

de átomos de C que entran al reactor será igual al número de átomos de C a la salida de éste.

Por lo tanto, para corroborar que se trabajó en condiciones estacionarias, se realiza el balance de carbono basado en las especies observadas a la entrada y salida del reactor, en este caso: MeOH, DMM, MF, FA, CO y CO₂, donde se debe recordar que el MF y DMM, poseen 2 y 3 átomos de carbono respectivamente. Dicho balance se debe realizar en cada punto de todos los experimentos, y en caso de observar valores diferentes de 0, se ponderará esta discrepancia en forma de porcentaje utilizando la ecuación del error relativo en valor absoluto respecto a la cantidad de átomos de C que entran al reactor (flujo de alimentación).

Por lo tanto, el balance de materia que se debe cumplir es el siguiente:

$$n_{MeOH,in} = n_{MeOH,out} + n_{FA,out} + 2 \cdot n_{MF,out} + 3 \cdot n_{DMM,out} + n_{CO,out} + n_{CO_2,out}$$

A continuación, se presentan los porcentajes de error absoluto simple del balance de carbono de cada uno de los experimentos realizados:

Tabla A.10 Porcentaje de error en el balance de C en pruebas de barrido de temperatura para cada catalizador

Temperatura	0.5 Mo/Ti [%]	2.5 Mo/Ti [%]	8 Mo/Ti [%]	15 Mo/Ti [%]	25 Mo/Ti [%]
100°C	0	0	0	0	0
125°C	0	0	2.51	7.77	3.70
150°C	0	6.43	2.92	8.25	2.14
175°C	0	8.83	0.921	10.68	2.22
200°C	0	14.25	3.27	16.89	11.05
225°C	0	18.39	2.68	32.33	25.93
250°C	0.72	31.07	41.73	49.88	64.78
275°C	3.95	48.51	62.02	65.58	74.53
300°C	6.77	58.49	61.80	68.65	76.90

Tabla A.11 Porcentaje de error en el balance de C en pruebas de tiempo de residencia para cada catalizador

Tiempo de residencia [$g_{cat} \cdot h / m^3_{flujo}$]	2.5 Mo/Ti [%]	15 Mo/Ti [%]
30	2.33	15.74
40	2.49	19.87
50	3.04	23.53
60	3.05	29.31
70	5.12	27.71
80	11.65	23.22
90	15.30	22.05

100	17.65	-
110	26.56	18.72
120	33.17	22.47

Como se puede observar, el porcentaje de error del balance de materia abarca un espectro amplio, pero si es posible observar ciertas tendencias y dar razones de por qué existen tales errores.

La primera tendencia se observa en las pruebas de tiempo de residencia, ya que analizando los valores del catalizador de 2.5, el porcentaje de error aumenta cuando aparece CO como producto de reacción, por lo que es posible que haya un error en la calibración de este compuesto. Esto cobra más sentido, si se considera el rango utilizado en la calibración, la cual corresponde a valores de área entre 3500 a 12000, mientras que los datos observados en esta prueba van de 0 a 120.

Por lo tanto, además de estar fuera del rango calibrado, la distancia que hay entre los valores permite considerar que el factor de calibración de CO no es el adecuado para estos experimentos.

Del mismo modo, se puede explicar por qué los porcentajes de error de la prueba de tiempo de residencia del catalizador de 15Mo son relativamente altos y además similares en todos los puntos. Dado que la calibración realizada utilizando en el sólido de Fe – Mo se dio en valores de área menores de 100, mientras que lo observado en este experimento arrojó valores de área hasta 250.

Si se considera que las calibraciones de estos componentes están erróneas, se explica además por qué se observan valores discrepancia tan altos en las pruebas de barrido temperatura a altas temperaturas y cuando la formación de FA es alta.

Por lo que se sugiere volver a realizar la calibración de estos componentes para valores más cercanos a los que se observan experimentalmente en los catalizadores. De hecho, se podría utilizar el catalizador de 8Mo para realizar la calibración de FA dado que presenta una altísima selectividad.

De igual forma, no se debe descartar la formación de otros componentes en la mezcla gaseosa que no están calibrados como DME y ácido fórmico, lo cual se profundará en el anexo A.9.

A.9 Detección de otros componentes

Como se mencionó en la sección 3.1, la deshidrogenación oxidativa de metanol tiene como posibles subproductos ácido fórmico (AF) y dimetiléter (DME), los cuales lamentablemente no fueron detectados en el equipo.

Se debe tener presente que estos productos no han podido ser calibrados debido a la falta de disponibilidad de los suministros necesarios para llevar a cabo dicho proceso, lo que impide su identificación en las pruebas catalíticas.

A pesar de la falta de alternativas, de todas formas se procedió a identificar posibles picos en las señales de metanol en los experimentos para verificar o descartar otros productos de la oxidación parcial de metanol, lo que conllevó al siguiente hallazgo observado en la figura A.15, donde se puede apreciar como la señal de metanol detectada presenta indicios de que puede existir otros componentes como AF y DME, justificando que el balance de carbono no concuerde entre lo alimentado y lo que sale del lecho catalítico a esta temperatura.

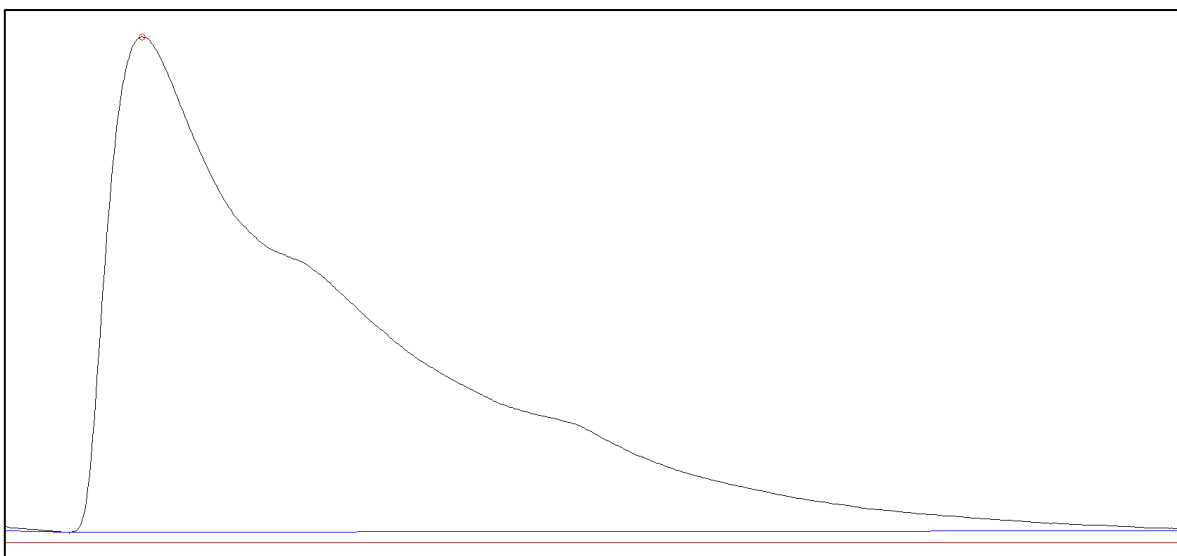


Figura A. 13 Pico de metanol detectado en GC que presenta picos suaves aparte del principal

Este comportamiento del metanol fue observado en:

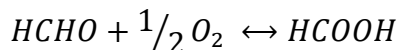
Tabla A.122 Secciones en que se observa más de un pico en la señal de MeOH

Experimento	Sección
Barrido de Temperatura: 2.5 Mo/Ti	T de reacción: 250 y 275°C
Barrido de Temperatura: 15 Mo/Ti	T de reacción: 250°C
Barrido de Temperatura: 25 Mo/Ti	T de reacción: 250°C

Ahondando en síntesis de estos productos en la reacción, la producción industrial de AF está ligada a la siguiente reacción [82], [83]:



Pero esta reacción debería descartarse dado que el monóxido de carbono no es uno de los reactantes utilizado, si no unos de los productos terminales de la reacción, además, no se presenta un consumo en el tiempo de MF o agua, lo que conlleva a solo considerar la siguiente reacción:



Sin embargo, para el mecanismo señalado por Broomhead [12] la formación de ácido fórmico por esta vía es un paso para que se forme MF como producto. Y por otro lado, hay que considerar que el catalizador de MoO₃/TiO₂ no suele reportar selectividad hacia la síntesis de AF. [10], [18], [33]

Mientras que la formación de DME corresponde a una deshidrogenación no oxidativa:



Dicho todo esto, en lo que convoca a esta investigación, una forma de corroborar la producción de estos productos es realizando un balance de agua y oxígeno y así confirmar si hay presencia de más compuestos o no.

En consecuencia, a pesar de lo observado en las señales del GC no se puede afirmar ni descartar la formación de estos productos de la reacción, ya que no se ha logrado identificar en qué momento la señal de estos compuestos es detectada y no existe una calibración que permita indicar qué porcentaje es detectado en la mezcla gaseosa. Los únicos hechos que se disponen son los siguientes: las curvas de detección de metanol presentan puntos relativos que podrían estar asociados con otros compuestos, y que a medida que aumenta la temperatura el balance de carbonos no cuadra, lo que podría sugerir la presencia de estos componentes.

A.10 Cálculo de selectividad

La selectividad (S) es un concepto utilizado para conocer cómo se favorece la formación de un producto respecto al resto de moléculas formadas cuando existe una competencia entre 2 o más reacciones que poseen reactivos en común, por lo tanto, este término se define como el cociente entre el producto deseado y el total de los productos de la reacción [84], considerando el número de átomos de carbono de todos los productos:

$$S_D = 100 \cdot \frac{v_D \cdot n_{Producto D}}{\sum v_i \cdot n_i}$$

Se presenta un ejemplo de cálculo de la selectividad de MF en el catalizador de 2.5 Mo/Ti a una temperatura de 225°C, los flujos de productos que contienen un átomo de carbono al menos son los siguientes:

- Flujo molar MF: 0.0001238 mol/h
- Flujo molar DMM: 0.0000623 mol/h
- Flujo molar FA: 0.0001 mol/h
- Flujo molar CO: 0 mol/h
- Flujo molar CO₂: 0 mol/h

Por ende, la selectividad de MF a 225°C en el catalizador de 2.5 Mo/Ti es:

$$S_{MF} = 100\% \cdot \frac{2 \cdot 0.0001238}{2 \cdot 0.0001238 + 3 \cdot 0.0000623 + 0.0001} = 45.17\%$$

Este procedimiento se repitió para el cálculo de todas las selectividades a distintos catalizadores y condiciones de reacción. A continuación se presentan las selectividades de todos los componentes basado en experimento y catalizador.

- Experimentos de barrido de temperatura:

Tabla A.133 Selectividad del catalizador 0.5 Mo/Ti en barrido de temperatura

Temperatura	S_{MF} [%]	S_{DMM} [%]	S_{FA} [%]	S_{CO} [%]	S_{CO_2} [%]
100 hasta 225°C	0	0	0	0	0
250°C	29.42	70.58	0.00	0.00	0.00
275°C	21.43	19.66	53.77	5.14	0.00
300°C	9.77	5.89	65.50	17.03	1.81

Tabla A.14 Selectividad del catalizador 2.5 Mo/Ti en barrido de temperatura

Temperatura	S_{MF} [%]	S_{DMM} [%]	S_{FA} [%]	S_{CO} [%]	S_{CO_2} [%]
100°C	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
125°C	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
150°C	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00
175°C	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00
200°C	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00
225°C	45.17	34.08	20.75	0.00	0.00
250°C	70.33	0.00	18.82	10.86	0.00
275°C	14.04	0.00	15.93	63.60	6.44
300°C	0.00	0.00	5.26	86.51	8.23

Tabla A.15 Selectividad del catalizador 8 Mo/Ti en barrido de temperatura

Temperatura	S_{MF} [%]	S_{DMM} [%]	S_{FA} [%]	S_{CO} [%]	S_{CO_2} [%]
100°C	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
125°C	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00
150°C	0.00	57.09	42.91	0.00	0.00
175°C	0.00	52.46	47.54	0.00	0.00
200°C	8.87	21.58	69.54	0.00	0.00
225°C	13.52	7.22	78.98	0.28	0.00
250°C	13.08	0.00	81.75	5.17	0.00
275°C	0.00	0.00	54.23	45.77	0.00
300°C	0.00	0.00	4.78	94.47	0.74

Tabla A.16 Selectividad del catalizador 15 Mo/Ti en barrido de temperatura

Temperatura	S_{MF} [%]	S_{DMM} [%]	S_{FA} [%]	S_{CO} [%]	S_{CO_2} [%]
100°C	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
125°C	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00
150°C	0.00	66.96	33.04	0.00	0.00
175°C	0.00	65.26	34.74	0.00	0.00
200°C	13.59	27.39	59.01	0.00	0.00
225°C	21.45	3.74	74.81	0.00	0.00
250°C	15.81	0.00	77.13	7.06	0.00
275°C	0.00	0.00	56.60	43.40	0.00
300°C	0.00	0.00	19.10	80.13	0.77

Tabla A.17 Selectividad del catalizador 25 Mo/Ti en barrido de temperatura

Temperatura	S_{MF} [%]	S_{DMM} [%]	S_{FA} [%]	S_{CO} [%]	S_{CO_2} [%]
100°C	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
125°C	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00
150°C	0.00	76.43	23.57	0.00	0.00
175°C	0.00	72.31	27.69	0.00	0.00
200°C	15.79	28.72	55.48	0.00	0.00
225°C	22.61	5.71	71.67	0.00	0.00
250°C	19.23	0.00	72.34	8.42	0.00
275°C	0.00	0.00	42.76	56.29	0.95
300°C	0.00	0.00	16.07	82.61	1.31

- Experimentos de tiempo de residencia:

Tabla A.18 Selectividad del catalizador 2.5 Mo/Ti en tiempo de residencia

Tiempo de residencia [$g_{cat} \cdot h / m^3_{flujo}$]	S_{MF} [%]	S_{DMM} [%]	S_{FA} [%]	S_{CO} [%]	S_{CO_2} [%]
---	--------------	---------------	--------------	--------------	----------------

30	28.44	51.37	20.19	0.00	0
40	31.41	48.80	19.80	0.00	0
50	35.01	45.01	19.97	0.00	0
60	39.17	40.92	19.91	0.00	0
70	44.05	36.12	19.83	0.00	0
80	50.74	29.76	19.50	0.00	0
90	54.82	25.05	18.54	1.59	0
100	58.19	21.99	17.85	1.97	0
110	62.70	17.75	16.68	2.88	0
120	68.47	11.53	15.98	4.01	0

Tabla A.19 Selectividad del catalizador 15 Mo/Ti en tiempo de residencia

Tiempo de residencia [$g_{cat} \cdot h / m^3_{flujo}$]	S_{MF}	S_{DMM}	S_{FA}	S_{CO}	S_{CO_2}
30	10.92	25.07	64.01	0	0
40	10.69	23.63	65.68	0	0
50	11.73	20.17	68.10	0	0
60	12.25	18.08	69.67	0	0
70	13.47	14.94	71.58	0	0
80	14.83	12.01	73.17	0	0
90	15.61	10.44	73.96	0	0
100	-	-	-	-	-
110	17.58	7.83	74.60	0	0
120	16.88	6.77	76.35	0	0

A.11 Cálculo de conversión

La conversión (X) es un parámetro utilizado para cuantificar el porcentaje molar reaccionado de los reactivos respecto a los moles que fueron alimentados al reactor, por lo general, se calcula en base del reactivo limitante [48]. En este caso, se utilizó el metanol como reactivo base para medir la conversión del metanol, basado en la siguiente ecuación:

$$X_{CH_3OH} = 100 \cdot \frac{n_{CH_3OH,Alimentado} - n_{CH_3OH,Salida Reactor}}{n_{CH_3OH,Alimentado}}$$

Se presenta un ejemplo de cálculo de la conversión de MeOH en el catalizador de 2.5 Mo/Ti a una temperatura de 225°C, los flujos de alimentación y de salida del reactor son los siguientes:

- Flujo molar MeOH entrada: 0.0065 mol/h
- Flujo molar MeOH salida: 0.0047 mol/h

Por ende, la conversión de metanol a 225°C en el catalizador de 2.5 Mo/Ti es:

$$X_{MeOH} = 100\% \cdot \frac{0.0065 - 0.0047}{0.0065} = 26.88\%$$

Este procedimiento se repitió para el cálculo de todas las conversiones de metanol y oxígeno a distintos catalizadores y condiciones de reacción. A continuación se presentan las conversiones de los reactivos basado en experimento y catalizador.

- Experimentos de barrido de temperatura:

Tabla A.20 Conversión de MeOH en barrido de temperatura

Temperatura	0.5 Mo/Ti	2.5 Mo/Ti	8 Mo/Ti	15 Mo/Ti	25 Mo/Ti
100°C	0	0	0	0	0
125°C	0	0	3.59	8.76	4.71
150°C	0	7.28	10.04	13.70	7.45
175°C	0	12.19	18.55	23.30	14.88
200°C	0	21.26	31.35	34.18	27.36
225°C	0	26.88	53.21	58.46	52.25
250°C	2.36	50.79	98.46	89.53	96.84
275°C	9.29	81.87	100	100	100
300°C	18.45	99.52	100	100	100

Tabla A.21 Conversión de O₂ en barrido de temperatura

Temperatura	0.5 Mo/Ti	2.5 Mo/Ti	8 Mo/Ti	15 Mo/Ti	25 Mo/Ti
100°C	0	0	0	0	0
125°C	0	0	0.065	0.49	1.01
150°C	0	0.013	0.10	0.74	1.54
175°C	0	0.80	0.65	1.19	1.54
200°C	0	1.24	2.07	2.72	3.44
225°C	0	3.14	7.14	6.55	7.93
250°C	0.75	11.69	17.14	15.38	15.64
275°C	2.58	33.81	31.02	25.62	18.80
300°C	3.69	38.38	39.53	30.56	18.47

- Experimentos de tiempo de residencia:

Tabla A.22. Conversión de MeOH en tiempo de residencia

Tiempo de residencia [g _{cat} · h / m ³ _{flujo}]	2.5 Mo/Ti	15 Mo/Ti
30	10.11	6.28
40	11.36	7.30

50	13.05	8.68
60	14.27	7.65
70	17.56	12.22
80	24.79	18.93
90	29.68	22.87
100	33.47	-
110	43.08	30.91
120	50.16	30.99

Tabla A.23 Conversión de O₂ en tiempo de residencia

Tiempo de residencia $[g_{cat} \cdot h / m^3_{flujo}]$	2.5 Mo/Ti	15 Mo/Ti
30	1.76	0.77
40	3.24	1.84
50	4.88	2.91
60	5.80	3.93
70	6.82	5.08
80	7.84	5.54
90	8.49	6.75
100	8.78	-
110	9.74	7.83
120	10.49	8.28

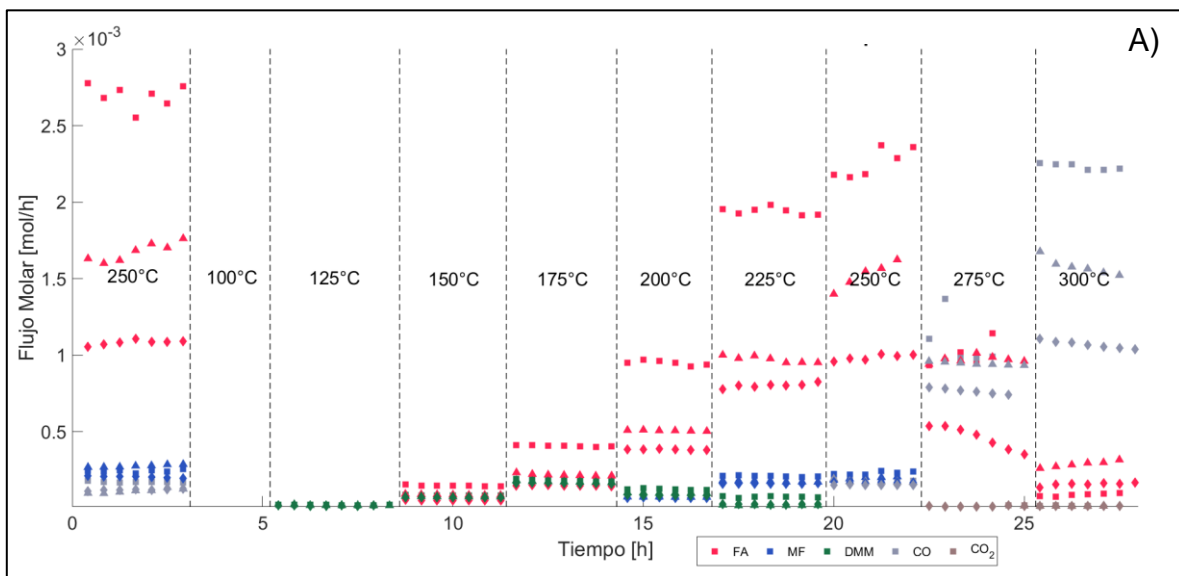
A.12 Resultados actividad catalítica de los catalizadores 8 y 25 Mo/Ti

Como se señaló en la sección 5.2.1, el grupo de catalizadores sobre la monocapa, es decir, 8, 15 y 25 Mo/Ti presentaron actividades similares, por lo que se prefirió utilizar el catalizador de 15 Mo/Ti como referencia para mostrar la actividad catalítica de este grupo de catalizadores, dado que es el catalizador utilizado en el experimento de tiempo de residencia y corresponder al centro de este grupo de catalizadores.

Se presenta la actividad catalítica de los catalizadores de 8 Mo/Ti, 15 Mo/Ti y 25 Mo/Ti en la figura A.14, donde los puntos más notables de este grupo de catalizadores son:

- La mayor formación de FA ocurre en el catalizador de 8 Mo/Ti y este disminuye a medida que se aumenta la carga de molibdeno en el soporte.
- La formación de DMM y MF es independiente de la carga de molibdeno agregada, la cantidad formada y el rango de temperatura donde se produce es prácticamente la misma en todos los catalizadores de este grupo.

- A medida que aumenta la carga de molibdeno soportado, menor es la cantidad formada de CO, mientras que la formación de CO₂ en este grupo de catalizadores corresponde a trazas.
- El consumo de oxígeno es menor a medida que aumenta la carga de Mo, lo cual resulta interesante si consideramos que para formar CO no hay consumo de este reactante y la formación de CO₂ es prácticamente la misma en estos catalizadores.
- Los catalizadores prácticamente no se desactivan en la temperatura máxima en que se observa MF, pero sí son inestables cuando se comienza a formar CO hasta que son el producto principal de la reacción. Este efecto se puede asociar a la formación de formiato como intermediario de la reacción, provocando que la desorción del FA adsorbido no pueda ser constante, posiblemente por la competencia que exista entre las especies que siguen reaccionando o son desorbidas.



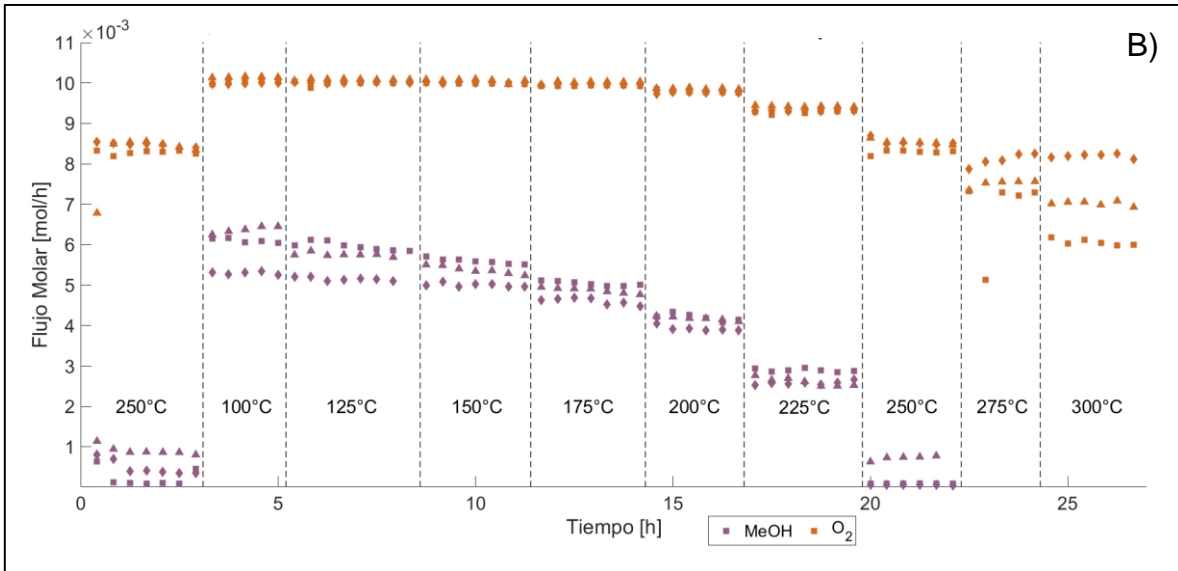


Figura A.14 Actividad catalítica catalizadores: (■) 8 Mo/Ti, (▲) 15 Mo/Ti, (◆) 25 Mo/Ti. A) Productos formados. B) Reactantes

A.13 Cálculo de rendimiento

El rendimiento (Y) se define como la cantidad de producto de interés formado respecto la cantidad del reactivo limitante alimentado al reactor, normalizado por los coeficientes estequiométricos de la reacción involucrada. Por lo tanto, la ecuación es [84]:

$$Y_D = 100 \cdot \frac{n_{\text{Producto } D/d}}{n_{\text{Reactivo } A0/a}}$$

Se presenta un ejemplo del rendimiento del catalizador de 2.5 Mo/Ti, para la formación de MF a una temperatura de 225°C, donde a y d son los coeficientes estequiométricos de la reacción, los flujos de alimentación y de salida del reactor son los siguientes:

- Flujo molar MeOH entrada: 0.0065 mol/h
- Flujo molar MF: 0.0001238 mol/h
- Reacción: $2CH_3OH + O_2 \rightarrow HCOOCH_3 + 2H_2O$

Por ende, el rendimiento del catalizador 2.5 Mo/Ti para la formación de MF a 225°C es:

$$Y_{MF} = 100\% \cdot \frac{0.0001238}{\frac{0.0065}{2}} = 3.84\%$$

Este procedimiento se repitió para el cálculo de todos los rendimientos de los productos de la reacción a distintos catalizadores y condiciones de reacción. A continuación se presentan los resultados obtenidos:

- Experimentos de barrido de temperatura:

Tabla A.24 Rendimiento del catalizador 0.5 Mo/Ti en barrido de temperatura

Temperatura	Y_{MF} [%]	Y_{DMM} [%]	Y_{FA} [%]	Y_{CO} [%]	Y_{CO_2} [%]
100 hasta 225°C	0	0	0	0	0
250°C	0.48	1.15	0	0	0
275°C	1.14	1.05	2.87	0.27	0
300°C	1.14	0.69	7.65	1.99	0.21

Tabla A.25 Rendimiento del catalizador 2.5 Mo/Ti en barrido de temperatura

Temperatura	Y_{MF} [%]	Y_{DMM} [%]	Y_{FA} [%]	Y_{CO} [%]	Y_{CO_2} [%]
100°C	0	0	0	0	0
125°C	0	0	0	0	0
150°C	0	0.85	0	0	0
175°C	0	3.36	0	0	0
200°C	0	7.01	0	0	0
225°C	3.84	2.89	1.76	0	0
250°C	13.87	0	3.71	2.14	0
275°C	4.68	0	5.31	21.22	2.15
300°C	0	0	2.16	35.50	3.38

Tabla A.26 Rendimiento del catalizador 8 Mo/Ti en barrido de temperatura

Temperatura	Y_{MF} [%]	Y_{DMM} [%]	Y_{FA} [%]	Y_{CO} [%]	Y_{CO_2} [%]
100°C	0	0	0	0	0
125°C	0	1.08	0	0	0
150°C	0	4.06	3.05	0	0
175°C	0	9.25	8.38	0	0
200°C	2.49	6.06	19.53	0	0
225°C	6.83	3.65	39.91	0.14	0
250°C	7.42	0	46.37	2.93	0
275°C	0	0	20.69	17.39	0
300°C	0	0	1.83	36.09	0.28

Tabla A.27 Rendimiento del catalizador 15 Mo/Ti en barrido de temperatura

Temperatura	Y_{MF} [%]	Y_{DMM} [%]	Y_{FA} [%]	Y_{CO} [%]	Y_{CO_2} [%]
100°C	0	0	0	0	0
125°C	0	0.99	0	0	0

150°C	0	3.65	1.80	0	0
175°C	0	8.23	4.38	0	0
200°C	2.35	4.74	10.20	0	0
225°C	5.60	0.98	19.55	0	0
250°C	6.27	0	30.58	2.80	0
275°C	0	0	19.48	14.94	0
300°C	0	0	5.99	25.12	0.24

Tabla A.28 Rendimiento del catalizador 25 Mo/Ti en barrido de temperatura

Temperatura	Y_{MF} [%]	Y_{DMM} [%]	Y_{FA} [%]	Y_{CO} [%]	Y_{CO2} [%]
100°C	0	0	0	0	0
125°C	0	1.01	0	0	0
150°C	0	4.05	1.25	0	0
175°C	0	9.15	3.50	0	0
200°C	2.58	4.69	9.05	0	0
225°C	5.95	1.50	18.87	0	0
250°C	6.17	0	23.20	2.70	0
275°C	0	0	10.89	14.34	0.24
300°C	0	0	3.71	19.09	0.30

- Experimentos de tiempo de residencia:

Tabla A.29 Rendimiento del catalizador 2.5 Mo/Ti en tiempo de residencia

Tiempo de residencia [$g_{cat} \cdot h / m^3_{flujo}$]	Y_{MF} [%]	Y_{DMM} [%]	Y_{FA} [%]	Y_{CO} [%]	Y_{CO2} [%]
30	1.75	3.16	1.24	0	0
40	2.55	3.96	1.61	0	0
50	3.50	4.51	2.00	0	0
60	4.39	4.59	2.23	0	0
70	5.48	4.49	2.47	0	0
80	6.67	3.91	2.56	0	0
90	7.88	3.60	2.66	0.23	0
100	9.21	3.48	2.82	0.31	0
110	10.36	2.93	2.76	0.48	0
120	11.63	1.96	2.72	0.68	0

Tabla A.30 Rendimiento del catalizador 15 Mo/Ti en tiempo de residencia

Tiempo de residencia [$g_{cat} \cdot h / m^3_{flujo}$]	Y_{MF} [%]	Y_{DMM} [%]	Y_{FA} [%]	Y_{CO} [%]	Y_{CO2} [%]
30	2.07	4.75	12.12	0	0

40	2.86	6.32	17.57	0	0
50	3.78	6.50	21.93	0	0
60	4.53	6.68	25.75	0	0
70	5.38	5.97	28.59	0	0
80	6.25	5.06	30.84	0	0
90	7.01	4.69	33.22	0	0
100	-	-	-	-	-
110	8.72	3.88	37.02	0	0
120	9.02	3.62	40.81	0	0

A.14 Cálculo de velocidad de reacción

Para calcular las velocidades de consumo de metanol y de formación de algunos productos de la reacción, se consideró que el lecho se comporta como un reactor diferencial, este modelamiento supone que no se presentan gradientes de temperatura y materia, y la velocidad de reacción es prácticamente constante, así mismo, se considera que la concentración del reactivo a través del reactor es constante.

Este cálculo no se puede realizar para todo el espectro de los experimentos, dado que exige una conversión baja del reactivo limitante. En caso contrario, se tendría que considerar el uso de reactor integral como modelamiento, pero dada la complejidad de la expresión en vista de la cantidad de reacciones involucradas, se prefirió descartar este modelo para esta investigación.

La velocidad de reacción se obtiene a partir del balance del compuesto de interés a la entrada y salida del reactor, dividido por la cantidad de catalizador depositado en el lecho.

$$r_i = \frac{\Delta F_i}{W}$$

Se presenta un ejemplo de cálculo de la velocidad de consumo de metanol a 200°C en el catalizador de 2.5 Mo/Ti:

- Flujo molar MeOH entrada: 0.0065 mol/h
- Flujo molar MeOH salida: 0.0051 mol/h
- Masa del catalizador: 0.158 g

$$r_i = \frac{\Delta F_i}{W} = \frac{0.0065 - 0.0051}{0.158} = 0.0088 \text{ mol/h} \cdot g_{cat} = 2.41 \text{ } \mu\text{mol/s} \cdot g_{cat}$$

Este procedimiento se aplicó en los siguientes segmentos de cada experimento:

Tabla A.31 Segmentos donde se realizan los cálculos de velocidad de reacción

Experimento	Sección
-------------	---------

Barrido de Temperatura: 0.5 Mo/Ti	T de reacción: 250 – 300°C
Barrido de Temperatura: 2.5 Mo/Ti	T de reacción: 150 – 225°C
Barrido de Temperatura: 8 Mo/Ti	T de reacción: 125 – 175°C
Barrido de Temperatura: 15 Mo/Ti	T de reacción: 125 – 175°C
Barrido de Temperatura: 25 Mo/Ti	T de reacción: 125 – 175°C
Tiempo de Residencia: 2.5 Mo/Ti	TR: 30 – 70
Tiempo de Residencia: 15 Mo/Ti	TR: 30 – 80

Dicho lo anterior, se presenta los valores de velocidad de reacción de cada uno de los puntos señalados, donde las velocidades de formación y consumo se encuentran en $\mu\text{mol}/\text{s} \cdot \text{g}_{\text{cat}}$:

Tabla A.32 Velocidad de reacción de los catalizadores dispersos en barrido de temperatura

Temperatura [°C]	Catalizador 0.5 Mo/Ti				Catalizador 2.5 Mo/Ti		
	r_{MF}	r_{DMM}	r_{FA}	$-r_{MeOH}$	r_{DMM}	r_{FA}	$-r_{MeOH}$
150	-	.	-	-	0.032	0	0.82
175	-	-	-	-	0.13	0	1.38
200	-	-	-	-	0.26	0	2.41
250	0.027	0.042	0	0.26	-	-	-
275	0.063	0.039	0.32	1.03	-	-	-
300	0.063	0.025	0.85	2.04	-	-	-

Tabla A.33 Velocidad de reacción de los catalizadores cristalizados en barrido de temperatura

Temperatura [°C]	Catalizador 8 Mo/Ti			Catalizador 15 Mo/Ti			Catalizador 25 Mo/Ti		
	r_{FA}	r_{DMM}	$-r_{MeOH}$	r_{FA}	r_{DMM}	$-r_{MeOH}$	r_{FA}	r_{DMM}	$-r_{MeOH}$
125	0	0.039	0.39	0	0.037	0.97	0	0.032	0.45
150	0.33	0.15	1.09	0.20	0.14	1.52	0.12	0.13	0.71
175	0.91	0.33	2.01	0.49	0.30	2.59	0.33	0.29	1.41

Tabla A.34 Velocidad de reacción de los catalizadores 2.5 y 15 Mo/Ti en tiempo de residencia

Tiempo de residencia [$\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} / \text{m}^3_{\text{flujo}}$]	Catalizador 2.5 Mo/Ti				Catalizador 15 Mo/Ti			
	r_{MF}	r_{DMM}	r_{FA}	$-r_{MeOH}$	r_{MF}	r_{DMM}	r_{FA}	$-r_{MeOH}$

30	0.17	0.20	0.24	1.62	0.17	0.26	1.97	0.88
40	0.18	0.19	0.23	1.52	0.17	0.26	2.15	0.88
50	0.20	0.17	0.23	1.47	0.18	0.21	2.11	0.84
60	0.21	0.15	0.22	1.36	0.18	0.18	2.10	0.62
70	0.22	0.12	0.20	1.44	0.19	0.14	1.99	0.85
80	-	-	-	-	0.19	0.10	1.88	1.16

A.15 Cálculo de energía de activación aparente

En vista de que se dispone de al menos 3 puntos de velocidades de reacción en la mayoría de los experimentos presentados anteriormente, se realiza una linealización mediante un gráfico tipo Arrhenius de velocidad de reacción, en eje logarítmico, con el inverso de la temperatura. Esto permite el cálculo de la energía de activación aparente suponiendo que se cumple la siguiente relación:

$$r = ke^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}$$

Realizando el ajuste lineal en eje logarítmico, se asocia el intercepto con el valor de la constante k , mientras que la pendiente corresponderá al valor de $\frac{-E_a}{R}$, y realizando el despeje correspondiente, se obtiene el valor de la energía de activación aparente.

A.16 Limitaciones de transporte

Para los estudios de cinética, es importante que los datos obtenidos se encuentren en régimen cinético, es decir, que no existan gradientes de masa y temperatura. Esta preocupación surge debido a que es difícil obtener ecuaciones de velocidad precisas si los datos se encuentran bajo significativas limitaciones de transporte de masa y calor.

Las limitaciones de transporte se calcularon para los 5 catalizadores sintetizados. A continuación, se presenta un ejemplo de memoria de cálculo para el catalizador de 15 Mo considerando la condición límite posible a 175°C, debido a la limitancia del modelo de reactor diferencial.

Limitación difusional intrapartícula

Para determinar si existen limitaciones difusionales intrapartícula, se utiliza el criterio de Weisz – Prater [48], [61], según la ecuación:

$$N_{W-P} = \frac{r_{obs}R_p^2}{C_s D_{eff}} \leq 0.3$$

Donde:

- N_{W-P} : Número de Weisz – Prater

- r_{obs} : Velocidad de reacción observada
- D_{eff} : Difusividad efectiva
- C_s : Concentración del reactivo en la superficie del catalizador
- R_p : Radio de partícula de catalizador

El coeficiente de difusión efectiva está dado por [61]:

$$D_{eff} = \frac{1}{\frac{1}{D_b} + \frac{1}{D_{KN}}}$$

Donde D_b es la difusión en el seno del fluido y D_{KN} es la difusión en los poros del catalizador. Sin embargo, D_{eff} es prácticamente el coeficiente Knudsen, por lo que se desprecia el aporte de la difusión en el seno del fluido.

La difusividad Knudsen se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$D_{KN} = \frac{\bar{v}d_{poro}}{3}$$

Donde \bar{v} representa a la velocidad promedio de las moléculas y d_{poro} el diámetro medio de los poros, y corresponderá al reportado en la fisisorción de N_2 . Para el caso de 15 Mo/Ti, éste es 8.9 nm.

Por otro lado, la velocidad promedio de las moléculas se obtiene de la siguiente expresión:

$$\bar{v} = \frac{8k_bT}{\pi MM_g}$$

Con k_b la constante de Boltzmann (1.38×10^{-16} erg/K), MM_g la masa molecular del gas que difunde, y T la temperatura en K. Por lo tanto:

$$\bar{v} = \left(\frac{8 \cdot 1.3806 \times 10^{-16} \cdot (175 + 273.15)}{\pi \cdot 32.04 \cdot 1.6605 \times 10^{-24}} \right)^{0.5} = 5.44 \times 10^4 \text{ cm/s}$$

$$D_{eff} = D_{KN} = \frac{5.44 \times 10^4 \times 0.89 \times 10^{-6}}{3} = 0.0161 \text{ cm}^2/\text{s}$$

La concentración en el seno del fluido se estima al suponer que no existen limitaciones difusionales en el seno del fluido. De esta manera, la concentración de MeOH en la superficie de la partícula se estima a partir de la ley de gases ideales, como sigue,

$$C_s = \frac{P_{MeOH}}{RT}$$

Reemplazando para el caso de 15Mo:

$$C_s = \frac{0.0063}{82.05746 \times (175 + 273.15)} = 0.1405 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$$

La velocidad observada corresponderá a la suma de las velocidades de formación en la condición límite. Pero además, dicha velocidad debe estar en unidades de $\text{mol/cm}^3 \cdot \text{s}$, por lo que se deberá calcular la densidad del catalizador considerando el porcentaje en peso que este contiene basado en los cálculos realizados para su preparación. La densidad de la titania P – 25 y del óxido de molibdeno es 3.7 y 4.69 g/cm^3 respectivamente. Por lo tanto para el catalizador de 15 Mo que contiene 14.4% de molibdeno en peso:

$$\rho_{15Mo} = 4.69 \cdot 0.144 + 3.7 \cdot (1 - 0.144) = 3.84 \text{ g}_{cat}/\text{cm}^3$$

$$r_{obs} = (r_{DMM} + r_{FA}) \cdot \rho_{15Mo} = (0.49 + 0.30) \cdot 3.84 = 0.3043 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3 \cdot \text{s}$$

Por su parte, dado que los catalizadores fueron tamizados entre 0.106-0.380 mm, se utilizará la condición menos favorable como radio de partícula del catalizador.

Finalmente, se reemplaza en el criterio de Weisz – Prater:

$$N_{W-P,15Mo/Ti} = \frac{0.3043 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3 \cdot \text{s} \cdot (0.0190 \text{ cm})^2}{0.1405 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3 \cdot 0.0161 \text{ cm}^2/\text{s}} = 0.0510 < 0.3$$

Como el resultado es menor que 0.3, se determina que no existen limitaciones difusionales hasta la condición límite considerada. Se obtuvieron resultados similares en el resto de los catalizadores, los cuales se presentarán en la siguiente tabla:

Tabla A.35 Número de Weisz – Prater para catalizadores de $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ a sus condiciones límites

Catalizador	0.5 Mo/Ti	2.5 Mo/Ti	8 Mo/Ti	15 Mo/Ti	25 Mo/Ti
N_{W-P}	0.0973	0.0188	0.0856	0.0510	0.0507

Cabe señalar, que estos valores son cercanos al valor máximo permitido por este criterio (0.3), por lo que se importante tener en cuenta que en puntos sobre los límites establecidos es posible encontrar límites difusionales en los catalizadores sintetizados.

Limitación térmica

Para determinar si existen limitaciones térmicas, se utiliza el criterio de Mears que plantea que la temperatura del seno del fluido es prácticamente la misma que la temperatura en la superficie externa de la partícula, despreciando con ello las limitaciones por transferencia de calor, al cumplirse lo siguiente [48]:

$$\frac{|-\Delta H_{rx}| r R_p^2 E_a}{h_t T_s^2 R} \leq 0.15$$

- ΔH_{rx} : Entalpía de reacción
- r : Velocidad de reacción por volumen de partículas.
- R_p : Radio de partícula de catalizador
- R : Constante universal de los gases ideales
- E_a : Energía de activación aparente de la reacción
- h_t : Coeficiente de transferencia de calor entre gas y partícula de catalizador
- T_s : Temperatura en el seno del fluido

Donde en la mayoría de los catalizadores, la entalpía de reacción corresponderá a la reacción para formar FA (excepto en el catalizador de 2.5 Mo que será con la entalpía de reacción para DMM). La energía de activación corresponderá a los valores presentados en la sección 5.2.1.1. Y r_{obs} , R_p corresponden a los parámetros utilizados en el criterio anterior.

Por su parte, para obtener el coeficiente de transferencia de calor entre el gas y la partícula de catalizador se hace uso de las siguientes relaciones basado en el número de Nusselt:

$$Nu = \frac{h \cdot d_p}{k_f}$$

$$Nu = 2 + 0.6 \cdot Re^{0.5} \cdot Pr^{0.33}$$

El número de Reynolds estará dado por la siguiente ecuación:

$$Re = \frac{\rho_f \cdot u \cdot d_p}{\mu_f}$$

Donde la densidad del fluido se calcula con la expresión para mezcla de gases ideales:

$$\rho_f = \frac{P_{tot} \cdot \bar{M}}{R \cdot T_b}$$

Bajo las condiciones de reacción de 175°C y 1 atm, se obtuvo una masa molecular del flujo correspondiente a 28.55 g/mol y en consecuencia:

$$\rho_f = 7.764 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$$

La velocidad del fluido en el lecho, u , relaciona el flujo volumétrico en condiciones de reacción, el área transversal del reactor y la porosidad del sólido (que en este caso será el soporte, TiO₂, el cual posee un valor de $\epsilon = 0.349$) bajo la siguiente ecuación:

$$u = \frac{F_{rx}}{\epsilon \cdot A_t}$$

El reactor utilizado posee un área transversal de 1.23 cm², mientras que el flujo volumétrico se calcula con la siguiente relación:

$$F_{rx} = F_{amb} \cdot \frac{T_{rx}}{T_{amb}} = 1.2526 \text{ cm}^3/\text{s}$$

Por lo tanto, la velocidad del fluido para el catalizador de 15 Mo es:

$$u = \frac{1.2526 \text{ cm}^3/\text{s}}{0.349 \cdot 1.23 \text{ cm}^2} = 2.9179 \text{ cm}/\text{s}$$

Por último, la viscosidad del fluido corresponderá al valor de la mezcla de los reactantes utilizados en la reacción, obteniendo:

$$\mu_f = 2.40 \times 10^{-4} \text{ g}/\text{cm} \cdot \text{s}$$

De esta forma, el número de Reynolds para las condiciones de reacción límites para el catalizador de 15 Mo/Ti será:

$$Re = \frac{7.764 \times 10^{-4} \text{ g}/\text{cm}^3 \cdot 2.9179 \text{ cm}/\text{s} \cdot 0.0190 \text{ cm}}{2.40 \times 10^{-4} \text{ g}/\text{cm} \cdot \text{s}} = 0.1844$$

Por su lado, el número de Prandtl tiene un valor de 0.8259 para estas condiciones, por lo tanto, el número de Nusselt será:

$$Nu = 2 + 0.6 \cdot 0.1844^{0.5} \cdot 0.8259^{0.33} = 2.2417$$

Finalmente, las conductividades térmicas del metanol a distintas temperaturas fueron obtenidas del NIST, y a 175°C y 1 atm, esta propiedad posee un valor de 0.04869 W/m K. Por lo que el coeficiente de actividad para el catalizador de 15 Mo es:

$$h = \frac{Nu \cdot k_f}{d_p} = 0.0280 \frac{\text{J}}{\text{s m}^2 \text{ K}}$$

Reemplazando en el criterio de Mears considerando el catalizador de 15Mo/Ti:

$$\frac{\left| -159000 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right| \cdot 0.3043 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{s}} \cdot (0.0190 \text{ cm})^2 \cdot 28950 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{0.0280 \frac{\text{J}}{\text{s m}^2 \text{ K}} \cdot (448.15 \text{ K})^2 \cdot 8.134 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}} = 0.0084 \leq 0.15$$

Este procedimiento se siguió para cada uno de los catalizadores trabajados, a continuación se presentan los valores obtenidos en cada catalizador

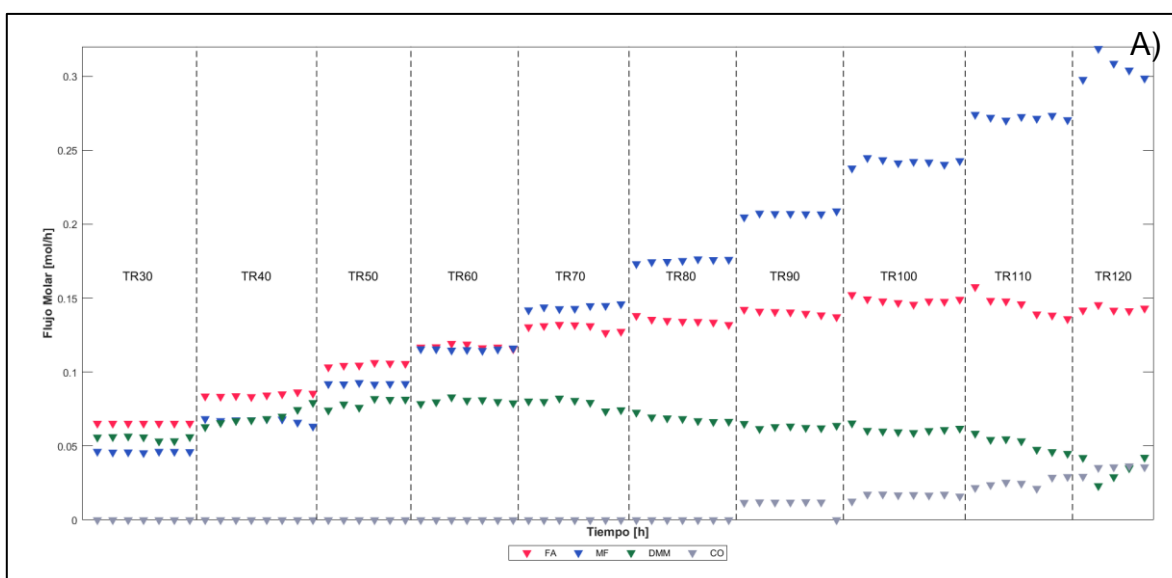
Tabla A.36 Valor de criterio de Mears para catalizadores de MoO₃/TiO₂ a sus condiciones límites

Catalizador	0.5 Mo/Ti	2.5 Mo/Ti	8 Mo/Ti	15 Mo/Ti	25 Mo/Ti
N_{Mears}	0.0292	0.0050	0.0220	0.0084	0.0079

De esta manera, se determina que todos los puntos considerados para utilizar el modelo de reactor diferencial no presentan limitaciones difusionales ni térmicas.

A.17 Resultados actividad catalítica de los catalizadores 2.5 y 15 Mo/Ti en tiempo de residencia

A continuación, se presenta la actividad catalítica de los productos en los catalizadores de 2.5 Mo/Ti y 15 Mo/Ti, en los experimentos de tiempo de residencia.



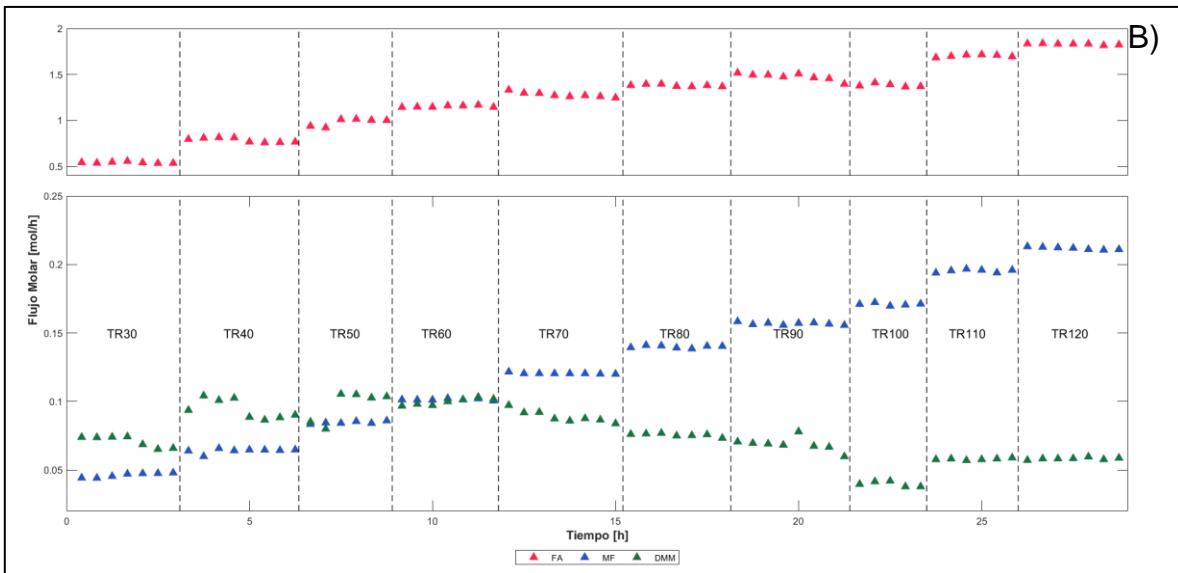


Figura A.15 Actividad catalítica catalizadores A) 2.5 y B) 15 Mo/Ti en experimentos de tiempo de residencia