



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



Efecto de la razón molar In/V en catalizadores de In_2O_3 promovidos con V_2O_5 sobre su actividad y selectividad para la hidrogenación de CO_2 hacia metanol

POR

Catalina Paz Prado Sepúlveda

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

Profesor Guía

Romel Jiménez

Profesor Comisión

Tatiana Bustamante

Profesor Supervisor

Francisco Villagra

Marzo 2024

Concepción (Chile)

Agradecimientos

A mi familia, especialmente a mi madre y a mi hermana, por el apoyo incondicional que me han brindado todos estos años que me ha permitido dar culmine a mi carrera. A mi padre por darme la oportunidad de formarme profesionalmente tanto en Chile como en España.

A Franco quien ha sido una fuente de apoyo, comprensión y aliento en mis últimos años de carrera.

A mi profesor guía Romel Jiménez por su apoyo y buena disposición a resolver dudas a lo largo de todo el proceso de investigación.

Asimismo, agradecer a mi tutor Héctor Rodríguez por su disposición y por guiarme en esta etapa final de mi formación.

A Francisco, Vero, Ignacia y todo el equipo de Carbocat, por tener siempre la mejor disposición y colaboración.

A mis amigas y amigos que estuvieron durante todos estos años; especialmente a Catalina quien me ha acompañado en todas mis travesías.

Resumen

La hidrogenación de CO₂ hacia metanol es una alternativa prometedora para alcanzar la descarbonización y mitigar el cambio climático. Para ello es fundamental la búsqueda de catalizadores estables, activos y selectivos. En este trabajo se estudian catalizadores de In₂O₃/V₂O₅, In₂O₃/V₂O₅/SiO₂ y In₂O₃/V₂O₅/ZrO₂ para mostrar el efecto que genera el cambio de la razón molar V/In y la naturaleza del soporte en la interacción entre fases y su influencia en la generación de vacancias de oxígeno, consideradas como los sitios activos para la formación de metanol.

Se sintetizaron catalizadores por coprecipitación de In₂O₃/V₂O₅ y por impregnación húmeda de In₂O₃/V₂O₅, In₂O₃/ZrO₂, In₂O₃/SiO₂, In₂O₃/V₂O₅/ZrO₂ e In₂O₃/V₂O₅/SiO₂, variando la razón molar de V/In. Los materiales se caracterizaron por XRD, TPR-H₂ y termogravimetría. Las pruebas de actividad fueron realizadas en un reactor diferencial de lecho fijo a presión absoluta de 8 bar, razón de flujo H₂:CO₂ igual a 4 y temperaturas entre los 220 y 280°C.

La caracterización por XRD mostró la existencia de la fase cristalina cúbica de In₂O₃, monoclinica de ZrO₂ y ortorrómbica de V₂O₅. Mediante la ecuación de Scherrer se obtuvieron tamaños medios de cristales de In₂O₃ entre los 18 y los 21 nm. Se observó un aumento del tamaño del cristal In₂O₃ con el aumento de la razón V/In para los catalizadores soportados en SiO₂. Las áreas superficiales mostraron que el óxido de zirconio utilizado para sintetizar InZr tiene un área de 61 m²/g, mientras que el ZrO₂ utilizado para sintetizar 0,33VInZr y VInZr tiene un área de 4 m²/g, por lo que los resultados de actividad obtenidos para estos dos últimos catalizadores no son comparables con los de InZr, pero sí permitieron evaluar el efecto de la razón V/In. En los análisis TPR-H₂ y termogravimetría se evidencia que para las condiciones de reacción estudiadas se generan vacancias de oxígeno en In₂O₃. Además, un aumento en la razón V/In del catalizador genera un mayor consumo de H₂ y también facilita la reducción del In₂O₃.

Se observó una disminución de la energía de activación aparente para formar metanol en los catalizadores con mayor razón V/In. A su vez, el rendimiento y la selectividad hacia metanol se vieron favorecidos con la presencia de vanadio para los catalizadores soportados en SiO₂ y ZrO₂, lo que se atribuye a una mayor actividad de las vacancias de oxígeno como consecuencia de la interacción entre los óxidos reducibles.

Estudios como estos permiten avanzar en la descripción de las características superficiales de los catalizadores y su efecto en la reacción catalítica, aun así, es necesario llevar a cabo más investigaciones para lograr un diseño de catalizadores más eficientes.

Abstract

Hydrogenation of CO₂ to methanol is a promising alternative to achieve decarbonization and mitigate climate change. So, it's important to find stable, active, and selective catalyst. In this work In₂O₃/V₂O₅, In₂O₃/V₂O₅/SiO₂ and In₂O₃/V₂O₅/ZrO₂ catalyst are studied to show the effect of the change in the molar ratio V/In and the nature of the support on interaction between phases and its influence on the generation of oxygen vacancies, considered as the active sites for methanol formation.

In₂O₃/V₂O₅ catalyst were synthesized by coprecipitation and In₂O₃/V₂O₅, In₂O₃/ZrO₂, In₂O₃/SiO₂, In₂O₃/V₂O₅/ZrO₂ and In₂O₃/V₂O₅/SiO₂ by wet impregnation, changing V/In molar ratio. The materials were characterized by XRD, TPR-H₂ and thermogravimetry. Activity test were conducted in a differential bed reactor at an absolute pressure of 8 bar, H₂:CO₂ flow ratio of 4 and temperatures between 220°C and 280°C.

XRD characterization showed the existence of the cubic crystalline phase of In₂O₃, monoclinic phase of ZrO₂ and orthorhombic phase of V₂O₅. Using the Scherrer equation, average crystal sizes of In₂O₃ between 18 and 21 nm were obtained. An increase of the In₂O₃ crystal size was observed with the rise of the V/In ratio for SiO₂ supported catalyst. Surface area showed that zirconium oxide used to synthesize InZr has an area of 61 m²/g while ZrO₂ used for synthesizing 0,33VInZr and VInZr has an area of 4m²/g, making the activity results for these two last catalysts not comparable with InZr, but they allowed the evaluation of the effect of the V/In ratio. TPR-H₂ and thermogravimetry analysis showed generation of oxygen vacancies in In₂O₃ under the studied reaction conditions. Furthermore, an increase in the V/In ratio of the catalyst led to higher H₂ consumption and make easier the reduction of In₂O₃.

A decrease in the apparent activation energy for methanol formation was observed in catalyst with higher V/In ratio. Additionally, the yield and selectivity towards methanol was improved with the presence of vanadium for SiO₂ and ZrO₂ supported catalyst, because of the better activity of the oxygen vacancy as the consequence of a better interaction between reducible oxides.

Studies like these contribute the understanding of the surface characteristics of catalyst and their impact in the catalytic reactions. Nevertheless, further research is needed to achieve the design of more efficient catalyst.

Índice

1. Introducción	1
2. Objetivos	2
2.1 Objetivo general	2
2.2 Objetivos específicos	2
3. Marco teórico	3
3.1 Hidrogenación de CO ₂ para obtención de metanol	3
3.2 Hidrogenación de CO ₂ para obtención de metanol sobre catalizadores In ₂ O ₃	4
3.3 Hidrogenación de CO ₂ para obtención de metanol sobre catalizadores In ₂ O ₃ /ZrO ₂	5
3.4 Hidrogenación de CO ₂ para obtención de metanol sobre catalizadores V ₂ O ₅	6
3.5 Mecanismo de reacción.....	8
3.6 Vacancias de oxígeno	9
4. Materiales y métodos	11
4.1 Preparación de catalizadores	11
4.2 Caracterización de catalizadores	14
4.3 Área superficial específica: método BET	15
4.4 Termogravimetría.....	15
4.5 Prueba de actividad catalítica.....	15
4.6 Cálculos de actividad	17
4.7 Régimen cinético.....	19
5. Resultados y discusión	21
5.1 Caracterización de catalizadores	21
5.2 Actividad.....	29
6. Conclusiones	37
7. Recomendaciones.....	38

8. Referencias	39
9. Anexos.....	41
9.1 Catalizadores InV.....	41
9.2 Estimación del tamaño de cristales	44
9.3 Áreas TPR-H ₂	44
9.4 TPR-H ₂ catalizadores V ₂ O ₅ e In ₂ O ₃ soportados.....	45
9.5 Deconvoluciones.....	46
9.6 Descomposición térmica	47
9.7 Patrones XRD	48
9.8 Resultados ICP.....	49
9.9 Actividad.....	50
9.10 Cálculo de fracciones molares	51
9.11 Cercanía al equilibrio	52
9.12 Criterio de Weiz-Prater	54
9.13 Criterio de Mears	55

Índice de figuras

Figura 3-1. STY del metanol con respecto al contenido molar de indio y a la masa del catalizador de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ coprecipitado con datos relativos a In_2O_3 soportado m- ZrO_2 como referencia. Condiciones de reacción $T=553\text{ K}$, $P=5\text{ MPa}$, H_2/CO_2 molar=4. (11).....	6
Figura 3-2. Diagrama de distribución de especies vanadio-oxígeno en función del pH. (12)	7
Figura 3-3. Energías de Gibbs para las diferentes vías de la hidrogenación de CO_2 a 573K y 5Mpa. (9)	9
Figura 3-4. a) estructura de la superficie In_2O_3 (110), b) superficie D_1 (superior), superficie D_4 (inferior). (10).....	10
Figura 4-1. Esquema del proceso de hidrogenación de CO_2 hacia metanol.....	16
Figura 5-1. Patrones XRD para los catalizadores estudiados a) catalizadores soportados en ZrO_2 b) catalizadores soportados en SiO_2	22
Figura 5-2. TPR- H_2 a) catalizadores soportados en ZrO_2 b) catalizadores soportados en SiO_2 . Condiciones: 30mL/min de 10% H_2/Ar , 5°C/min.....	24
Figura 5-3. TGA a) catalizadores InZr y VZr b) catalizadores InSi y VSi. Condiciones: 50mL/min de H_2 , 5°C/min.	26
Figura 5-4. TGA. a) catalizadores soportados en ZrO_2 b) catalizadores soportados en SiO_2 . Condiciones: 50mL/min de H_2 , 5°C/min.	27
Figura 5-5. Velocidad de reacción en función del tiempo para a) 0,33VInSi b)VInSi. Condiciones de reacción: $P=8\text{ bar}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2=4$ y $T=220\text{ }^\circ\text{C}$, $240\text{ }^\circ\text{C}$, $260\text{ }^\circ\text{C}$ y $280\text{ }^\circ\text{C}$	29
Figura 5-6. Arrhenius plot (a) CH_3OH (b) CO . Condiciones de reacción: $P=8\text{ bar}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2=4$ y $T=220\text{ }^\circ\text{C}$, $240\text{ }^\circ\text{C}$, $260\text{ }^\circ\text{C}$ y $280\text{ }^\circ\text{C}$	31
Figura 5-7. Conversión y selectividad a) catalizadores soportados en ZrO_2 b) catalizadores soportados en SiO_2 . Condiciones de reacción: $P=8\text{ bar}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2=4$	33
Figura 5-8. STY por mmol de indio para catalizadores con diferente razón de vanadio. Ecuación utilizada para calcular STY, $STY_{g\text{ cat}} = n_{\text{CH}_3\text{OH}} / PM_{\text{CH}_3\text{OH}} n_{\text{In}}$. Condiciones de reacción: $P=8\text{ bar}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2=4$, $T=280\text{ }^\circ\text{C}$	35
Figura 5-9. TOF en función de la temperatura para los catalizadores estudiados. Condiciones de reacción: $P=8\text{ bar}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2=4$	36

Figura 9-1. Diagrama de distribución de especie indio-oxígeno en función de pH. (Adaptado de (20)).....	41
Figura 9-2. Patrones XRD de catalizadores In/V preparados por impregnación y coprecipitación.....	42
Figura 9-3. TPR H ₂ de catalizadores In/V preparados por impregnación y coprecipitación. Condiciones: 30mL/min de 10% H ₂ /Ar, 5°C/min.	42
Figura 9-4. Arrhenius plot CO de catalizadores In/V preparados por impregnación y coprecipitación. Condiciones de reacción: P=8 bar, H ₂ /CO ₂ =4 y T=220 °C, 240 °C, 260°C y 280°C.	43
Figura 9-5. TPR H ₂ para muestras In ₂ O ₃ /CeO ₂ , In ₂ O ₃ /ZrO ₂ , In ₂ O ₃ /SiO ₂ e In ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ Condiciones: 30mL/min de 10% H ₂ /Ar, 5°C/min.	45
Figura 9-6. TPR-H ₂ para muestras de VAl.y VZr. Condiciones: 30mL/min de 10% H ₂ /Ar, 5°C/min.	45
Figura 9-7. Deconvoluciones catalizadores estudiados a)InZr b)InSi c)0,33VInZr d)0,33VInSi e)VInZr f)VInSi.	46
Figura 9-8. DTG y pérdida de masa en función de la temperatura para los catalizadores a) VInZr b) 0,33VInZr. Condiciones: 50mL/min de H ₂ , 5°C/min.....	47
Figura 9-9. Patrón difractograma c-In ₂ O ₃	48
Figura 9-10. Patrón difractograma m-ZrO ₂	48
Figura 9-11. Patrón difractograma o-V ₂ O ₅	49
Figura 9-12. Velocidad de reacción en función del tiempo para a) InV impregnado b) InV coprecipitado c) 0,33VInZr d) VInZr, e) InSi. Condiciones de reacción: P=8 bar, H ₂ /CO ₂ =4 y T=220 °C, 240 °C, 260°C y 280°C.	50

Índice de tablas

Tabla 4-1. Catalizadores preparados.....	17
Tabla 5-1. Tamaño de cristal para los catalizadores obtenidos de XRD.	23
Tabla 5-2. Resultados obtenidos de los TPR-H ₂ para el primer pico.	25
Tabla 5-3. Resultados obtenidos TGA.....	28
Tabla 5-4. Energía de activación aparente de metanol y monóxido de carbono para cada catalizador.....	32
Tabla 9-1. Energías de activación aparente de catalizadores In/V preparados por impregnación y coprecipitación.....	44
Tabla 9-2. Áreas y consumo de H ₂ para los catalizadores estudiados.	44
Tabla 9-3. Área deconvoluciones.	47
Tabla 9-4. Resultados ICP.	49
Tabla 9-5. Tabla estequiométrica.	52
Tabla 9-6. Resultados cercanía al equilibrio.....	53

Nomenclatura

Símbolo	Descripción	Unidad
A	Factor pre exponencial	-
A_t	Área transversal	cm ²
C	Concentración	mol m ⁻³ o mol cm ⁻³
c_p	Capacidad calorífica	J mol ⁻¹ K ⁻¹
d	Diámetro	nm o cm
D	Difusividad	cm ² s ⁻¹
E_a	Energía de activación	J mol ⁻¹
f̂	fugacidad	atm
F	Flujo	cm ³ s ⁻¹
h_t	Coefficiente de transferencia de calor entre el gas y la partícula	kJ m ⁻² s ⁻¹ K ⁻¹
ΔH_{rx}	Entalpia de reacción	kJ mol ⁻¹
K	Factor de forma	-
k_b	Constante de Boltzman	erg K ⁻¹
K_{eq}	Constante de equilibrio	-
k_f	Conductividad térmica del gas	J s ⁻¹ m ⁻¹ K ⁻¹
k_m	Coefficiente de transferencia de masa	m s ⁻¹
m	Masa molar especie molecular	g amu ⁻¹
m_{cat}	Masa de catalizador	g
M	Masa molar del metanol	g mol ⁻¹
n	Orden de la reacción	
ñ	Flujo molar	mol min ⁻¹
N_u	Número de Nusselt	-
N_{W-P}	Numero de Weisz Prater	-
O_v	Vacancia de oxigeno	-
P	Presión	atm
PM	Peso molecular	g mol ⁻¹
Pr	Número de Prandtl	-

Q	Cociente de reacción	-
r	Velocidad de formación o reacción	$\mu\text{mol min}^{-1} \text{gcat}^{-1}$
R	Constante de los gases	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
R_e	Número de Reynolds	-
R_p	Radio de la partícula	cm
S	Selectividad	-
Sc	Número de Schmidt	-
Sh	Número de Sherwood	-
T	Temperatura	K
TOF	Turnover frequency	s^{-1}
u	Velocidad en el lecho catalítico	cm s^{-1}
X	Conversión	-
y	Fracción molar	-

Índices griegos

Símbolo	Descripción	Unidad
β	Ancho del pico	nm
ϵ	Porosidad del lecho	-
η	Cercanía al equilibrio	-
θ	Posición angular del pico máximo	$^{\circ}$
λ	Longitud de onda de radiación	nm
μ	Viscosidad del gas	uPa s
ν	Flujo volumétrico	L min^{-1}
ξ	Grado de avance	-
ρ	Densidad de la mezcla	g cm^{-3}
ρ_b	Densidad del catalizador	g cm^{-3}
ν	Coefficiente estequiométrico	-
$\bar{\nu}$	Velocidad media del gas	cm s^{-1}

1. Introducción

Actualmente, la captura y utilización del dióxido de carbono es un gran desafío para alcanzar la descarbonización y mitigar el cambio climático. En este escenario, el desarrollo tecnológico de rutas eficientes para la conversión de CO_2 a productos de alto valor agregado es muy importante para compensar el costo de captura y almacenamiento (1).

Una alternativa interesante, que está siendo estudiada, es la hidrogenación del CO_2 para la obtención de metanol, un combustible líquido de alta calidad e intermediario clave para la síntesis química (2). Sin embargo, esta reacción puede verse limitada termodinámica y cinéticamente por la alta estabilidad del CO_2 y sus bajas conversiones hacia metanol, lo que hace necesario la búsqueda de catalizadores más eficientes que los basados en cobre. Así, los catalizadores en base a óxido de indio destacan por su alta estabilidad y selectividad hacia metanol, lo que se atribuye a la naturaleza y al alto número de vacancias de oxígeno que presentan, mejorando la actividad del catalizador (3). Además, se ha encontrado que los óxidos metálicos reducibles, que interactúan fuertemente con el In_2O_3 , facilitan la disociación del H_2 y la formación de vacancias de oxígeno en la superficie. Específicamente se ha probado ZrO_2 como soporte, que ha demostrado mejorar la actividad del óxido de indio, debido a la creación de nuevas vacancias de oxígeno, en las que se logra una mejor adsorción de CO_2 (2). Asimismo, los catalizadores en base a óxido de indio con óxidos que poseen diferente grado de reducibilidad como ZrO_2 y V_2O_5 con nuevos tipos de sitios activos han mostrado una actividad mejorada para la hidrogenación de CO_2 a metanol, ya que el óxido del metal promueve la activación del hidrógeno y la formación de vacantes de oxígeno. Un óxido metálico interesante es el de vanadio, un óxido reducible que ha mostrado buenos rendimientos en reacciones de oxidación de hidrocarburos simples y funcionales (4, 5). A pesar de que la modificación del catalizador de In_2O_3 con V_2O_5 no ha sido reportada, este último ha demostrado una mayor capacidad de reductibilidad que el ZrO_2 , lo que se traduce en una menor energía para la formación de vacancias de oxígeno (6). De esta manera es necesario estudiar experimentalmente los factores que permitan variaciones en la capacidad de generar vacancias de oxígeno sobre In_2O_3 o la interfase, las que mejorarían la actividad del catalizador para formar metanol y reducir la producción de CO (producto no deseado en este sistema reactivo).

En este trabajo se llevó a cabo la síntesis, caracterización y prueba de actividad de catalizadores de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{In}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, $\text{In}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ con distintas razones V/In con el objetivo de estudiar el efecto de la interacción entre los óxidos de In_2O_3 y V_2O_5 sobre la actividad catalítica para la hidrogenación de CO_2 y selectividad hacia metanol y CO. Se realizaron estudios por XRD, TPR- H_2 y termogravimetría (TGA) para analizar y entender el efecto de la razón molar V/In sobre la densidad superficial de vacancias de oxígeno en los catalizadores $\text{In}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{In}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, $\text{In}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$. Además, se evaluó la influencia de la interacción entre el In_2O_3 y V_2O_5 sobre las energías de activación y su desempeño catalítico para la formación de metanol y CO.

2. Objetivos

2.1 Objetivo general

Estudiar el efecto de la interacción entre los óxidos de In_2O_3 y V_2O_5 sobre la actividad catalítica para la hidrogenación de CO_2 y selectividad hacia metanol y CO.

2.2 Objetivos específicos

- Estudiar el efecto de la razón molar V/In y la naturaleza del soporte sobre la densidad superficial de vacancias de oxígeno en los catalizadores $\text{In}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{In}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ y $\text{In}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$
- Evaluar la influencia de la interacción entre el In_2O_3 y el V_2O_5 sobre las energías de activación y su desempeño catalítico para la formación de metanol y CO.

3. Marco teórico

3.1 Hidrogenación de CO₂ para obtención de metanol

El metanol (CH₃OH) es un compuesto usado ampliamente en la industria química como material de partida, reactivo y combustible. Sus principales usos son como disolvente en sistemas de refrigeración, producción de plásticos y resinas, gas de adsorción, y para la producción de productos químicos tales como; formaldehído, etil-ter-butyl éter, dimetil éter, gasolina, olefinas, propeno y aromáticos.

La síntesis de metanol se lleva a cabo mediante la hidrogenación del dióxido de carbono (CO₂). Este se obtiene a partir de una reacción de dos pasos, en la que el CO₂ es capaz de producir metanol y monóxido de carbono (CO), producto indeseado.



La primera reacción es exotérmica y la segunda reacción llamada *Reverse Water Gas Shift* (RWGS) es endotérmica, por lo que existe una constante competencia entre la formación de metanol y la formación de monóxido de carbono, ya que un aumento de temperatura favorece la activación del CO₂ y la producción de CO, lo que disminuye la selectividad hacia metanol. Esto indica la importancia del diseño de un sistema catalítico que logre una activación eficiente del CO₂, evitando la ruptura de los enlaces C-O.

En la actualidad, para la obtención de metanol se han estudiado catalizadores de cobre (Cu), óxido de zinc (ZnO) e indio (In₂O₃). El cobre es el más común, utilizado en la obtención de metanol a partir de gas de síntesis, sin embargo, se obtienen bajas selectividades debido a la alta actividad de la reacción RWGS, además de la sinterización del cobre luego de varios ciclos de reacción. Para evitar esto se han probado catalizadores de Cu soportados y catalizadores en base de paladio (Pd), tales como Cu/ZnO/Al₂O₃, Cu/CeO₂/TiO_x, Cu/ZrO₂, Pd/ZnO y Pd-Ga, en los que Al₂O₃, TiO_x y ZrO₂, actúan como soporte. Sin embargo, estos catalizadores favorecen la reacción RWGS y se desactivan fácilmente debido a la sinterización o a la segregación de fases bajo altas presiones de CO₂ y condiciones hidrotermales severas (7). También se ha probado la combinación de Cu con óxidos de metales de transición como el ZnO y ZrO₂, específicamente catalizadores de CuO/ZnO/Al₂O₃, en los que el Cu es la fase activa, el ZnO mejora la dispersión de la fase activa y estabiliza, evitando así la sinterización y el envenenamiento, y el Al₂O₃ soporta al

catalizador. Asimismo, se ha probado ZrO_2 como soporte, que ha mostrado mejoras en el rendimiento de los catalizadores, por la estabilización de los sitios activos en condiciones reductoras y oxidantes y una mayor tolerancia al agua, ya que la débil hidrofobicidad del ZrO_2 dificulta la adsorción del agua y su basicidad favorece la adsorción del CO_2 , mejorando la producción de metanol.

A pesar de que hay avances en la catálisis de la hidrogenación de CO_2 , aún existen limitaciones y aspectos por mejorar. Es por esto que los catalizadores basados en indio tienen oportunidad al ser una opción rentable y llamativa por las propiedades que aporta este metal, al ser activo y altamente selectivo hacia metanol.

3.2 Hidrogenación de CO_2 para obtención de metanol sobre catalizadores In_2O_3

Diversos estudios (8–10) han demostrado que el óxido de indio (In_2O_3) es altamente selectivo como catalizador en la hidrogenación del CO_2 hacia metanol, debido a las vacancias de oxígeno presentes la superficie que generan una alta actividad y selectividad hacia metanol. Este catalizador ha demostrado una mayor actividad y selectividad, en comparación con otros óxidos de metales tales como CeO_2 , Ga_2O_3 , ZnO , ZrO_2 y TiO_2 (8). Esto por las bajas energía de adsorción de CO_2 y CO que tienen estos catalizadores, que indican que el CO generado puede desorberse fácilmente dando lugar a una alta selectividad del CO .

Ye et al. (10) realizó cálculos de DFT para la hidrogenación de CO_2 que sugieren que el In_2O_3 inhibe la reacción RWGS bajo las condiciones de síntesis de metanol. Esto fue confirmado por *Frei et al.* (9), que realizó evaluaciones en estado estacionario a 5 MPa y descubrió energías de activación aparente más bajas para la hidrogenación de CO_2 a metanol (103 kJ/mol) que para la reacción RWGS (118 kJ/mol). De los estudios se concluye que el buen rendimiento del catalizador de In_2O_3 se debe a que el CO_2 se adsorbe y se activa con el oxígeno de la superficie para formar especies similares al carbonato. Mientras que el H_2 se absorbe de forma disociativa, formando un hidroxilo en la superficie y un hidruro de indio, lo que es dinámica y cinéticamente favorable. Por otra parte, durante la hidrogenación del CO_2 , el In_2O_3 puede ser fácilmente reducido generando vacancias de oxígeno. Aun así, el indio puro tiene una capacidad limitada para disociar el H_2 , y es por esto que, el In_2O_3 puede ser soportado o modificado para disociar el H_2 de forma eficiente, lo que favorece la formación de sitios activos (vacancias de oxígeno), para así, mejorar la activación del CO_2 y H_2 y

estabilizar los productos intermediarios. La fuerte interacción metal soporte también evita la reducción del In_2O_3 , lo que se traduce en una mejor estabilidad superficial.

Para aumentar los rendimientos y selectividades de la reacción es necesario, mejorar la calidad de las vacancias de oxígeno, promover la adsorción disociativa y la activación del CO_2 mediante el control de las características fisicoquímicas de los soportes, estabilizando intermediarios de reacción claves mediante la modificación de las propiedades superficiales y aumentando la actividad intrínseca mediante la producción de nuevos sitios activos.

3.3 Hidrogenación de CO_2 para obtención de metanol sobre catalizadores $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$

Para estabilizar el In_2O_3 se han explorado diferentes soportes con distintas naturalezas, ya sean reducibles inertes, ácidos o basados en carbono, siendo ZrO_2 uno de los soportes más interesantes, ya que interactúa fuertemente con la fase activa, sin disminuir la selectividad. Esto porque la zirconia monoclinica y cúbica ofrece áreas superficiales menores para dispersar el In_2O_3 , en comparación con otros soportes, además de una mayor cantidad de sitios activos relacionados con las vacancias de oxígeno, demostrando que el catalizador $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ tiene una excelente estabilidad durante 1000 horas (3).

La función de Zr como soporte es interactuar con In_2O_3 y evitar la sinterización, lo que ayuda a mantener el número de las vacancias de oxígeno durante la reacción, y como aditivo, puede aumentar la dispersión de nanopartículas activas y facilitar la formación de vacancias de oxígeno en la superficie de In_2O_3 . Las especies dopadas de ZrO_2 pueden facilitar aún más la activación del CO_2 y estabilizar los intermediarios clave implicados en la hidrogenación de CO_2 a metanol, como HCOO^* , H_2CO^* y H_3CO^* , lo que resulta en la promoción del rendimiento catalítico. Para este catalizador la quimisorción del CO_2 en los sitios con vacancias de oxígeno cerca del Zr es mucho más fuerte que en las superficies puras de In_2O_3 , además los intermediarios de la reacción adsorbidos en estas superficies se estabilizan, y no se forma CO ni hay actividad de RWGS. El indio es indispensable para proporcionar hidrogeno disociativo adsorbido y sitios de enlace del HCOO^* y H_3CO^* mientras que el ZrO_2 estabiliza al HCOO^* . Sin embargo, a menores cargas de indio, la fuerte unión del HCOO^* inhibe la síntesis de metanol.

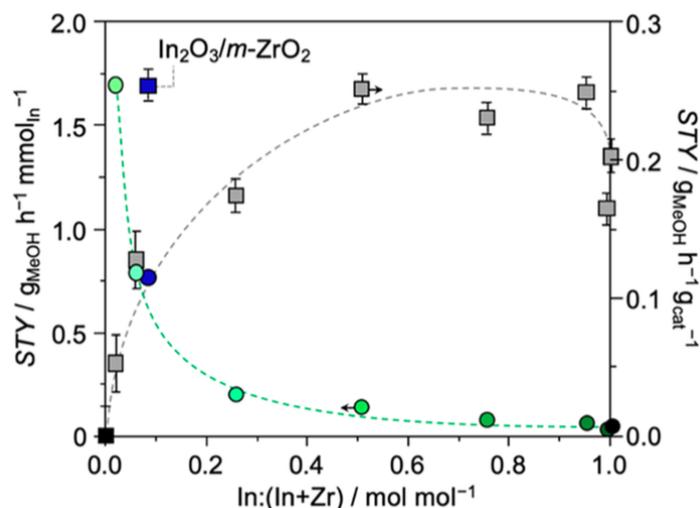


Figura 3-1. STY del metanol con respecto al contenido molar de indio y a la masa del catalizador de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ coprecipitado con datos relativos a In_2O_3 soportado $m\text{-ZrO}_2$ como referencia. Condiciones de reacción $T=553\text{ K}$, $P=5\text{ MPa}$, H_2/CO_2 molar=4. (11)

En la Figura 3-1, se muestra el STY del metanol por gramo de catalizador con respecto al contenido de indio, alcanzando un máximo de $0,27\text{ g}_{\text{MeOH}}\text{ h}^{-1}\text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ para un contenido del 50 % molar de In. Cantidades más altas de In_2O_3 generan una disminución en el rendimiento en comparación con el óxido puro, esto relacionado a la menor área superficial que presenta el catalizador con 99% molar de In. Si la STY se normaliza por la cantidad molar de indio, el catalizador con menor cantidad de indio hace un uso más eficiente de la fase activa, siendo el catalizador con 1% molar de indio el mejor material con un STY de $1,7\text{ g}_{\text{MeOH}}\text{ h}^{-1}\text{ mmol}_{\text{In}}^{-1}$.

3.4 Hidrogenación de CO_2 para obtención de metanol sobre catalizadores V_2O_5

Los catalizadores en base a óxido de indio con óxidos que poseen diferente grado de reducibilidad como ZrO_2 y V_2O_5 son nuevos tipos de sitios activos que prometen mejorar la actividad para la hidrogenación de CO_2 a metanol. Además del papel de los nuevos tipos de sitios activos, la sinergia entre la fase In_2O_3 y las partículas de óxido de metales juega un papel importante, donde estas últimas promueven principalmente la activación del hidrógeno, la formación de vacantes de oxígeno, y la posterior hidrogenación de CO_2 a metanol.

El vanadio es un metal de transición que puede existir en estado sólido como VO , V_2O_3 , V_3O_5 , VO_2 y V_2O_5 con estado de oxidación +2, +3 +4 y +5, respectivamente. Sin embargo, el vanadio en solución acuosa puede formar 12 especies diferentes, como se muestra en la

Figura 3-2. Los diferentes estados de oxidación del óxido de vanadio sugieren la posibilidad de reducción, siendo el vanadio un catión con altos estados de oxidación, con baja afinidad electrónica, y una baja energía de formación de vacancias de oxígeno (6). En relación a la estructura del óxido de vanadio, el V_2O_5 tiene 4 tipos de oxígeno, uno terminal (u oxígeno vanadil), un puente de oxígeno y dos triples coordinados, siendo el oxígeno terminal el más fácil de remover.

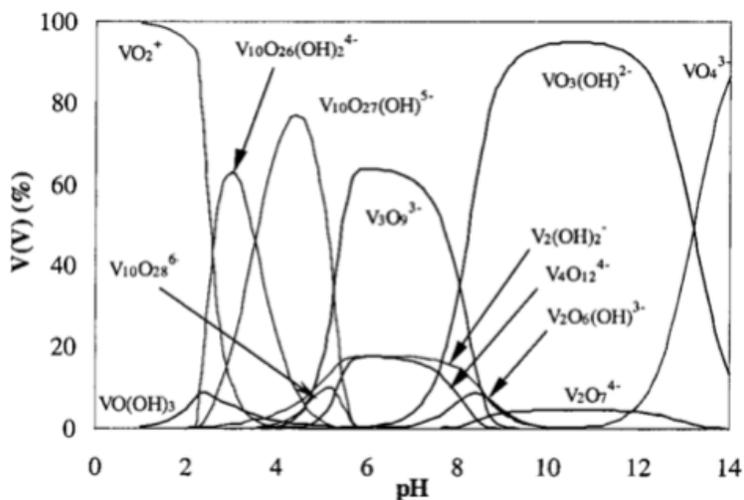


Figura 3-2. Diagrama de distribución de especies vanadio-oxígeno en función del pH. (12)

Se han estudiado diferentes procesos industriales en los que se utilizan catalizadores basados en óxido de vanadio tales como la oxidación parcial de metanol a formaldehído, oxidación de o-xileno a anhídrido ftálico, amoxidación de hidrocarburos aromáticos, oxidación de dióxido de azufre a trióxido de azufre, la reducción catalítica de óxido de nitrógeno, deshidrogenación oxidativa y no oxidativa del propano, entre otras. En las que generalmente el V_2O_5 no soportado tiene baja estabilidad térmica y resistencia mecánica. Es por esto que, la mayoría de los catalizadores basados en vanadio consisten en una fase de óxido de vanadio depositada en la superficie del óxido de un soporte, como SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 y ZrO_2 . En este caso el soporte considerado como un material inerte proporciona una superficie para la dispersión del óxido metálico, que también mejora la estabilidad térmica y aporta efectos electrónicos, mejorando así la actividad y selectividad del catalizador.

Deo et al. (4) investigó la oxidación parcial de metanol para probar la reactividad de la superficie redox del óxido de vanadio soportado en TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , Nb_2O_5 y ZrO_2 , este estudio reveló que la fácil reducción del V_2O_5 y el soporte son los factores determinantes de la actividad y selectividad del catalizador, específicamente la fuerza del enlace V-O-Soporte,

que influye en la cantidad y calidad de sitios activos disponibles en superficie. Por otra parte, indica que la reactividad de la superficie del V_2O_5 no está relacionada con la estabilidad y estructura, y tampoco, relacionado con la fuerza del enlace $V=O$. *Jiang et al.* (5) investigó la deshidrogenación oxidativa del propano sobre catalizadores VO_x/In_2O_3 , con bajas cargas de vanadio. Los resultados muestran que el vanadio inhibe la reducción de In_2O_3 , manteniendo la actividad, neutraliza el exceso de basicidad de la superficie del In_2O_3 e introduce sitios redox adicionales, aun así, su presencia reduce la adsorción del CO_2 . Por lo tanto, a pesar de que existen investigaciones sobre catalizadores basados en vanadio sigue siendo un gran reto comprender la relación estructura-rendimiento debido a la complejidad estructural de los catalizadores basados en V_2O_5 en estado reducido.

3.5 Mecanismo de reacción

Para el estudio de la síntesis de catalizadores es muy importante conocer el mecanismo de la reacción, para así optimizar la selectividad y la conversión del reactivo al producto deseado. Existen varios estudios teóricos y experimentales sobre diferentes catalizadores (13), en los que se concluye que existen dos vías para la reacción, la vía formiato ($HCOO^*$) y la vía carboxilo ($COOH^*$). Para el caso del catalizador In_2O_3 , en la vía formiato ($HCOO^*$) el CO_2 es hidrogenado por In-H para formar una especie de formiato en la superficie y en la vía carboxilo ($COOH^*$) el CO_2 es protonado por O-H para formar una especie de bicarbonato en la superficie.

Ye et al. (3) realizó cálculos de DFT para el catalizador $In_2O_3(110)$ los resultados indican que la formación selectiva de metanol se produce por la vía formiato, es decir, el CO_2 reacciona con el H disociativo para formar el $HCOO^*$, este reacciona con H^* para producir H_2COO^* , luego este se hidrogena para formar H_3CO^* , y finalmente, este se hidrogena para producir CH_3OH . Los estudios de *Frei et al.* (9) sobre la superficie de $In_2O_3(111)$ apoyan la vía formiato, en la que el CO_2 se activa y el H_2 se divide, en la superficie.

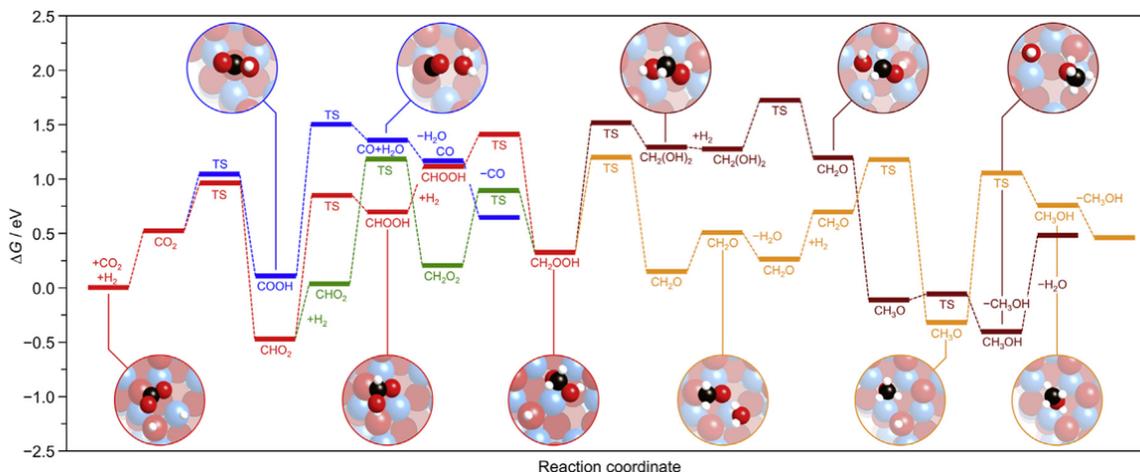


Figura 3-3. Energías de Gibbs para las diferentes vías de la hidrogenación de CO_2 a 573K y 5Mpa. (9)

La Figura 3-3, muestra la energía de Gibbs para las diferentes vías de la hidrogenación del CO_2 . En rojo se muestra la vía formiato desde la hidrogenación del CO_2 hasta la formación del CH_2OOH , a partir de esta especie hay dos rutas posibles que se muestran en color naranja y café que terminan en la formación de metanol. En verde se muestra la formación de CH_2OOH a partir de CHO_2 , por la co-adsorción de dos moléculas de H_2 y en azul se muestra la reacción RWGS.

3.6 Vacancias de oxígeno

Estudios recientes (8, 10) indican que el gran éxito del indio en la reacción de hidrogenación de CO_2 se debe a las vacancias de oxígeno existentes en la superficie de In_2O_3 , que actúan como sitios activos. *Ye et al.* (10) realizó cálculos de DFT en la superficie In_2O_3 (110) que indican que la ubicación y estabilidad de las vacancias de oxígeno afectan las vías de adsorción e hidrogenación del CO_2 . Es por esto, que estudió seis vacancias de oxígeno, $\text{O}_{\text{v}1}$ a $\text{O}_{\text{v}6}$. Para comenzar el estudio realizó el cálculo de energías de reacción necesaria para la formación de las vacancias de oxígeno en la superficie In_2O_3 (110) por adsorción termal y reducción y encontró que los dos extremos eran $\text{O}_{\text{v}1}$ y $\text{O}_{\text{v}4}$, en el que $\text{O}_{\text{v}1}$ tiene la menor energía y $\text{O}_{\text{v}4}$ tiene la mayor energía, siendo $\text{O}_{\text{v}1}$ termodinámicamente más favorable que $\text{O}_{\text{v}4}$, al ser esta última menos estable. Además, sugirió una estructura para la superficie In_2O_3 (110) que se muestra en la Figura 3-4 a), que consiste en cadenas de In-O-In y cada cadena consiste en dos cuadrados O-In ($\text{In}_1\text{-O}_2\text{-In}_2\text{-O}_1$) conectados por cortos segmentos simétricos de $\text{O}_3\text{-In}_3\text{-O}_4$. La Figura 3-4 b), muestra la superficie In_2O_3 (110), en la que se removió un átomo de

oxígeno para crear una vacancia de oxígeno, ya sea O_{V1} u O_{V4} , que corresponden a la superficie D1 o D4, respectivamente. Para O_{V1} cuando se crea la vacancia de oxígeno en la superficie se mantiene la cadena $In_1-O_2-In_2$, pero en el caso de O_{V4} , la cadena se rompe. Siendo el sitio O_{V1} más difícil de crear que el sitio O_{V4} .

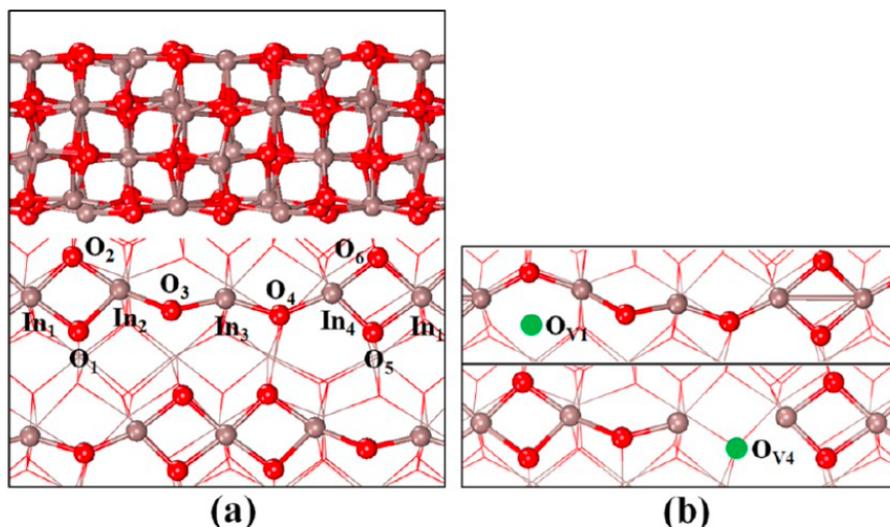


Figura 3-4. a) estructura de la superficie In_2O_3 (110), b) superficie D1 (superior), superficie D4 (inferior). (10)

Comparando el paso de hidrogenación de CO_2 en el sitio D1 y D4 se concluye que la hidrogenación de CO_2 a $HCOO^*$ en el sitio D1 tiene una barrera energética de 1,35 eV y en el sitio D4 de 0,15 eV, es decir, la hidrogenación de CO_2 es termodinámica y cinéticamente más favorable en D4. Por lo tanto, aunque crear la superficie D4 requiere 0,5 eV más que la superficie D1, la baja barrera energética de hidrogenación de CO_2 en D4 compensa la mayor energía de creación de la vacancia de oxígeno. Lo que indica que la hidrogenación de CO_2 ocurrirá en la superficie D4.

Combinando cálculos de DFT y modelización microcinética, *Cao et al.* (14) estudio la relación entre las vacancias de oxígeno y la actividad del catalizador In_2O_3 . Del cual concluyó que demasiadas o muy pocas vacancias de oxígeno no logran buenos rendimiento en la formación de metanol. La razón, es porque una superficie con pocas vacancias de oxígeno adsorbe con mucha fuerza los intermediarios de O, resultando en una alta barrera energética para la hidrogenación de $HCOO^*$, mientras que la superficie con muchas vacancias de oxígeno desfavorece la activación e hidrogenación del CO_2 . Es aquí donde aparece el óxido de zirconio que ha demostrado mejorar la actividad de la superficie del In_2O_3 , mediante el ajuste de las vacancias de oxígeno. *Frei et al.* (11), realizó caracterizaciones y estudios

cinéticos, para diferentes estructuras de ZrO_2 , ya sea monoclinica (m- ZrO_2) o tetragonal (t- ZrO_2), con el objetivo de evaluar el contacto entre el indio y la zirconia, no se evaluó la zirconia cubica por su baja área superficial. Para corroborar la mayor atracción entre In_2O_3 y m- ZrO_2 se realizó un espectro UV en los que se obtuvo un bandgap de 3,3 eV y 3,6 eV para $In_2O_3/m-ZrO_2$ y $In_2O_3/t-ZrO_2$, respectivamente, siendo el valor del bandgap para el In_2O_3 de 3,5-3,6 eV, lo que afirma la presencia de una fuerza de atracción entre el óxido de indio y la zirconia monoclinica, además de una alteración despreciable de la fase activa en la estructura tetragonal. Por otra parte, los resultados muestran que m- ZrO_2 dispersa mucho más la fase activa del metal, lo que indica que m- ZrO_2 tiene altas capacidades para formar vacancias de oxígeno adicionales debido al contacto que tiene la fase In_2O_3 y m- ZrO_2 , que también estabiliza al catalizador. Cabe señalar que el CO_2 forma enlaces muchos más fuertes en la superficie m- ZrO_2 , lo que sugiere una geometría de adsorción diferente y potencialmente más favorable de la molécula en esta superficie. Además, estudios de TPR- H_2 demostraron una alta y limitada reducción de m- ZrO_2 lo que supone que las vacancias de oxígeno se ubican en In_2O_3 y no en el soporte.

4. Materiales y métodos

4.1 Preparación de catalizadores

4.1.1 In_2O_3/V_2O_5 coprecipitado

Se sintetizó un catalizador por coprecipitación (15) con razón nominal molar In/V de 0,05. El procedimiento se resume en los siguientes pasos.

1. Se disolvió el precursor de vanadio (NH_4VO_3) en agua a $60^\circ C$ bajo agitación. Se agregó una solución de ácido nítrico para alcanzar un pH 3.
2. Se agregó el precursor de indio ($In(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$) a la solución de vanadio, alcanzando un pH de 2,5. A la solución resultante se le agrega una solución de NH_4OH (25% v/v) diluida en etanol hasta aumentar el pH a 4,5.
3. El sistema se dejó en agitación a $60^\circ C$ por 12 horas, para luego filtrar y lavar con agua destilada. Posteriormente, se secó en la estufa a $105^\circ C$ hasta evaporar el líquido.
4. Finalmente, la muestra se calcinó hasta los $500^\circ C$ por 3 horas con una rampa de $5^\circ C/min$.

El análisis del material obtenido de esta síntesis sugirió muy poca presencia de In_2O_3 , debido al predominio de la precipitación del vanadio (ver Anexo 9.1). Esto condicionó a evaluar la impregnación del indio sobre este material.

4.1.2 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ impregnado

Se sintetizó un catalizador por el método de impregnación húmeda, adaptado de (11). Considerando como soporte el catalizador preparado por coprecipitación.

1. Se fijó una cantidad de 0,64 g de soporte y se agregó una cantidad de precursor de indio, para lograr un 3%w/w de indio.
2. Se disolvió la sal de indio ($\text{In}(\text{NO}_3)_3\text{H}_2\text{O}$) en una mezcla de 70 ml de etanol y 30 ml de agua desionizada. Posteriormente se agregó el soporte y 8 mL de agua desionizada.
3. La solución se dejó en agitación constante por 12 horas. Luego se secó en la estufa a 105°C hasta eliminar todo el líquido.
4. Finalmente, la muestra se calcinó en la mufla a 500°C por 3 horas con una rampa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

4.1.3 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

Los catalizadores de In_2O_3 se prepararon por el método de impregnación húmeda con SiO_2 como soporte, asumiendo que el SiO_2 es un soporte inerte no reducible y no participa en la reacción y generación de vacancias de oxígeno sobre el In_2O_3 .

1. Se fijó una cantidad de 2 gramos de soporte.
2. Se disolvió la sal de indio ($\text{In}(\text{NO}_3)_3\text{H}_2\text{O}$) en 100 ml de agua, en cantidad para lograr 3%w/w de indio en el catalizador. Posteriormente se agregó el soporte.
3. La solución se dejó en agitación por 12 horas, para luego remover el líquido en un rotavapor. Luego, se secó en la estufa a 105°C hasta evaporar el líquido.
4. Finalmente, la muestra se calcinó en la mufla a 500°C por 3 horas con una rampa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

4.1.4 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$

Se sintetizaron dos catalizadores soportados en SiO_2 con 3%w/w de indio y razones molares V/In de 0,33 y 1. Se utilizó el método de impregnación húmeda, el cual se resume en los siguientes pasos:

1. Se fijó una cantidad de 2 gramos de soporte y se varió la cantidad de precursor de vanadio ($\text{VO}(\text{ac})_2$) para lograr las razones molares V/In mencionadas y 3%w/w de indio en el catalizador.
2. Se disolvió el precursor de vanadio en 70 ml de etanol y 30 ml de agua, y se le agregó la sal de indio. Posteriormente se agregó el soporte.
3. La solución se dejó en agitación por 12 horas, para luego remover el líquido con un rotavapor. Luego, se secó en la estufa a 105°C hasta evaporar el líquido.
4. Finalmente, la muestra se calcinó en la mufla a 500°C por 3 horas con una rampa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

4.1.5 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$

Para realizar comparaciones con los catalizadores de indio sintetizados, se utilizó un catalizador de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, sintetizado en el laboratorio Carbocat mediante el método de impregnación húmeda, de composición similar (3%w/w de indio), el cual contenía 1,55 gramos de precursor de indio ($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y 2 gramos de soporte ZrO_2 .

4.1.6 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$

Se sintetizaron dos catalizadores soportados en ZrO_2 con 3%w/w de indio y razones molar V/In de 0,33 y 1. Se utilizó el método de impregnación húmeda, el cual se resume en los siguientes pasos:

1. Se fijó una cantidad de 2 gramos de soporte y se fue variando la cantidad de precursor de vanadio ($\text{VO}(\text{ac})_2$) para lograr las dos razones molares mencionadas.
2. Se disolvió el precursor de vanadio en 70 ml de etanol y 30 ml de agua, y se le agregó la sal de indio. Posteriormente se agregó el soporte.
3. La solución se dejó en agitación por 12 horas, para luego remover el líquido con un rotavapor. Luego, se secó en la estufa a 80°C hasta evaporar el líquido.
4. Finalmente, la muestra se calcinó en la mufla a 500°C por 3 horas con una rampa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

4.1.7 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ y $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$

Se sintetizaron catalizadores de vanadio soportados en ZrO_2 y SiO_2 , con 14%w/w de V_2O_5 (mismo %w/w que en los catalizadores $\text{In}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ y $\text{In}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$).

1. Se fijó una cantidad de 2,67 gramos de soporte y se agregó 1,70 gramos de precursor de vanadio ($\text{VO}(\text{ac})_2$).

2. Se disolvió el precursor de vanadio en 70 ml de etanol y 30 ml de agua. Posteriormente se agregó el soporte.
3. La solución se dejó en agitación por 12 horas, para luego remover el líquido con un rotavapor. Luego, se secó en la estufa a 105°C hasta evaporar el líquido.
4. Finalmente, la muestra se calcinó en la mufla a 500°C por 3 horas con una rampa de 5°C/min.

4.2 Caracterización de catalizadores

4.2.1 XRD

La difracción de rayos X (XRD) es una técnica que entrega información sobre la estructura cristalina, composición química y propiedades físicas del catalizador. Se realizaron pruebas XRD para analizar las fases cristalinas y determinar los tamaños de los cristales. Esta prueba se realizó en el Instituto de Geología Económica Aplicada (GEA) de la Universidad de Concepción con el equipo XD4 ENDEAVOR. Para el cálculo del diámetro medio de los cristales se utiliza la ecuación de Scherrer (Ec.1) que relaciona el tamaño medio de cristales y el ancho de la banda asociada a esta especie en el difractograma.

$$d_{XRD} = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Con,

K : Factor de forma, con un valor de 0,94.

λ : Longitud de onda de radiación, con un valor de 0,154 nm.

β : Ancho del pico, nm.

θ : Posición angular del pico máximo, °.

4.2.2 TPR-H₂

La reducción con temperatura programada (TPR) es una técnica que entrega información sobre la reducibilidad del catalizador. En una gráfica de TPR, el área bajo la curva representa el consumo total del agente reductor utilizado, en este caso H₂, y esto será directamente relacionado con la cantidad de átomos de oxígeno que pierde el In₂O₃ para crear vacancias de oxígeno.

Las pruebas de TPR se realizaron en el equipo ChemBET TPR/TPD (Quantachrome) con aproximadamente 50 mg de muestra calcinada ubicada entre dos lanas de cuarzo en un reactor de cuarzo en forma de U. Primero se pasa una corriente de 30L/min de Ar (Air Liquide

99.999%) con una rampa de calentamiento de 5°C/min hasta 100°C, con el fin de limpiar la superficie. Luego se inicia una reducción con H₂ con un flujo de 30mL/min de una mezcla 10% H₂/Ar (Linde) desde 20°C hasta 500°C con una rampa de calentamiento de 5°C/min, para medir el consumo de H₂ con un TCD (*thermal conductivity detector*).

4.3 Área superficial específica: método BET

Las áreas superficiales fueron determinadas por fisisorción de N₂. La adsorción se midió a una temperatura constante de 77K en función de la presión de N₂ y se describe por la isoterma Brunauer-Emmet-Teller (BET). El experimento se realizó en el equipo Micromeritics Gemini VII 2390 t en el laboratorio Carbocat del departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Concepción. Esta medición permite estimar el área específica, el volumen y el tamaño medio de poro de los materiales.

4.4 Termogravimetría

La termogravimetría consiste en un registro continuo del peso de una muestra cuando es sometida a condiciones controladas de temperatura y atmósfera. Se conoce como análisis termogravimétrico (TGA) y las curvas obtenidas de masa en función de la temperatura y/o el tiempo son denominadas termogramas. Los ensayos fueron realizados en una balanza termogravimétrica NETZSCH STA 409-PC, que incorpora un análisis térmico diferencial (DTA). Para iniciar el experimento, se calienta la muestra durante 30 minutos a 105°C con un flujo de 50 ml/min de H₂, para eliminar el agua. Posteriormente, con el mismo flujo de H₂ se calienta la muestra con una rampa de 5°C/min hasta los 700°C, mientras se registra la masa en función del tiempo y temperatura. Este análisis es comparado con los resultados de TPR-H₂ y permite estimar la cantidad de vacancias de oxígeno en los materiales, así como la temperatura a la cual ocurre esta generación de vacancias, asumiendo que toda la masa perdida corresponde a oxígeno del seno del catalizador consumido.

4.5 Prueba de actividad catalítica

Para las pruebas catalíticas de la hidrogenación de CO₂ hacia metanol se utiliza un reactor de lecho fijo con diámetro interno de 6,3 mm, el cual está acoplado a un horno con un controlador de temperatura OMEGA CN7200, y conectado a una termocupla tipo K ubicada directamente en el lecho. El esquema del proceso se muestra en la Figura 4-1.

Para realizar el ensayo, se utilizó H₂ y CO₂ como gases de entrada al reactor y se determinó la composición de los gases de salida con la ayuda de un cromatógrafo de gases Perkin Elmer

Autosystem XL. Este equipo tiene incorporado una columna empacada Porapak Q conectado a un detector de conductividad térmica (TCD), seguido de un detector de ionización de llama (FID) precedido de un metanador. Estos resultados permiten analizar la estabilidad y desactivación del catalizador, además de calcular distintos parámetros como conversión, selectividad y energías de activación.

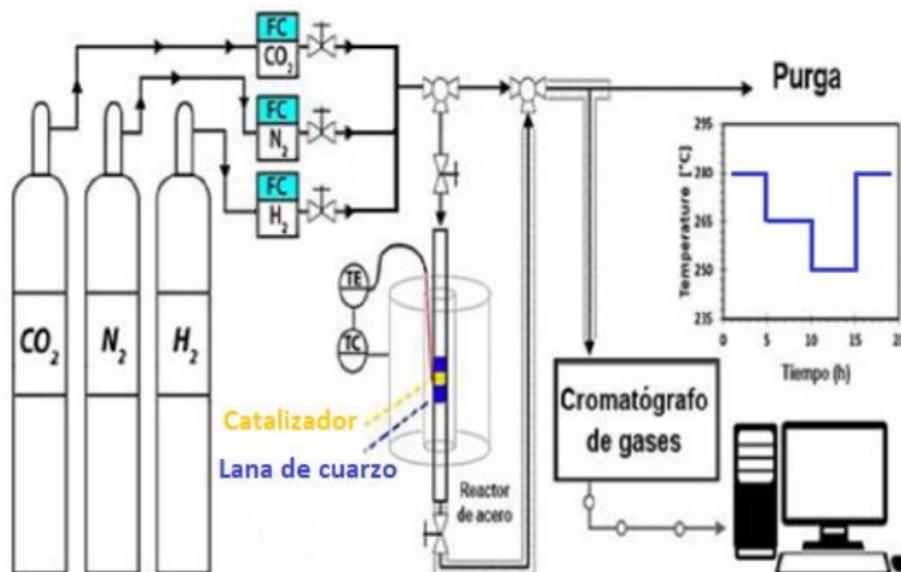


Figura 4-1. Esquema del proceso de hidrogenación de CO₂ hacia metanol.

Para este proceso, el reactor fue cargado con aproximadamente 80 mg de catalizador para asegurar la operación diferencial del reactor (conversiones bajas), con tamaños de partícula entre 106 y 380 μm . El catalizador fue puesto en el centro del reactor entre dos trozos de lana de cuarzo. Luego, se montó el reactor en el horno y se conectó la termocupla. Para comenzar, se realizó una prueba de fugas con un flujo de 30mL/min de H₂ aumentando la presión hasta 7 bar manométrico, en la que, con ayuda del manómetro de presión, burbujas de jabón y la medición de flujos de salida se corroboró la no existencia de fugas.

Se inicia el programa del controlador de temperatura para reducir la muestra a 280°C con una rampa de 5°C/min, para luego realizar las pruebas de actividad. Para esto se programan los flujos de H₂ y CO₂ con sus respectivos controladores de flujo calibrados. Las temperaturas de reacción fueron 280°C, 260°C, 240°C, 220°C y nuevamente 280°C, para analizar la estabilidad y/o posible desactivación del catalizador. El tiempo de reacción establecido para

cada temperatura fue de 4 horas (8 tomas de muestras en el GC), con tal de asegurar el estado estacionario.

Se estudiaron catalizadores con In_2O_3 y V_2O_5 soportados en SiO_2 y ZrO_2 , preparados según el método descrito en la sección 4.1, variando la razón molar de $\frac{nV}{nIn}$ como se indica en la Tabla 4-1.

Tabla 4-1. Catalizadores preparados.

$\frac{nV}{nIn}$	$\frac{mV_2O_5}{m_{cat}}$	$\frac{mIn_2O_3}{m_{cat}}$	Muestras InV	Muestras SiO ₂	Muestras ZrO ₂
0,95	0,92	0,08	InV cop	-	-
0,94	0,91	0,09	InV im	-	-
0	-	0,253	-	InSi	InZr
0,33	0,052	0,239	-	0,33 VInSi	0,33 VInZr
1	0,142	0,217	-	VInSi	VInZr

4.6 Cálculos de actividad

4.6.1 Conversión

La conversión se calcula con la ecuación 2.

$$X_{CO_2} = \frac{y_{CO} + y_{CH_3OH}}{y_{CO_2} (1 + 2y_{CH_3OH})} \quad (2)$$

Con

y_{CO} : fracción molar monóxido de carbono en corriente de producto.

y_{CH_3OH} : fracción molar metanol en corriente de producto.

y_{CO_2} : fracción molar dióxido de carbono en la alimentación.

Para calcular las fracciones molares se considera,

$$y_i = \frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_t} \quad (3)$$

Con

\dot{n} : flujo molar de la especie i o flujo molar total, mol min⁻¹.

4.6.2 Selectividad

La selectividad describe la velocidad relativa de dos o más reacciones competitivas en un catalizador, reflejando qué tan favorecido se ve la formación de un producto. Se define como la razón entre la velocidad de formación del producto deseado y la suma de las velocidades de formación de todos los productos obtenidos. En este caso se estudia la selectividad hacia metanol, considerando que también se produce monóxido de carbono.

$$S = \frac{r_{CH_3OH}}{r_{CH_3OH} + r_{CO}} \quad (4)$$

Con

r_{CH_3OH} : velocidad de formación del metanol, $\mu\text{mol min}^{-1} \text{gcat}^{-1}$.

r_{CO} : velocidad de formación del monóxido de carbono, $\mu\text{mol min}^{-1} \text{gcat}^{-1}$.

4.6.3 STY

El Space Time Yield (STY) se refiere a la cantidad de producto obtenido por cantidad de catalizador por unidad de tiempo, que también puede ser expresado en función del metal o del sitio activo (16).

$$STY_{g \text{ cat}} = \frac{\dot{n}_{CH_3OH} PM_{CH_3OH}}{m_{cat \text{ o In}}} \quad (5)$$

Con

PM_{CH_3OH} : peso molecular del metanol, $32,04 \text{ g mol}^{-1}$.

\dot{n}_{CH_3OH} : flujo de metanol, mol h^{-1} .

$m_{cat \text{ o In}}$: masa de catalizador o metal activo, g.

4.6.4 Energía de activación aparente

Arrhenius propuso su ecuación en 1889, en la que relaciona la velocidad y la temperatura para una reacción química con un solo paso elemental (17). Sin embargo, como la reacción no puede ser descrita por un solo paso elemental, se emplea el término de energía de activación aparente. Este valor se estima gráficamente, mediante la linealización de la ecuación de Arrhenius, graficando la velocidad de reacción en escala logarítmica en función del inverso de la temperatura.

$$\ln r = -\frac{E_{ap}}{R T} + \ln A \quad (6)$$

Con

E_{ap} : Energía de activación aparente, $J mol^{-1}$.

A : Factor pre exponencial.

T : Temperatura, K.

R : Constante de los gases, $8,314 J mol^{-1} K^{-1}$.

Así, estimando el valor de la pendiente de la linealización y multiplicando por la constante de los gases, se obtiene el valor de la energía aparente.

4.6.5 TOF

La turnover frequency (TOF) es la velocidad de reacción expresada por sitio activo expuesto, que en este estudio se asume que son las vacancias de oxígeno (O_v) y se calcula con la siguiente ecuación.

$$TOF = \frac{r_{obs}M}{x O_v} \quad (7)$$

Con,

r_{obs} : la velocidad de formación de metanol, $\mu mmol min^{-1} g_{cat}^{-1}$.

M : masa molar del metanol, $g mol^{-1}$.

x : fracción de indio en el catalizador.

Para cuantificar las vacancias de oxígeno (sitios activos) O_v , se considera el área normalizada de la primera pérdida de masa observada en la prueba termogravimetría (TGA), que corresponde a la reducción del In_2O_3 .

4.7 Régimen cinético

4.7.1 Cercanía al equilibrio

La cercanía al equilibrio η es un parámetro que permite conocer que tan cerca de alcanzar el valor de equilibrio se encuentra el avance de la reacción y se calcula con la siguiente expresión.

$$\eta = \frac{1}{K_{eq}} \prod_i \hat{f}_i^{v_j} \quad (8)$$

Con

K_{eq} : constante de equilibrio.

\hat{f}_i : fugacidad, atm.

v_j : coeficiente estequiométrico de la reacción.

Para el caso de la síntesis de metanol se considera que el sistema se comporta como un gas ideal, por lo tanto, las fugacidades son iguales a las presiones parciales.

$$\eta = \frac{Q}{K_{eq}} \quad (9)$$

Donde Q es el cociente de reacción que cuantifica la cantidad relativa de productos y reactivos presentes en una reacción en cualquier momento. Para los estudios cinéticos se busca que el parámetro η tenga el menor valor posible, lo que representa una baja influencia de la reacción inversa en la velocidad neta medida en el laboratorio ($r_n = r_d - r_i$).

4.7.2 Criterio de Weisz-Prater

El criterio de Weisz-Prater compara la velocidad de reacción con la transferencia de masa en los poros de los sitios activos, para determinar si la difusión interna es una limitante para la reacción (16). Si el criterio de Weisz-Prater es menor o igual a 0,3, todas las reacciones con un orden de 2 o menor tienen limitaciones despreciables de transferencia de masa, en cambio, si el valor es superior a 6, existen limitaciones de difusión en los poros.

$$N_{W-P} = \frac{r R_p^2}{C_s D_{eff}} \leq 0,3 \quad (10)$$

Con

r : velocidad de reacción, mol cm⁻³ s⁻¹.

C_s : concentración en la superficie, mol cm⁻³.

R_p : radio de la partícula, cm.

D_{eff} : difusividad efectiva, cm² s⁻¹.

4.7.3 Criterio de Mears

El criterio de Mears utiliza la velocidad de reacción observada para evaluar si la limitación de transporte por transferencia de masa desde el seno de la fase gaseosa hasta la superficie del catalizador puede despreciarse. Si MR es menor a 0,15 los efectos externos de transferencia de masa pueden ser despreciados y no existe gradiente de concentración entre el seno de la fase gaseosa y la superficie externa del catalizador.

$$MR = \frac{r \rho_b R_p n}{k_m C_{Ab}} < 0,15 \quad (11)$$

Con

n : orden de la reacción.

k_m : coeficiente de transferencia de masa, $m\ s^{-1}$.

C_{Ab} : concentración volumétrica del reactivo, $mol\ m^{-3}$.

ρ_b : densidad del catalizador, $g\ cm^{-3}$.

Mears también propuso que la temperatura del seno del fluido es similar a la temperatura de la superficie externa del catalizador si:

$$\left| \frac{-\Delta H_{rx} r \rho_b R_p E_a}{h_t T_b^2 R} \right| < 0,15 \quad (12)$$

Con

ΔH_{rx} : entalpía de reacción, $kJ\ mol^{-1}$.

E_a : energía de activación, $kJ\ mol^{-1}$

h_t : coeficiente de transferencia de calor entre el gas y la partícula, $kJ\ m^{-2}\ s^{-1}\ K^{-1}$.

T_b : temperatura del seno del fluido, K.

5. Resultados y discusión

5.1 Caracterización de catalizadores

Las fases cristalinas de los catalizadores fueron identificadas con difracción de rayos X (XRD), los difractogramas se muestran en la Figura 5-1 y corresponden a las muestras calcinadas. Haciendo uso del programa HighScore Plus se identificaron las diferentes fases cristalinas para cada óxido (Anexo 9.7). En este caso, InP representa el difractograma para In_2O_3 puro que cristaliza a su estructura cúbica denominada c- In_2O_3 , Zr representa el difractograma para ZrO_2 que cristaliza a su estructura monoclinica denominada m- ZrO_2 y V representa el difractograma para V_2O_5 que cristaliza a su estructura ortorrómbica denominada o- V_2O_5 . En las posiciones $2\theta = 30,5^\circ$ se presenta el plano (222) de c- In_2O_3 , en la posición $2\theta = 28,2^\circ$ se presenta m- ZrO_2 , en la posición $2\theta = 20,3^\circ$ se presenta o- V_2O_5 y el lomo en $2\theta = 20^\circ$ corresponde a SiO_2 amorfa, como se muestra en la Figura 5-1.

En la Figura 5-1 se muestran los patrones correspondientes a los catalizadores soportados en SiO_2 y ZrO_2 , destacando que el plano (222) de c- In_2O_3 se hace menos visible al aumentar la razón V/In. Por otra parte, la fase o- V_2O_5 no es visible en ninguno de los catalizadores, esto asociado a la dispersión.

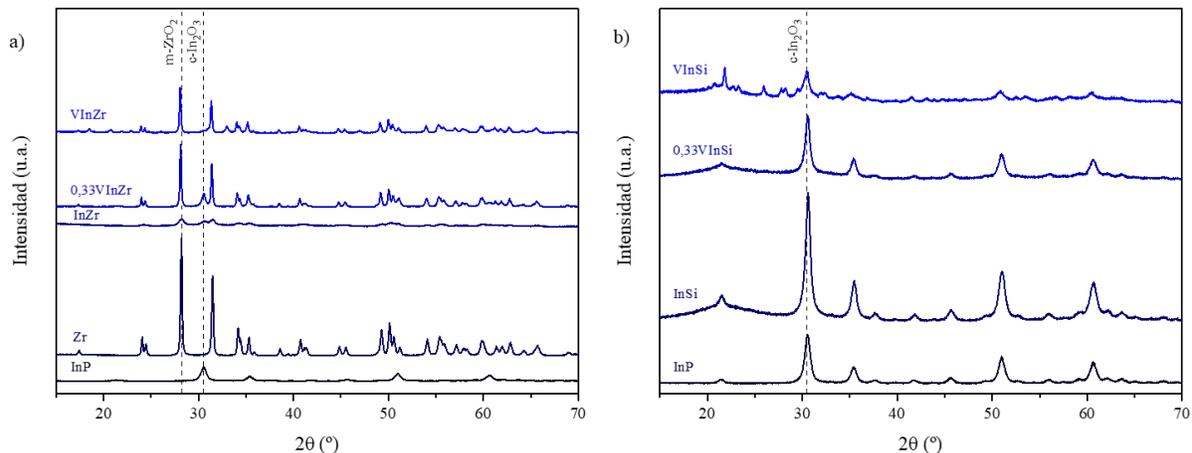


Figura 5-1. Patrones XRD para los catalizadores estudiados a) catalizadores soportados en ZrO_2 b) catalizadores soportados en SiO_2 .

Para determinar el tamaño del cristal $c-In_2O_3$, se escogió el pico ubicado en $2\theta = 30,5^\circ$, los resultados se muestran en la Tabla 5-1. Para el catalizador VInZr no fue posible calcular el tamaño de cristal de In_2O_3 ya que no se puede observar la fase $c-In_2O_3$. Para ambos soportes (SiO_2 y ZrO_2) el aumento de la razón V/In genera un aumento en el tamaño del cristal de $c-In_2O_3$, propiedad que puede afectar la actividad del catalizador. También se observa que los catalizadores soportados en ZrO_2 presentan mayor tamaño de cristal de $c-In_2O_3$ que los soportados en SiO_2 esto relacionado con una mayor dispersión. Esta mayor dispersión de In_2O_3 sobre SiO_2 se atribuye a la mayor área que presenta este soporte de aproximadamente $235\text{ m}^2/\text{g}$, en comparación a la superficie de los óxidos de zirconio utilizados como soporte en este estudio (Tabla 5-1). Adicionalmente, en la Tabla 5-1 se presenta el área superficial y el volumen de poro para los catalizadores medido por adsorción de N_2 a 77 K. Se puede observar que el área de los catalizadores 0,33VInZr y VInZr es menor a $11\text{ m}^2/\text{g}$, y notablemente inferior al área de InZr, esto porque el área del soporte ZrO_2 (a) es mucho mayor que para ZrO_2 (b), presentando así ambos soportes diferentes propiedades superficiales. Para el caso de los catalizadores soportados en SiO_2 se puede observar que al agregar indio y vanadio disminuye el área superficial del catalizador, en comparación con la del soporte, y con el aumento de la razón V/In esta disminución es aún mayor.

Tabla 5-1. Tamaño de cristal para los catalizadores obtenidos de XRD.

Catalizador	d_p In ₂ O ₃ (nm)	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)
InP	13,0	68	0,23
Zr ^a	-	61	0,27
Zr ^b	-	4	0,02
InZr	18,0	40	0,11
0,33VInZr	20,8	9	0,05
VInZr	-	11	0,05
Si	-	235	-
InSi	14,4	-	-
0,33VInSi	17,2	150	0,26
VInSi	18,3	139	0,58

*^a: ZrO₂ utilizada para sintetizar InZr. ^b:ZrO₂ utilizada para sintetizar 0,33VInZr y VInZr.

Durante la hidrogenación del CO₂ para obtener metanol, el In₂O₃ puede ser fácilmente reducido a In₂O_{3-x}, generando una gran número de vacancias de oxígeno en la superficie (11). Aun así, no se ha reportado a qué estado de oxidación cambia In₂O₃, por lo que se realizan estudios de TPR-H₂ y TGA para cuantificar la reducción de este óxido, ya sea como H₂ consumido u oxígeno perdido, respectivamente.

En la Figura 5-2, se muestran los resultados de TPR-H₂. En todas las gráficas se considera que el primer pico ($T < 450^{\circ}\text{C}$) representa la reducción del In₂O₃ en superficie a In₂O_{3-x}, mientras que el segundo pico ($T > 450^{\circ}\text{C}$) corresponde a la reducción de V₂O₅ a V₂O₃ (18). Esta consideración se sustenta con el hecho de que para las condiciones estudiadas no se ha reportado la reducción de SiO₂ ni de ZrO₂. Además, la reducción de partículas pequeñas de In₂O₃ se produce a los 200°C en InZr, mientras que la reducción de las partículas de V₂O₅ en el catalizador VZr se produce a los 420°C aproximadamente (ver Anexo 9.4). Si se compara la temperatura de máxima reducción del catalizador de InSi con InZr, este último presenta una menor temperatura de reducción, mostrando que existe una menor interacción entre la fase activa y el soporte. Al agregar vanadio esta tendencia se repite, ya que existe una interacción más débil entre V₂O₅ y ZrO₂, esto por la menor electronegatividad que tiene Zr

en comparación con Si. Esta diferencia de electronegatividad genera una interacción distinta entre V_2O_5 y el soporte, ya que una menor electronegatividad del catión en el soporte resulta en una mayor densidad electrónica, condición que facilita la reducción de los catalizadores (19). Por otra parte, al aumentar la relación V/In sobre ambos soportes, el primer pico (atribuido a reducción de In_2O_3) se desplaza hacia mayores temperaturas, es decir, existe un aumento de la temperatura de reducción del catalizador.

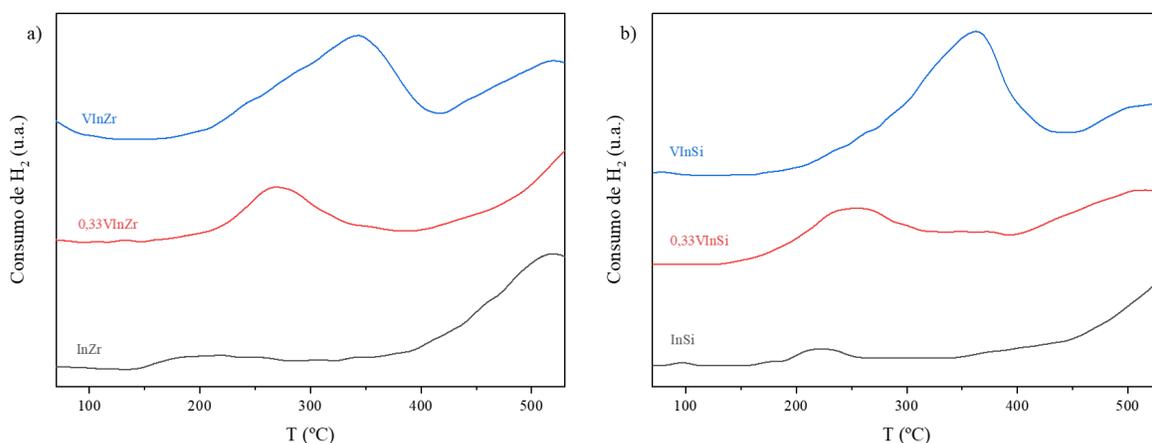


Figura 5-2. TPR-H₂ a) catalizadores soportados en ZrO₂ b) catalizadores soportados en SiO₂. Condiciones: 30mL/min de 10% H₂/Ar, 5°C/min.

En la Tabla 5-2 se muestra el consumo de H₂ calculado para el primer pico. Se observa que a temperaturas menores a 450°C, a medida que aumenta la razón V/In aumenta el consumo de H₂, lo que sugiere que la presencia de vanadio favorece la reducción del In_2O_3 . Si se compara el consumo de H₂ de los catalizadores con la misma composición, pero diferente soporte, se observa que los catalizadores soportados en ZrO₂ tienen un mayor consumo de H₂, en comparación con los catalizadores soportados en SiO₂, relacionado con las vacancias de oxígeno generadas en la superficie de In_2O_3 . Además, si se realiza la deconvolución de este primer pico, separando la curva en dos picos, especialmente para los catalizadores con mayor razón V/In (VInZr y VInSi), se observa que a $T > 300^\circ C$ VInZr tiene una mayor área que VInSi.

De la relación entre los mmol de H₂ consumidos y los mmol de In_2O_3 presente en el catalizador, se deduce que el indio no se redujo completamente, ya que para completar la reducción el valor debiese ser cercano a 3. Estudios previos (3) demostraron que el indio metálico, es decir, completamente reducido no es activo para la síntesis de metanol a partir de CO₂, por lo tanto, una reducción parcial es favorable.

Tabla 5-2. Resultados obtenidos de los TPR-H₂ para el primer pico.

Catalizador	Temperatura máxima de reducción (°C)	$\frac{\text{mmol H}_2}{\text{g}_{\text{cat}}}$	$\frac{\text{mmol H}_2}{\text{mmol In}_2\text{O}_3}$
InSi	218	0,082	0,089
0,33VInSi	251	0,555	0,643
VInSi	357	1,378	1,765
InZr	200	0,151	0,166
0,33VInZr	263	0,612	0,710
VInZr	340	1,334	1,709

La Figura 5-3 representan los resultados de las pruebas de termogravimetría para los catalizadores InZr, InSi, VZr y VSi, los dos últimos contienen la misma cantidad de V₂O₅ que los catalizadores VInZr y VInSi. Sobre ambos soportes se puede observar que la reducción del V₂O₅ se presenta entre los 400 y los 500°C, mientras que la reducción del In₂O₃ es significativamente afectada por la naturaleza del soporte; así, la reducción del In₂O₃ ocurre a menores temperaturas ($T < 450^\circ\text{C}$) que la reducción de V₂O₅ sobre ZrO₂, sin embargo, sobre SiO₂ la segunda pérdida de masa de In₂O₃ corresponde con la reducción de V₂O₅ ($350^\circ\text{C} < T < 500^\circ\text{C}$). También se observa que la reducción de V₂O₅ sobre ZrO₂ es mucho mayor que sobre SiO₂, siendo el área bajo la curva de VZr el doble de VSi, lo que indica que la naturaleza del soporte sí tiene un efecto significativo en la reducibilidad del indio y el vanadio. Por su parte, para la reducción de In₂O₃, en ausencia de vanadio (Figura 5-3), se observa que la magnitud de la pérdida de masa es mayor sobre ZrO₂ que sobre SiO₂ (Tabla 5-2), aunque en el mismo rango de temperaturas.

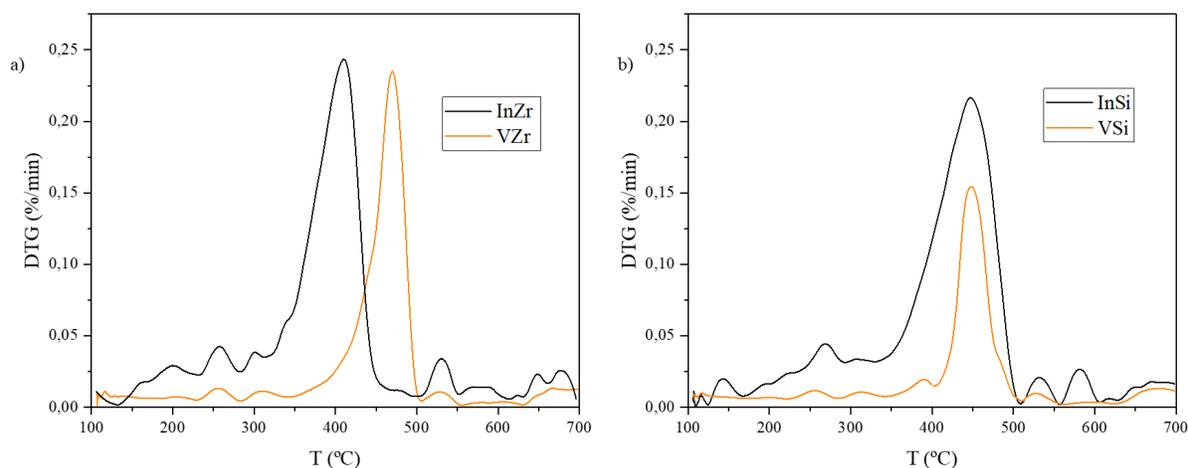


Figura 5-3. TGA a) catalizadores InZr y VZr b) catalizadores InSi y VSi. Condiciones: 50mL/min de H₂, 5°C/min.

En la Figura 5-4 se tienen los resultados de la prueba de termogravimetría para los catalizadores soportados en ZrO₂ y SiO₂ con y sin carga de vanadio. Para el caso de los catalizadores soportados en ZrO₂, se evidencia que el catalizador sin carga de vanadio tiene dos pérdidas de masa importantes, la primera empieza a los 100°C y termina aproximadamente a los 310°C y la segunda comienza a 320°C y termina a los 460°C. Además, la primera pérdida de masa es de 0,81% y la segunda es de un 3,30% con un máximo a los 258°C y 410°C, respectivamente. Los catalizadores con carga de vanadio soportados en ZrO₂ siguen la misma tendencia, es decir, tienen dos pérdidas de masa, pero al aumentar la razón V/In la primera pérdida de masa es mucho mayor, siendo para 0,33VInZr de 1,32% y VInZr de 3,42%. Para el caso de los catalizadores soportados en SiO₂, se puede observar que el catalizador sin vanadio tiene dos pérdidas de masa importantes, la primera empieza a los 109°C y termina a los 333°C aproximadamente y la segunda empieza a los 336°C y termina a los 510°C aproximadamente. Además, la primera pérdida de masa es de un 0,81% y la segunda de un 3,86%, con una pérdida de masa máxima a los 267°C y 446°C, respectivamente. Estos catalizadores con soporte SiO₂ también siguen la tendencia observada sobre ZrO₂, es decir, tienen dos pérdidas de masa, con la primera pérdida de masa aumentando a medida que incrementa la razón V/In, siendo para 0,33VInSi de 2,09% y VInSi de 2,17%.

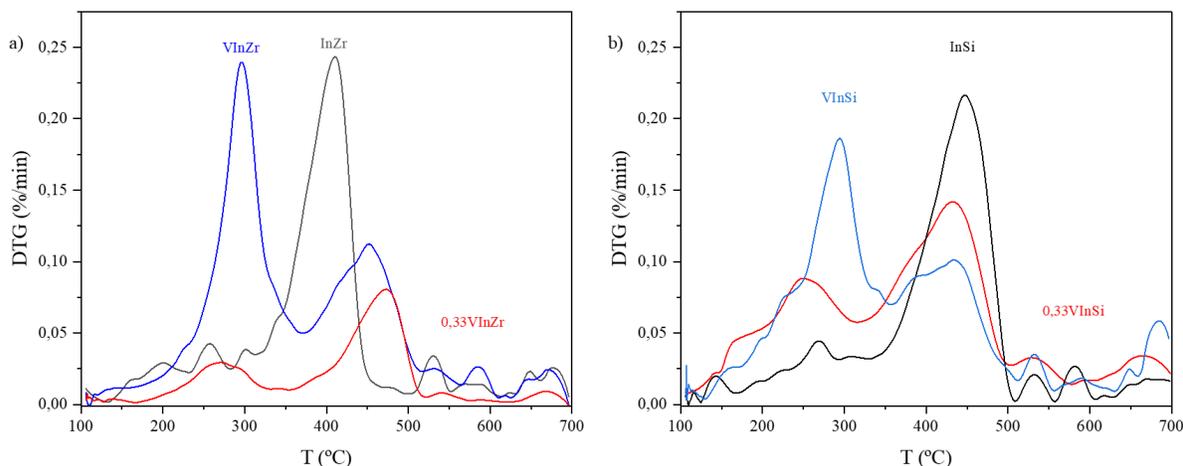


Figura 5-4. TGA. a) catalizadores soportados en ZrO₂ b) catalizadores soportados en SiO₂. Condiciones: 50mL/min de H₂, 5°C/min.

Para analizar el efecto de la cantidad de vanadio en la reducibilidad del In₂O₃, se considera como referencia el catalizador InSi, ya que SiO₂ es inerte e irreducible, por lo tanto, se asegura que solo se está reduciendo el In₂O₃. Al agregar vanadio se puede observar que se adelanta a menores temperaturas la reducción del In₂O₃, ya que se presenta una primera pérdida de masa mayor a la de InSi. Esto se atribuye a que las partículas de In₂O₃ que tienen una mayor interacción con V₂O₅ se reducen fácilmente (5). Las áreas normalizadas confirman esta idea ya que a medida que aumenta la razón V/In aumenta la cantidad de In₂O₃ que se reduce. Para el caso de los catalizadores soportados en ZrO₂ también se observa un aumento del pico a T < 400°C cuando aumenta la razón V/In, siendo este efecto mucho mayor, esto por el efecto de ZrO₂ en la reductibilidad del In₂O₃, como bien lo muestra la Figura 5-4.

Con lo que respecta al efecto del soporte, si se comparan las pérdidas de masa para los catalizadores InSi e InZr se puede notar que estas son casi iguales, debido a que SiO₂ es inerte y ZrO₂ se reduce a temperaturas sobre los 600°C. Por lo tanto, se puede afirmar que hasta los 500°C solo se está reduciendo In₂O₃ y V₂O₅, siendo la primera pérdida de masa atribuida a la reducción del In₂O₃ y la segunda correspondiente con la reducción del V₂O₅ para los catalizadores soportados en ZrO₂ (Figura 5-3).

En la Tabla 5-3, se presentan los resultados cuantitativos obtenidos de las pruebas termogravimétricas. La razón mmol O_v/g_{cat} fue calculada para el primer pico y para temperaturas entre los 106°C y los 500°C (suma de ambos picos). Además, en los

catalizadores soportados sin carga de vanadio, ya sea InSi o InZr, solo se está reduciendo el In₂O₃, por lo tanto, se divide el área bajo la curva DTG vs tiempo de la primera pérdida de masa de los catalizadores con contenido de vanadio, por el área total obtenida para InSi o InZr, de aquí se obtiene el área normalizada para el primer pico y para la suma de ambos picos. De los resultados obtenidos, se observa que en el rango de temperaturas estudiadas no solo se está reduciendo el In₂O₃, sino que también el V₂O₅, lo cual se corrobora con las curvas obtenidas en la Figura 5-3. El parecido del consumo de oxígeno sobre masa de catalizador de VInZr y VInSi se debe a que tienen la misma cantidad de In₂O₃ y V₂O₅. Por otra parte, la diferencia entre el consumo de oxígeno sobre masa de catalizador de 0,33VInZr y 0,33VInSi se relaciona con la síntesis del primer catalizador mencionado, ya que puede que contenga menos In₂O₃ que la muestra 0,33VInSi. Además, con los resultados de ICP se comprueba que 0,33VInSi contiene la misma cantidad de indio que el catalizador InZr (ver Anexo 9.8).

Tabla 5-3. Resultados obtenidos TGA.

Catalizador	$\frac{\text{mmol O}_v^a}{g_{\text{cat}}}$	Área normalizada ^a	$\frac{\text{mmol O}_v^b}{g_{\text{cat}}}$	Área normalizada ^b
InZr	0,512	0,29	2,587	1,00
0,33VInZr	0,827	0,12	2,828	0,45
VInZr	2,144	0,74	3,430	1,31
InSi	0,510	0,30	2,923	1,00
0,33VInSi	1,307	0,45	3,341	1,10
VInSi	2,113	0,63	3,472	1,06

*^a: mmol O_v/g_{cat} y área normalizada para primer pico. ^b: mmol O_v/g_{cat} y área normalizada para ambos picos.

En resumen, los resultados de ensayos termogravimétricos y los TPR-H₂ coinciden en demostrar que los catalizadores estudiados presentan dos picos de pérdidas de masa (TGA) o consumo de H₂ (TPR-H₂) atribuido a la reducción de In y V. Los catalizadores sin carga de vanadio tienen un primer pico mucho menor que el segundo, pero con la incorporación del vanadio se observa un aumento de la razón entre el primero y el segundo pico, que se hace aun mayor para los catalizadores con mayor razón V/In. Esto sugiere que al aumentar la razón V/In se favorece la reducción del indio. Se puede apreciar que la temperatura de inicio de reducción de las pruebas de TPR-H₂ y el análisis de termogravimetría presentan alta

coincidencia cualitativa y cuantitativa, y que en ambos casos se puede deducir que el primer pico está asociado a la reducción del In_2O_3 . Tomando en cuenta las similitudes de los resultados obtenidos por ambos ensayos se puede afirmar que ambas pruebas arrojan resultados concordantes, demostrando el efecto de la presencia de vanadio (a través de la razón V/In) y de la naturaleza del soporte (comparando ZrO_2 vs SiO_2) sobre la reducibilidad del In_2O_3 y la consecuente generación de vacancias de oxígeno sobre esta fase.

5.2 Actividad

5.2.1 Estabilidad y desactivación

En términos de estabilidad, la mayoría de los catalizadores logra alcanzar el estado estacionario tras 3 horas de operación continua. Aun así, los catalizadores que presentan vanadio tienen una menor estabilidad en comparación con InSi e InZr , destacando que al aumentar la razón V/In aumenta la estabilidad; de hecho, al evaluar la desactivación del catalizador tras 20 horas de operación continua, se tiene que a menor razón V/In mayor es la desactivación del catalizador (Figura 5-5). Por su parte, los catalizadores soportados sobre ZrO_2 resultaron ligeramente más estables que sobre SiO_2 , siendo la desactivación sobre $0,33\text{VInZr}$ de 9% y sobre $0,33\text{VInSi}$ de 16%.

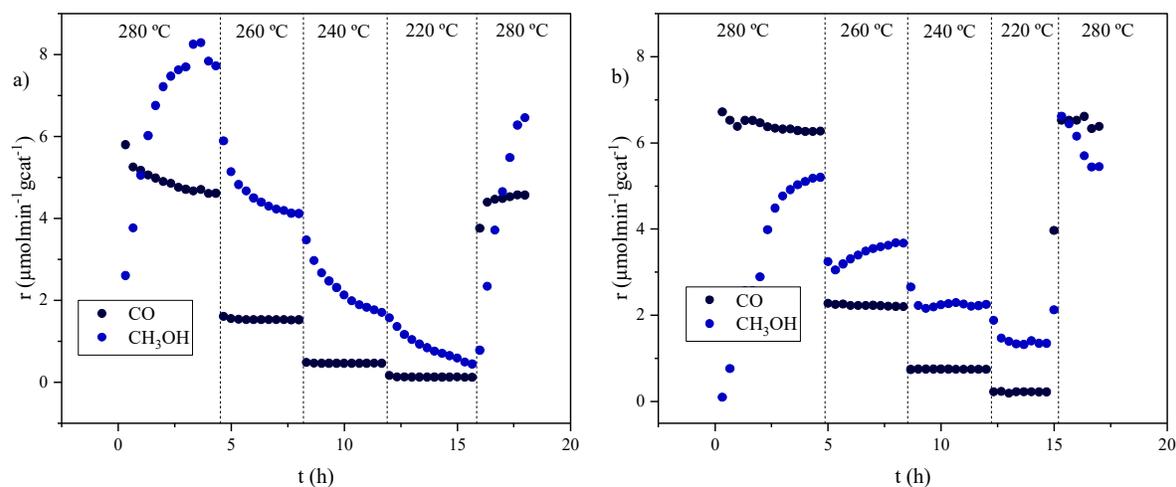


Figura 5-5. Velocidad de reacción en función del tiempo para a) $0,33\text{VInSi}$ b) VInSi . Condiciones de reacción: $\text{P}=8$ bar, $\text{H}_2/\text{CO}_2=4$ y $\text{T}=220$ °C, 240 °C, 260 °C y 280 °C.

La velocidad de formación de metanol y monóxido de carbono por gramo de indio se muestra en los gráficos tipo Arrhenius, Figura 5-6. Además, se observó que los catalizadores $\text{In}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$, ya sea preparado por coprecipitación o impregnación e $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ no

presentaron actividad para formar metanol en las condiciones estudiadas. La ausencia de actividad para el catalizador $\text{In}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$, se atribuye a la baja cantidad de fase de In_2O_3 obtenida en el material, como consecuencia de la gran diferencia entre los pH requeridos para la precipitación de ambos óxidos (ver Anexo 9.1, sección 9.1.2), y la no actividad para el catalizador $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ es materia de investigación. Todas las pruebas de actividad muestran que la velocidad de formación de metanol aumenta al incrementar la temperatura. Sobre ambos soportes (SiO_2 y ZrO_2) los catalizadores son más activos (velocidad expresada por gramo de catalizador) a medida que la razón V/In aumenta. Sin embargo, algo diferente ocurre con la selectividad a metanol, ya que a menor razón V/In se observa una velocidad de formación de metanol a 280°C mayor que la velocidad de formación de monóxido de carbono, en cambio los catalizadores con mayor razón V/In presentan una mayor velocidad de formación de monóxido de carbono a 280°C en comparación con la velocidad de formación del metanol.

Es importante indicar que el catalizador InZr resultó significativamente más activo que el resto, debido a que el óxido de zirconio utilizado como soporte en ese caso presenta una superficie específica de $61 \text{ m}^2/\text{g}$, lo que resulta mucho mayor que el área de ZrO_2 utilizada para la síntesis de $0,33\text{VInZr}$ y VInZr ($< 10 \text{ m}^2/\text{g}$). Por esta razón, se ha recomendado preparar nuevamente estos dos últimos catalizadores sobre la ZrO_2 de alta área, para poder establecer una comparación adecuada y justa. Sin embargo, esto no impidió evaluar los efectos de la razón V/In y de la naturaleza del soporte en este estudio.

Los resultados de cercanía al equilibrio son los suficientemente bajos, siendo los máximos valores para CH_3OH y CO 0,14 y 0,017, respectivamente, lo que permite asegurar que las velocidades medidas (netas) corresponden a las velocidades directas. Todos los resultados obtenidos se muestran en el Anexo 9.11, por otra parte, no se presentan limitaciones de transporte interno (Anexo 9.12), ni limitaciones de transporte externo (Anexo 9.13).

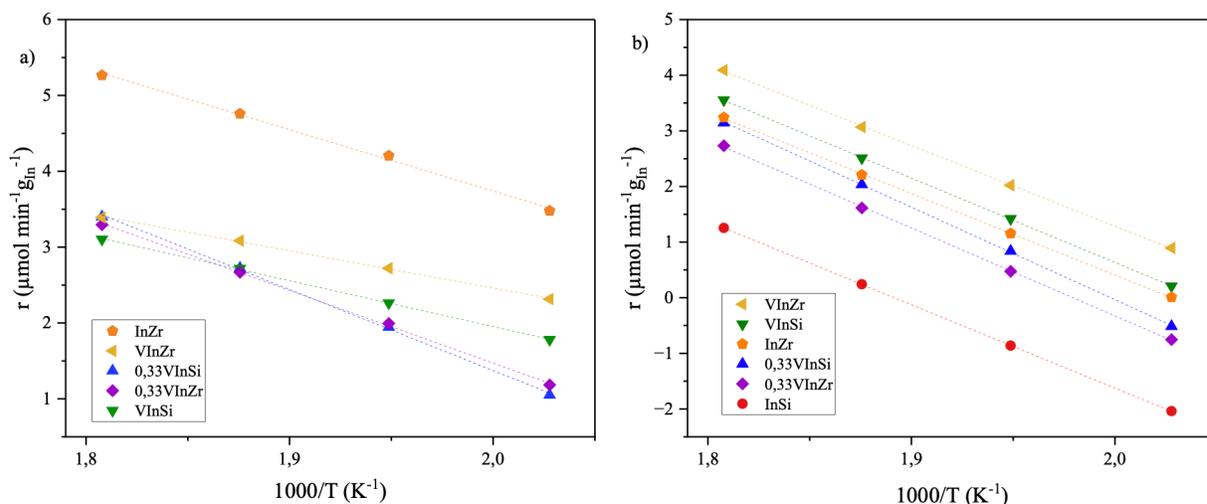


Figura 5-6. Arrhenius plot (a) CH₃OH (b) CO. Condiciones de reacción: P=8 bar, H₂/CO₂=4 y T=220 °C, 240°C, 260°C y 280°C.

5.2.2 Energía de activación

A partir de la Figura 5-6 se calcularon las energías de activación aparente (Tabla 5-4), tanto para metanol como para monóxido de carbono, mostrando un buen ajuste lineal de los datos experimentales con la ecuación de Arrhenius. Las menores energías de activación aparente para metanol se obtienen para los catalizadores VInSi y VInZr, es decir, una mayor razón V/In disminuye la energía de activación aparente para formar metanol. En el caso de la energía de activación aparente del monóxido de carbono, la carga de vanadio o el cambio de soporte no afecta significativamente al valor obtenido, es decir, la barrera energética para la formación de CO resultó mucho mayor que la de formación de metanol, pero prácticamente invariante para todos los catalizadores evaluados. Estos resultados indican que existen dos tipos de sitios activos, uno para la formación de metanol y otro para la formación de monóxido de carbono, y que para este último la naturaleza de los sitios donde se forma y su mecanismo no varían con la razón V/In o el soporte. Por otra parte, si se evalúa el efecto del soporte en el valor de la energía de activación aparente, se observa que los catalizadores soportados en ZrO₂ tienen una menor energía de activación que los soportados en SiO₂, para similares razones V/In.

Como se muestra en la Figura 5-6 los catalizadores con carga de vanadio, VInZr tiene la velocidad de formación de metanol más alta para todo el rango de temperaturas, seguido por VInSi. Esta misma tendencia se repite para la velocidad de formación de CO. Para el caso de

los catalizadores con una menor razón V/In, independiente del soporte, las velocidades de formación de metanol son similares, presentando una mayor diferencia para la velocidad de formación de CO. Por otra parte, InSi presenta una baja velocidad de formación para CO y no presenta actividad para metanol, siendo este catalizador poco activo. Por lo tanto, un aumento en la razón V/In mejora la actividad para los catalizadores soportados en SiO₂. Para el caso de los catalizadores soportados en ZrO₂ si se compara 0,33VInZr y VInZr se tiene que el aumento de la razón V/In también mejora la actividad.

La diferencia de energía de activación aparente entre la formación de CO y de metanol, ΔE_{ap} , es un parámetro importante a considerar en el proyecto de investigación donde se enmarca este estudio, ya que menores valores de ΔE_{ap} permitirán mantener altas selectividades a metanol por encima de los 350°C, que es el rango de temperaturas donde opera la transformación del metanol en olefinas ligeras sobre sitios ácidos. Al comparar las ΔE_{ap} , se nota que los menores valores de ΔE_{ap} se presentan para los catalizadores con menor razón V/In, lo que justifica la mayor selectividad a metanol con el aumento de la temperatura (Figura 5-7).

Tabla 5-4. Energía de activación aparente de metanol y monóxido de carbono para cada catalizador.

Catalizador	E_{ap} CH ₃ OH (kJ/mol)	E_{ap} CO (kJ/mol)	ΔE_{ap} (kJ/mol)
InSi	-	125	-
0,33VInSi	89	138	49
InVSi	50	126	76
InZr	67	122	55
0,33VInZr	80	132	52
InVZr	41	121	80

Estos resultados son consistentes con estudios previos sobre catalizadores similares. Por ejemplo, Frei et al. (11) estudian catalizadores de In₂O₃ puro e In₂O₃/m-ZrO₂ utilizando condiciones de reacción de 5MPa, H₂:CO₂=4 y temperaturas de 493 a 673 K, encontrando que para cada aumento en 25K de temperatura la conversión de CO₂ aumentaba y la selectividad hacia metanol disminuía. Los valores de energía de activación aparente obtenidos fueron de 106 kJ/mol para metanol y de 118 kJ/mol para CO para el catalizador de

In_2O_3 puro y para $\text{In}_2\text{O}_3/\text{m-ZrO}_2$ 89 kJ/mol para metanol y 112 kJ/mol para CO. En cambio, estudios realizados por Chen et al. (7) para catalizadores de In_2O_3 puro e $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ utilizando condiciones de reacción de 5MPa, $\text{H}_2:\text{CO}_2=4$ y temperaturas de 250 a 300°C, obtuvieron valores de energía de activación aparente para el catalizador de In_2O_3 puro de 56,8 kJ/mol para metanol y 92,1 kJ/mol para CO. Para el catalizador $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ se obtuvieron energías de activación aparente promedios de 81,8 kJ/mol para metanol y de 131 kJ/mol para CO. Llegando también ambos estudios a la conclusión de que metanol y CO son generados a partir de sitios activos diferentes.

5.2.3 Conversión y selectividad

La conversión de CO_2 hacia los productos aumenta con el incremento de la temperatura de operación, pero la selectividad disminuye con el aumento de la temperatura, esto por el favorecimiento de la reacción RWGS, debido a su carácter endotérmico.

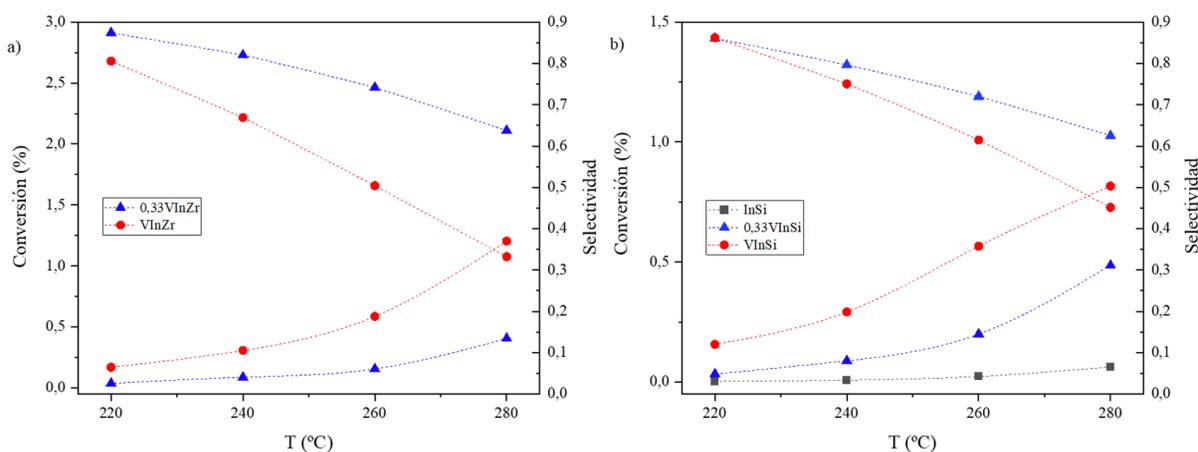


Figura 5-7. Conversión y selectividad a) catalizadores soportados en ZrO_2 b) catalizadores soportados en SiO_2 . Condiciones de reacción: $P=8$ bar, $\text{H}_2/\text{CO}_2=4$.

Para los catalizadores soportados en SiO_2 , a medida que aumenta la razón V/In aumenta la conversión. Para el caso de la selectividad, a medida que aumenta la razón V/In disminuye la selectividad, mostrando además que el catalizador InSi no presenta actividad para metanol. Para los catalizadores soportados en ZrO_2 , se tiene el mismo comportamiento descrito anteriormente. Los catalizadores soportados en ZrO_2 a 280°C alcanzan conversiones del 0,40% para 0,33VInZr y 1,20% para VInZr. En cambio, los catalizadores soportados en SiO_2 a 280°C presentan conversiones del 0,063% para InSi, 0,49% para 0,33VInSi y 1,13% para VInSi, mostrando una relación directamente proporcional con aumento de la razón V/In. Por

lo tanto, la interacción entre In_2O_3 y ZrO_2 en presencia de V_2O_5 , es un factor determinante para la mejora del rendimiento, ya que para los catalizadores con la misma razón V/In soportados en SiO_2 se obtienen rendimientos menores. Se debe agregar que, los catalizadores soportados en ZrO_2 alcanzan selectividades del 64% para 0,33VInZr y 33% para VInZr y los soportados en SiO_2 alcanzan selectividades del 63% para 0,33VInSi y 45% para VInSi. Por lo tanto, un aumento de la razón V/In no mejora la selectividad. Aun así, para el caso de los catalizadores soportados en SiO_2 , el agregar vanadio hay una mejora en la calidad de los sitios activos por lo que se presenta actividad para metanol.

Para analizar el efecto del soporte se calcula el STY a 280°C , Figura 5-8. Aquí se puede observar que el catalizador 0,33VInSi tiene un STY mayor que 0,33VInZr, y VInZr tiene un STY ligeramente mayor que VInSi. Según los datos de caracterización descritos anteriormente, la diferencia se debe a la mayor superficie expuesta por fase activa. Esto se corrobora con el tamaño de cristal de In_2O_3 obtenido para los catalizadores, ya que mientras mayor el tamaño del cristal menor es el STY. Por otra parte, si se considera la primera pérdida de masa obtenida de las pruebas de termogravimetría como oxígenos eliminados se tiene que 0,33VInSi genera una mayor cantidad de sitios activos que 0,33VInZr, y en el caso de VInSi y VInZr, este último tiene una mayor pérdida de masa es decir un mayor número de sitios activos. Cabe destacar que esta tendencia se repite para el resto de las temperaturas estudiadas y que la diferencia de los STY obtenidos no es tan significativa entre los catalizadores. Considerando que para una mayor razón V/In se prefiere el soporte ZrO_2 y que para una menor razón V/In se prefiere el soporte SiO_2 no se puede llegar a una clara conclusión de qué soporte beneficia de mejor manera la actividad. Aun así, al considerar que las energías de activación aparente para metanol son menores para los catalizadores soportados en ZrO_2 , y además que los resultados de TPR- H_2 y TGA suponen que este soporte genera una mayor cantidad de vacancias de oxígeno, se esperaría que las interacciones entre In_2O_3 , V_2O_5 y ZrO_2 favorezcan de mejor manera la actividad para metanol.

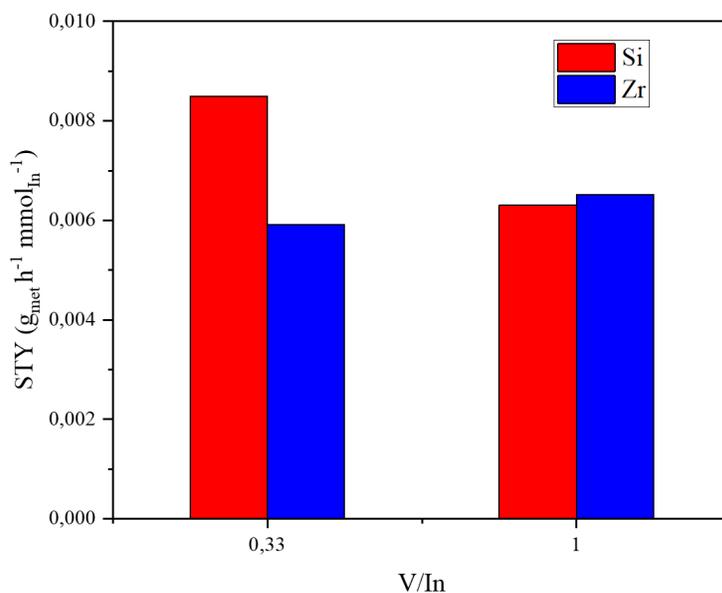


Figura 5-8. STY por mmol de indio para catalizadores con diferente razón de vanadio. Ecuación utilizada para calcular STY, $STY_{g\ cat} = \frac{\dot{n}_{CH_3OH} PM_{CH_3OH}}{n_{In}}$. Condiciones de reacción: P=8 bar, H₂/CO₂=4, T=280°C.

En la Figura 5-9, se presenta la TOF en función de la temperatura de reacción. Para cuantificar los sitios activos se consideran las áreas normalizadas de la primera pérdida de masa observada en el análisis de termogravimetría, que suponen ser las vacancias de oxígeno generadas en la superficie del In₂O₃, calculadas a partir de los ensayos TGA y reportadas en la Tabla 5-3. En la gráfica se esperaría observar que todos los catalizadores presenten la misma velocidad de reacción por sitio activo expuesto a cada temperatura, si es que todos los catalizadores tuviesen el mismo tipo de sitio activo para formar metanol, sin embargo, el catalizador 0,33VInZr se escapa significativamente de esta tendencia, junto el 0,33VInSi a las mayores temperaturas evaluadas.

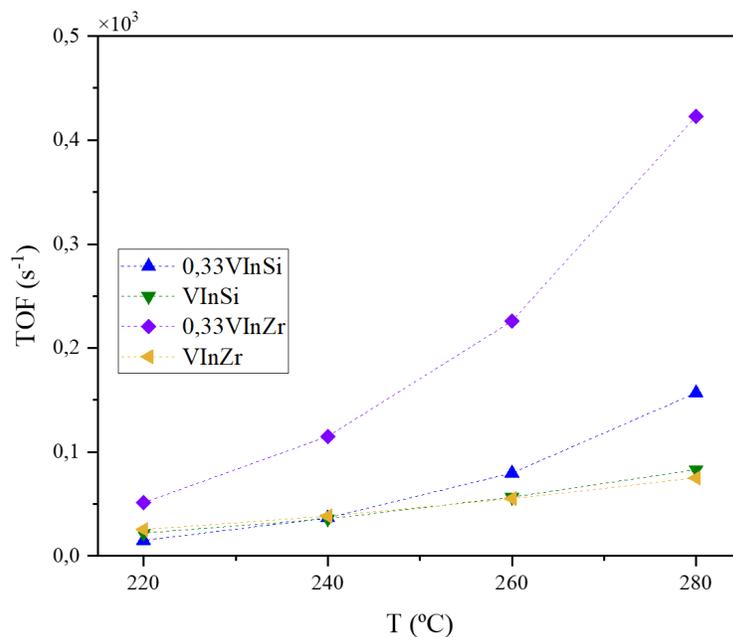


Figura 5-9. TOF en función de la temperatura para los catalizadores estudiados. Condiciones de reacción:
P=8 bar, H₂/CO₂=4.

La gráfica presentada se considera como una primera aproximación para representar la TOF. Esto se debe a que, para calcular las vacancias de oxígeno, se toma en cuenta el área de la primera pérdida de masa a temperaturas que están fuera del rango de las condiciones de reacción, es decir, temperaturas superiores a los 106°C y por debajo de los 350°C aproximadamente. Esto implica que se está cuantificando un mayor número de sitios que no participan en la reacción. Además, no se tiene certeza sobre cuáles son las vacancias de oxígeno o los sitios activos que se están ocupando para la transformación de CO₂ en metanol. Por ende, es necesario llevar a cabo más investigaciones para lograr cuantificar estos sitios de mejor manera y así hacer un mejor cálculo de la TOF.

6. Conclusiones

El análisis de los patrones XRD mostró la formación de fases cristalinas cúbicas de In_2O_3 , monoclinica de ZrO_2 y ortorrómbica de V_2O_5 , con diámetros de cristales de óxido de indio entre los 18 y los 21 nm, siendo el cristal de óxido de indio mayor en los catalizadores soportados en ZrO_2 , en comparación con los soportados en SiO_2 . Por otra parte, el área superficial de InZr ($40 \text{ m}^2/\text{g}$) es notablemente mayor que el área superficial de $0,33\text{VInZr}$ y VInZr (9 y $11 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivamente), por lo tanto, los resultados de actividad no son comparables por la gran diferencia en las propiedades superficiales.

Análisis TPR- H_2 y termogravimétrico muestran que el primer pico de reducción corresponde a la reducción del In_2O_3 . Al analizar el efecto del soporte (SiO_2 vs ZrO_2), los catalizadores soportados en ZrO_2 tienen un mayor consumo de H_2 o pérdida de masa asociado a la reducción de In_2O_3 que los soportados en SiO_2 . Al analizar el efecto del vanadio se tiene que su presencia favorece la reducción del In_2O_3 y con el aumento de la razón V/In , la disminución en la temperatura de reducción es aún mayor. Además, ambos ensayos demuestran que se generan vacancias de oxígeno en In_2O_3 en las condiciones de reacción estudiadas.

Al comparar las actividades, el catalizador InV preparado por coprecipitación e impregnación no presentan actividad para metanol, lo que se atribuye a la baja cantidad de fase de In_2O_3 obtenida en el material, como consecuencia de la gran diferencia entre los pH requeridos para la precipitación de ambos óxidos. El catalizador InSi no mostró actividad para formar metanol, razones que son materia de investigación. Para los catalizadores soportados en SiO_2 y ZrO_2 con contenido de vanadio, una mayor razón V/In , mejora la actividad para formar metanol. Además, una mayor razón V/In genera una disminución en las energías de activación aparente para formar metanol y las diferencias entre las energías de activación aparente para metanol y monóxido de carbono indican que existen dos tipos de sitios activos uno para la formación de metanol y otro para la formación de CO . Aparentemente, la incorporación de V solo afecta a los sitios donde se sintetiza metanol. Para los catalizadores soportados en SiO_2 y ZrO_2 el aumento del contenido de vanadio genera un aumento en la conversión y una disminución de la selectividad hacia metanol.

7. Recomendaciones

Para investigaciones futuras, se sugiere la síntesis de catalizadores 0,33VInZr y VInZr con la misma ZrO_2 utilizada para sintetizar el catalizador InZr para comparar el efecto de V_2O_5 sobre la actividad del catalizador en la producción de metanol. Adicionalmente, se recomienda la preparación de catalizadores con variaciones en la proporción de V_2O_5 , en concentraciones molares menores y mayores a las preparadas para determinar la posible existencia de una concentración óptima de V_2O_5 .

Para una caracterización completa de los catalizadores se recomienda realizar TEM y SEM, para obtener información de la morfología, tamaño y distribución de partículas del catalizador. Además, realizar análisis XRD, post reacción para identificar las fases cristalinas presentes, para así detectar posibles cambios de oxidación de In_2O_3 . Se sugiere también realizar desorción programada de temperatura de CO_2 (TPD- CO_2), para estudiar la adsorción de CO_2 en la superficie de los catalizadores, ya que Jiang et al. (5) indica que existen problemas de adsorción de CO_2 en catalizadores de VO_x/In_2O_3 para la reacción de deshidrogenación oxidativa de propano, específicamente por la adición de vanadio al catalizador.

8. Referencias

1. **Portillo A, Ateka A, Ereña J, Bilbao J, Aguayo AT.** Role of Zr loading into In₂O₃ catalysts for the direct conversion of CO₂/CO mixtures into light olefins. *J Environ Manage* 316, 2022. doi: 10.1016/j.jenvman.2022.115329.
2. **Lu Z, Wang J, Sun K, Xiong S, Zhang Z, Liu C jun.** CO₂ hydrogenation to methanol over Rh/In₂O₃–ZrO₂ catalyst with improved activity. *Green Chemical Engineering* 3: 165–170, 2022. doi: 10.1016/j.gce.2021.12.002.
3. **Martin O, Martín AJ, Mondelli C, Mitchell S, Segawa TF, Hauert R, Drouilly C, Curulla-Ferré D, Pérez-Ramírez J.** Indium oxide as a superior catalyst for methanol synthesis by CO₂ hydrogenation. *Angewandte Chemie - International Edition* 55: 6261–6265, 2016. doi: 10.1002/anie.201600943.
4. **Deo G, Wachs IE.** Reactivity of Supported Vanadium Oxide catalyst: The Partial Oxidation of Methanol. *Journal of catalyst* 146: 323–334, 1994. doi: 10.1006/jcat.1994.1071.
5. **Jiang X, Lis BM, Purdy SC, Paladugu S, Fung V, Quan W, Bao Z, Yang W, He Y, Sumpter BG, Page K, Wachs IE, Wu Z.** CO₂-Assisted Oxidative Dehydrogenation of Propane over VO_x/In₂O₃ Catalysts: Interplay between Redox Property and Acid–Base Interactions. *ACS Catal* 12: 11239–11252, 2022. doi: 10.1021/acscatal.2c02099.
6. **Helali Z, Jedidi A, Syzgantseva OA, Calatayud M, Minot C.** Scaling reducibility of metal ox-ides. 136: 100, 2017. doi: 10.1007/s00214-017-2130-yi.
7. **Chen TY, Cao C, Chen TB, Ding X, Huang H, Shen L, Cao X, Zhu M, Xu J, Gao J, Han YF.** Unraveling Highly Tunable Selectivity in CO₂ Hydrogenation over Bimetallic In-Zr Oxide Catalysts. *ACS Catal* 9: 8785–8797, 2019. doi: 10.1021/acscatal.9b01869.
8. **Wang J, Zhang G, Zhu J, Zhang X, Ding F, Zhang A, Guo X, Song C.** CO₂Hydrogenation to Methanol over In₂O₃-Based Catalysts: From Mechanism to Catalyst Development. *ACS Catal* 11: 1406–1423, 2021. doi: 10.1021/acscatal.0c03665.
9. **Frei MS, Capdevila-Cortada M, García-Muelas R, Mondelli C, López N, Stewart JA, Curulla Ferré D, Pérez-Ramírez J.** Mechanism and microkinetics of methanol synthesis via CO₂ hydrogenation on indium oxide. *J Catal* 361: 313–321, 2018. doi: 10.1016/j.jcat.2018.03.014.
10. **Ye J, Liu C, Mei D, Ge Q.** Active oxygen vacancy site for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation on In₂O₃(110): A DFT study. *ACS Catal* 3: 1296–1306, 2013. doi: 10.1021/cs400132a.
11. **Frei MS, Mondelli C, Cesarini A, Krumeich F, Hauert R, Stewart JA, Curulla Ferré D, Pérez-Ramírez J.** Role of Zirconia in Indium Oxide-Catalyzed CO₂ Hydrogenation to Methanol. *ACS Catal* 10: 1133–1145, 2020. doi: 10.1021/acscatal.9b03305.

12. **Guzmán J, Saucedo I, Navarro R, Revilla J, Guibal E.** Vanadium interactions with chitosan: Influence of polymer protonation and metal speciation. *Langmuir* 18: 1567–1573, 2002. doi: 10.1021/la010802n.
13. **Saeidi S, Najari S, Hessel V, Wilson K, Keil FJ, Concepción P, Suib SL, Rodrigues AE.** Recent advances in CO₂ hydrogenation to value-added products — Current challenges and future directions. *Prog Energy Combust Sci* 85 Elsevier Ltd: 2021.
14. **Cao A, Wang Z, Li H, Nørskov JK.** Relations between Surface Oxygen Vacancies and Activity of Methanol Formation from CO₂Hydrogenation over In₂O₃Surfaces. *ACS Catal* 11: 1780–1786, 2021. doi: 10.1021/acscatal.0c05046.
15. **Blangenois N, Florea M, Grange P, Silvy RP, Chenakin SP, Bastin JM, Kruse N, Barbero BP, Cadús L.** Influence of the co-precipitation pH on the physico-chemical and catalytic properties of vanadium aluminum oxide catalyst. *Appl Catal A Gen* 263: 163–170, 2004. doi: 10.1016/j.apcata.2003.12.008.
16. **Vannice MA.** *Kinetics of Catalytic Reactions*. 2005.
17. **Wijngaarden RJ (Ruud J), Kronberg A, Westerterp KR.** *Industrial catalysis : optimizing catalysts and processes*. Wiley-VCH, 1998.
18. **Bosch H, Kip BJ, Van Ommen JG, Gellings PJ.** *Factors Influencing the Temperature-programmed Reduction Profiles of Vanadium Pentoxide*. 1984.
19. **Xie Y, Luo R, Sun G, Chen S, Zhao ZJ, Mu R, Gong J.** Facilitating the reduction of V-O bonds on VO_x/ZrO₂ catalysts for non-oxidative propane dehydrogenation. *Chem Sci* 11: 3845–3851, 2020. doi: 10.1039/d0sc00690d.
20. **Werner A, Rieger A, Mosch M, Haseneder R, Repke JU.** Nanofiltration of indium and germanium ions in aqueous solutions: Influence of pH and charge on retention and membrane flux. *Sep Purif Technol* 194: 319–328, 2018. doi: 10.1016/j.seppur.2017.11.006.
21. **Haynes WM.** *CRC Handbook of chemistry and physics. 95th edition*: 2014.

9. Anexos

9.1 Catalizadores InV

9.1.1 Preparación de catalizador InV coprecipitado

Para la preparación del catalizador InV coprecipitado se consideraron los diagramas de distribución de especies para el indio en solución acuosa (Figura 9-1) y el vanadio en solución acuosa (Figura 3-2). Con estos diagramas se escogió un pH de 4,5 para garantizar la precipitación de ambas especies. A este pH para el caso de indio se tiene la especie In^{+3} , $\text{In}(\text{OH})_2^+$, $\text{In}(\text{OH})_3^0$ e $\text{In}(\text{OH})^{+2}$ y en el caso del vanadio se tiene la especie $\text{VO}(\text{OH})_3$, $\text{V}_{10}\text{O}_{27}(\text{OH})^{-5}$, $\text{V}_2(\text{OH})_2^-$, $\text{V}_3\text{O}_9^{-3}$, $\text{V}_{10}\text{O}_{26}(\text{OH})_2^{-4}$, y $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{-6}$. Por lo tanto, se espera que la interacción de las especies con cargas opuestas haya provocado la precipitación de ambas especies.

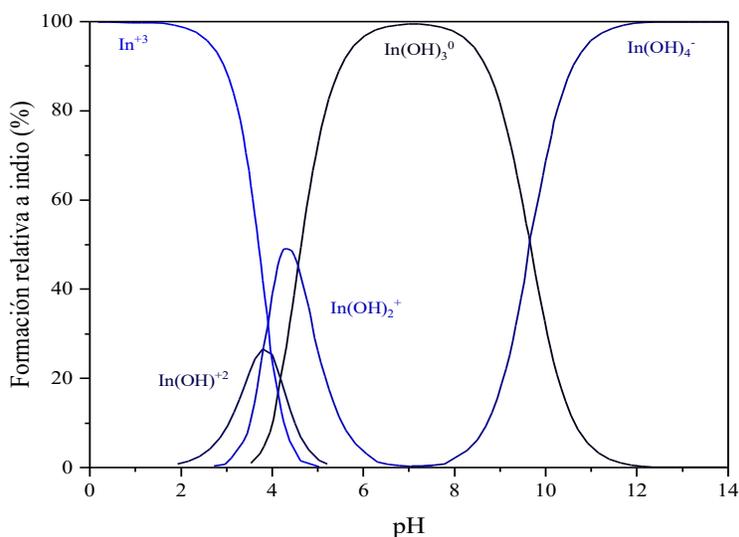


Figura 9-1. Diagrama de distribución de especie indio-oxígeno en función de pH. (Adaptado de (20))

9.1.2 Caracterizaciones

En la Figura 9-2, se muestra el patrón de XRD para ambos catalizadores, que son comparados con el difractograma del In_2O_3 puro en su fase cúbica. En el caso del catalizador preparado por el método de impregnación se observa claramente un peak de alta intensidad en 2θ $30,5^\circ$, lo que indica la presencia de c- In_2O_3 . Este peak no se presenta en el difractograma del catalizador preparado por coprecipitación, por el bajo contenido en masa de indio que presenta. Por otra parte, ambos catalizadores presentan el peak de alta intensidad de o- V_2O_5 en 2θ $20,3^\circ$.

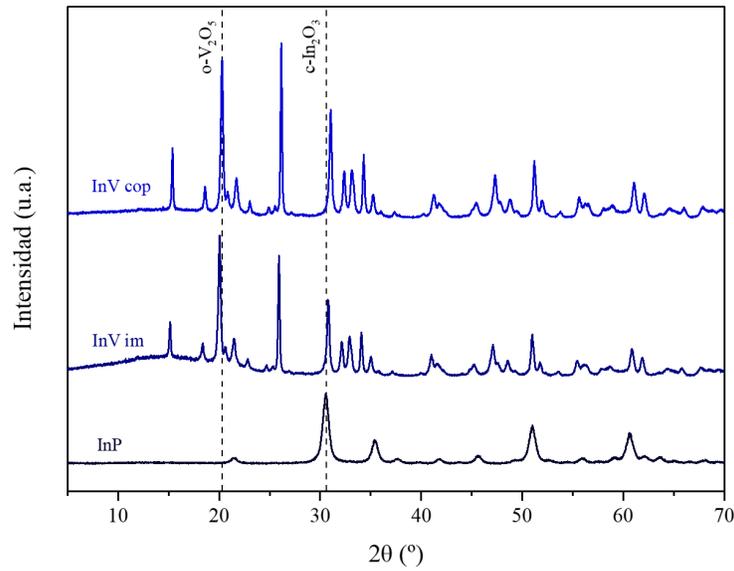


Figura 9-2. Patrones XRD de catalizadores In/V preparados por impregnación y coprecipitación.

En la Figura 9-3, se presenta el TPR-H₂ para ambos catalizadores, ambos peaks son casi idénticos con consumos de H₂ muy similares. Por otra parte, a las condiciones de reacción estudiadas no se presenta reducción de ninguno de los catalizadores, por lo que no se generan vacancias en la superficie del In₂O₃ entre los 220°C y los 280°C.

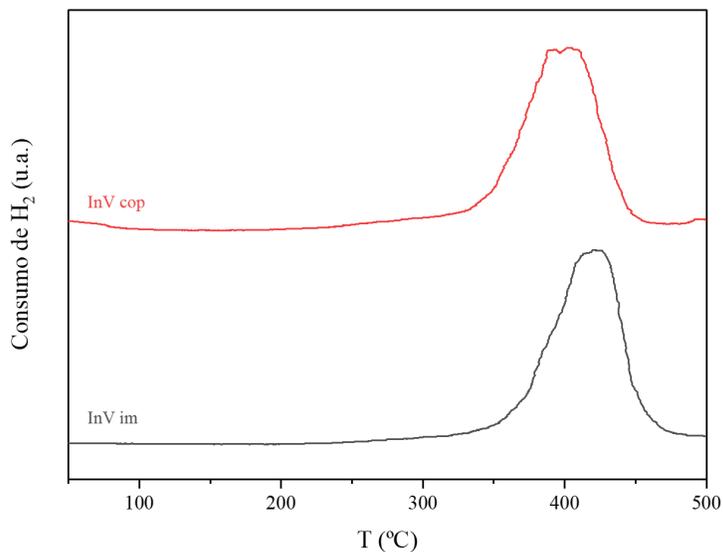


Figura 9-3. TPR H₂ de catalizadores In/V preparados por impregnación y coprecipitación. Condiciones: 30mL/min de 10% H₂/Ar, 5°C/min.

9.1.3 Actividad

Como se mencionó en la sección 5.2.1 los catalizadores InV preparados por coprecipitación e impregnación no muestran actividad para metanol. La Figura 9-4 muestra que ambos catalizadores son activos para CO y además que el catalizador InV preparado por coprecipitación presenta mayores velocidades de reacción para todo el rango de temperaturas en comparación con el catalizador InV preparado por impregnación. En este caso considerando la poca cantidad de precursor de indio que se utilizó en la preparación del catalizador InV coprecipitado, con las caracterizaciones realizadas, no se puede asegurar que presente la fase activa en su composición. En el caso del catalizador preparado por impregnación, la no actividad hacia metanol podría explicarse por la poca cantidad de fase activa en superficie. Además, según los resultados de TPR-H₂ no se presentan vacancias de oxígeno en la superficie del In₂O₃. Por otra parte, no se ha probado un catalizador de V₂O₅ para la reacción estudiada por lo que no se puede garantizar si es que es el In₂O₃ es el responsable de producir CO o el V₂O₅.

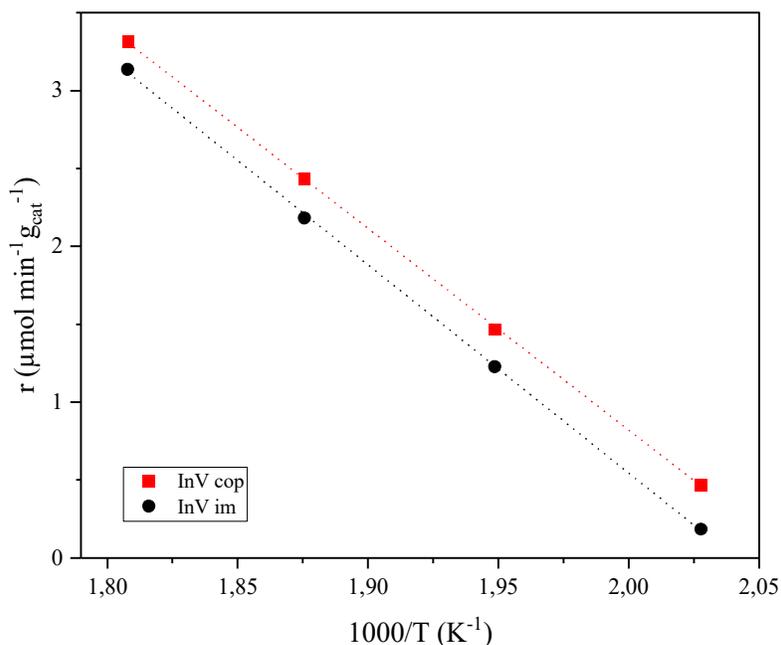


Figura 9-4. Arrhenius plot CO de catalizadores In/V preparados por impregnación y coprecipitación.

Condiciones de reacción: P=8 bar, H₂/CO₂=4 y T=220 °C, 240 °C, 260°C y 280°C.

En la Tabla 9-1, se presentan las energías de activación a aparente para los catalizadores de InV preparados por impregnación y coprecipitación, los valores obtenidos son similares y se acercan a los obtenidos con los otros catalizadores estudiados.

Tabla 9-1. Energías de activación aparente de catalizadores In/V preparados por impregnación y coprecipitación.

Catalizador	E_{ap} CH ₃ OH (kJ/mol)	E_{ap} CO (kJ/mol)
InV coprecipitado	-	111
InV impregnado	-	107

9.2 Estimación del tamaño de cristales

El diámetro de los cristales se determinó con el ensayo de XRD. En este apartado se muestra un ejemplo de cálculo para el catalizador 0,33VInZr con respecto a la faceta (222) del In₂O₃ ubicada en 2θ 30,5° (0,535 rad) y β 0,559° (0,0098 rad). Considerando un valor de K de 0,94, λ de 0,154 nm y reemplazando en la ecuación 1, se obtiene.

$$d_{XRD} = \frac{0,94 \cdot 0,154 \text{ nm}}{0,0098 \cdot \cos\left(\frac{0,535}{2}\right)} = 17,2 \text{ nm}$$

9.3 Áreas TPR-H₂

Tabla 9-2. Áreas y consumo de H₂ para los catalizadores estudiados.

Catalizador	Área pico 1	Consumo de H ₂
InZr	83	0,0076
0,33VInZr	336	0,0306
VInZr	757	0,0688
InSi	42	0,0038
0,33VInSi	307	0,0279
VInSi	756	0,0687

9.4 TPR-H₂ catalizadores V₂O₅ e In₂O₃ soportados

En la Figura 9-5 se muestran los resultados de TPR-H₂, de las curvas se deduce que la cantidad de In₂O₃ que se reduce, o su cambio de estado de oxidación depende de la naturaleza del soporte. Cabe destacar que se ha reportado que CeO₂, ZrO₂ y Al₂O₃ se reducen a diferencia de SiO₂ que es inerte (1).

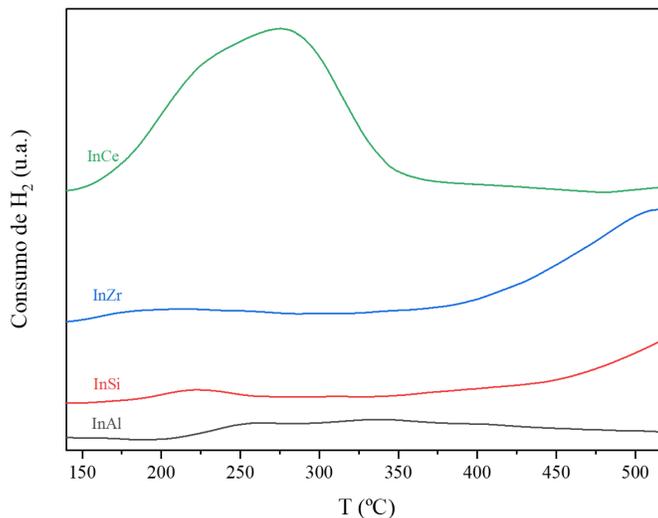


Figura 9-5. TPR H₂ para muestras In₂O₃/CeO₂, In₂O₃/ZrO₂, In₂O₃/SiO₂ e In₂O₃/Al₂O₃ Condiciones: 30mL/min de 10% H₂/Ar, 5°C/min.

Para el caso de los catalizadores con carga de vanadio, se puede observar que se presenta un solo peak de reducción para VAl alrededor de los 510°C y para VZr alrededor de los 440°C. Lo que confirma que para las condiciones de reacción estudiadas, no se reduce el V₂O₅.

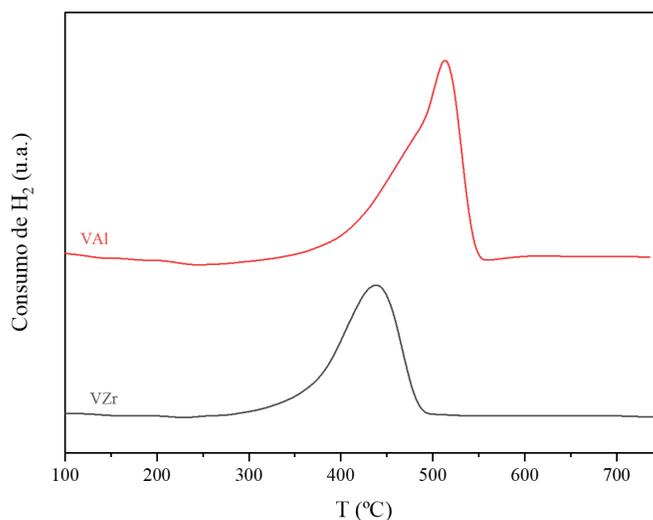


Figura 9-6. TPR-H₂ para muestras de VAl y VZr. Condiciones: 30mL/min de 10% H₂/Ar, 5°C/min.

9.5 Deconvoluciones

Para el cálculo del área de las curvas obtenidas con la prueba de termogravimetría, se realizaron deconvoluciones con el software Origin. En rojo se presenta el primer peak, en verde el segundo peak, y en negro la curva completa. A continuación, se presentan las Figuras obtenidas.

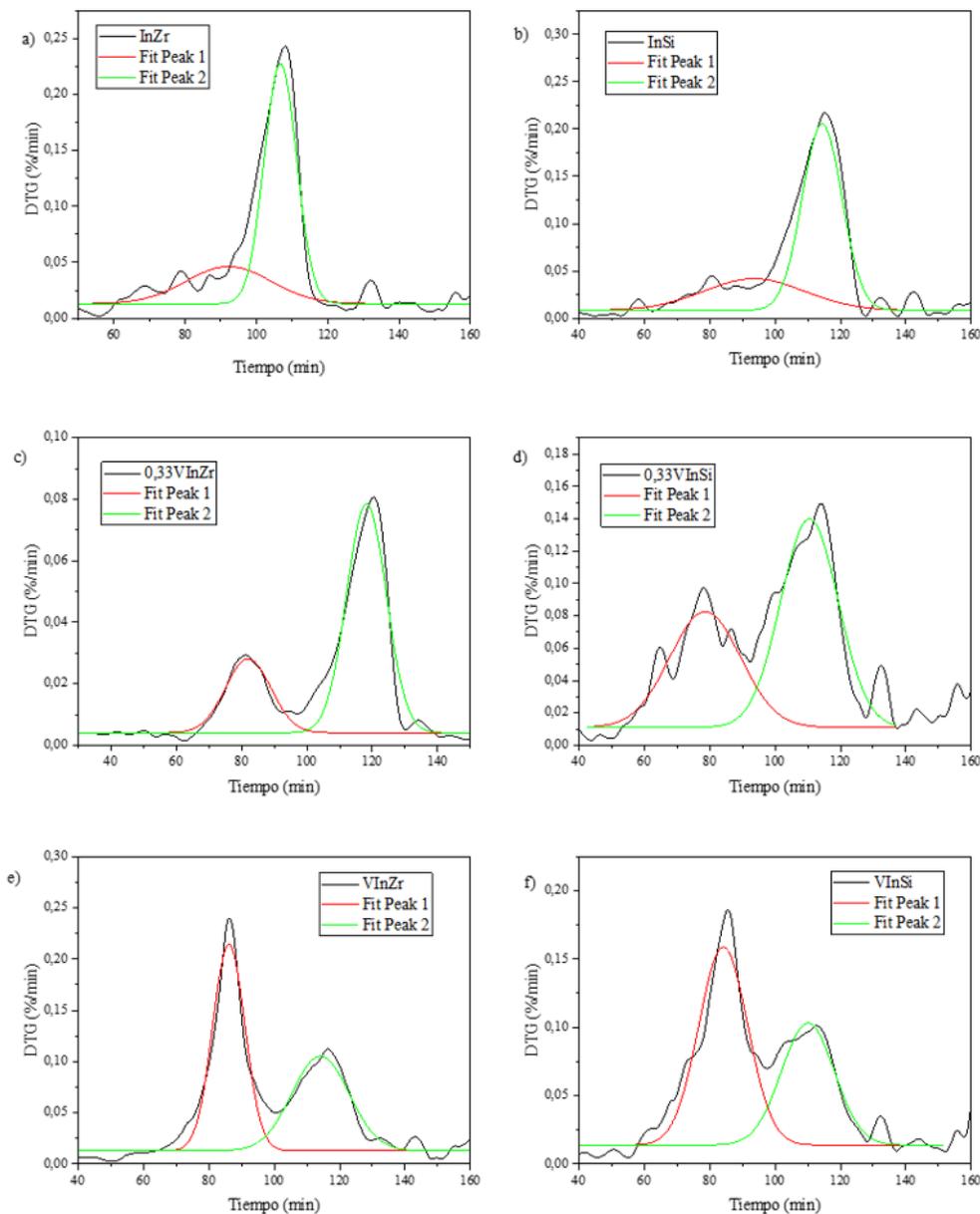


Figura 9-7. Deconvoluciones catalizadores estudiados a)InZr b)InSi c)0,33VInZr d)0,33VInSi e)VInZr f)VInSi.

Tabla 9-3. Área deconvoluciones.

Catalizador	Área pico 1	Área pico 2
InZr	0,99	2,43
0,33VInZr	0,42	1,13
VInZr	2,48	2,01
InSi	1,28	3,00
0,33VInSi	1,92	2,77
VInSi	2,71	1,81

9.6 Descomposición térmica

La descomposición de los sólidos para los catalizadores 0,33VInZr y VInZr fueron observados por TGA, Figura 9-8. Los resultados muestran tres pérdidas de masa importantes, una para cada óxido de metal, indicando que a la temperatura de calcinación (500°C) se formaron los óxidos ZrO₂, In₂O₃ y V₂O₅.

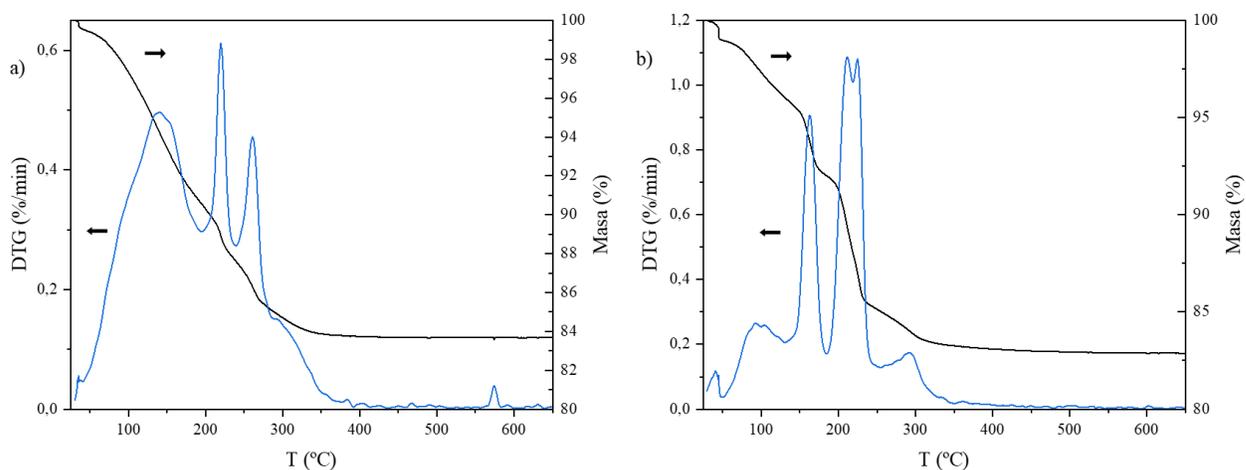


Figura 9-8. DTG y pérdida de masa en función de la temperatura para los catalizadores a) VInZr b) 0,33VInZr. Condiciones: 50mL/min de H₂, 5°C/min.

9.7 Patrones XRD

Para la identificación de las fases cristalinas obtenidas en XRD se utilizaron difractogramas patrón de la base de datos COD. En este caso In_2O_3 se presenta en su fase cúbica del In_2O_3 con un pico de alta intensidad en 2θ $30,5^\circ$, Figura 9-9, ZrO_2 se presenta en su fase monoclinica con un pico de alta intensidad en 2θ $28,2^\circ$, Figura 9-10 y V_2O_5 se presenta en su fase ortorrómbica con un pico de alta intensidad en 2θ $20,3^\circ$, Figura 9-11.

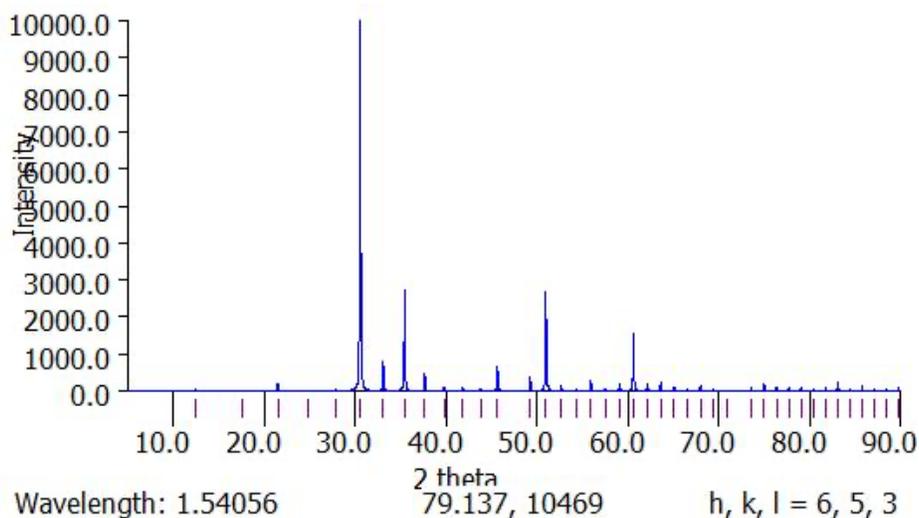


Figura 9-9. Patrón difractograma c- In_2O_3 .

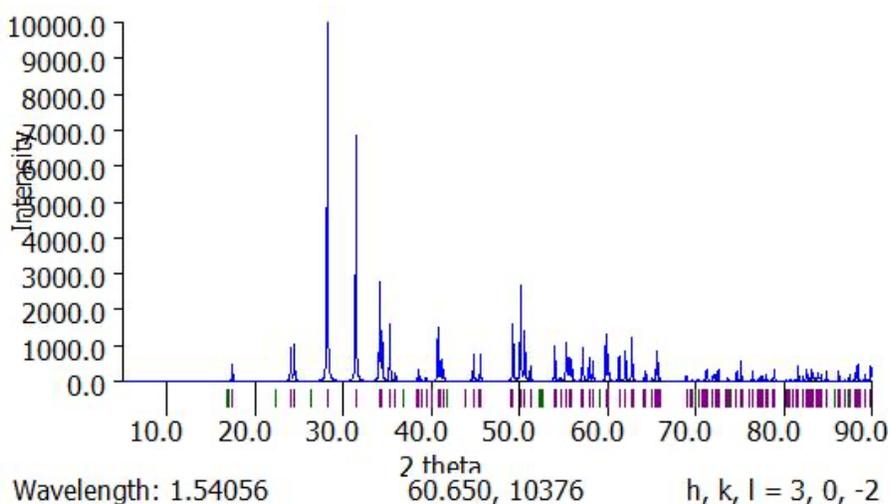


Figura 9-10. Patrón difractograma m- ZrO_2 .

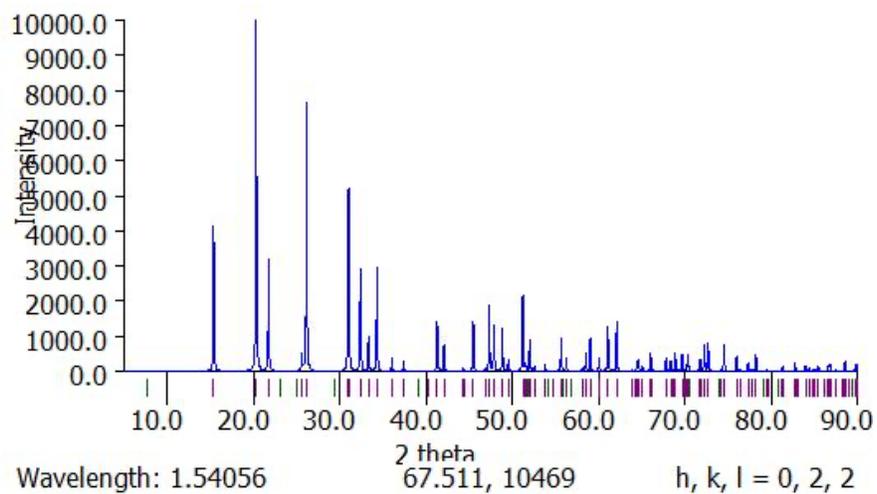


Figura 9-11. Patrón difractograma o-V₂O₅.

9.8 Resultados ICP

Tabla 9-4. Resultados ICP.

Muestra	Parámetro	Resultado (%)
InZr	Indio	26,4
0,33VInSi	Indio	25,3
	Vanadio	4,33

9.9 Actividad

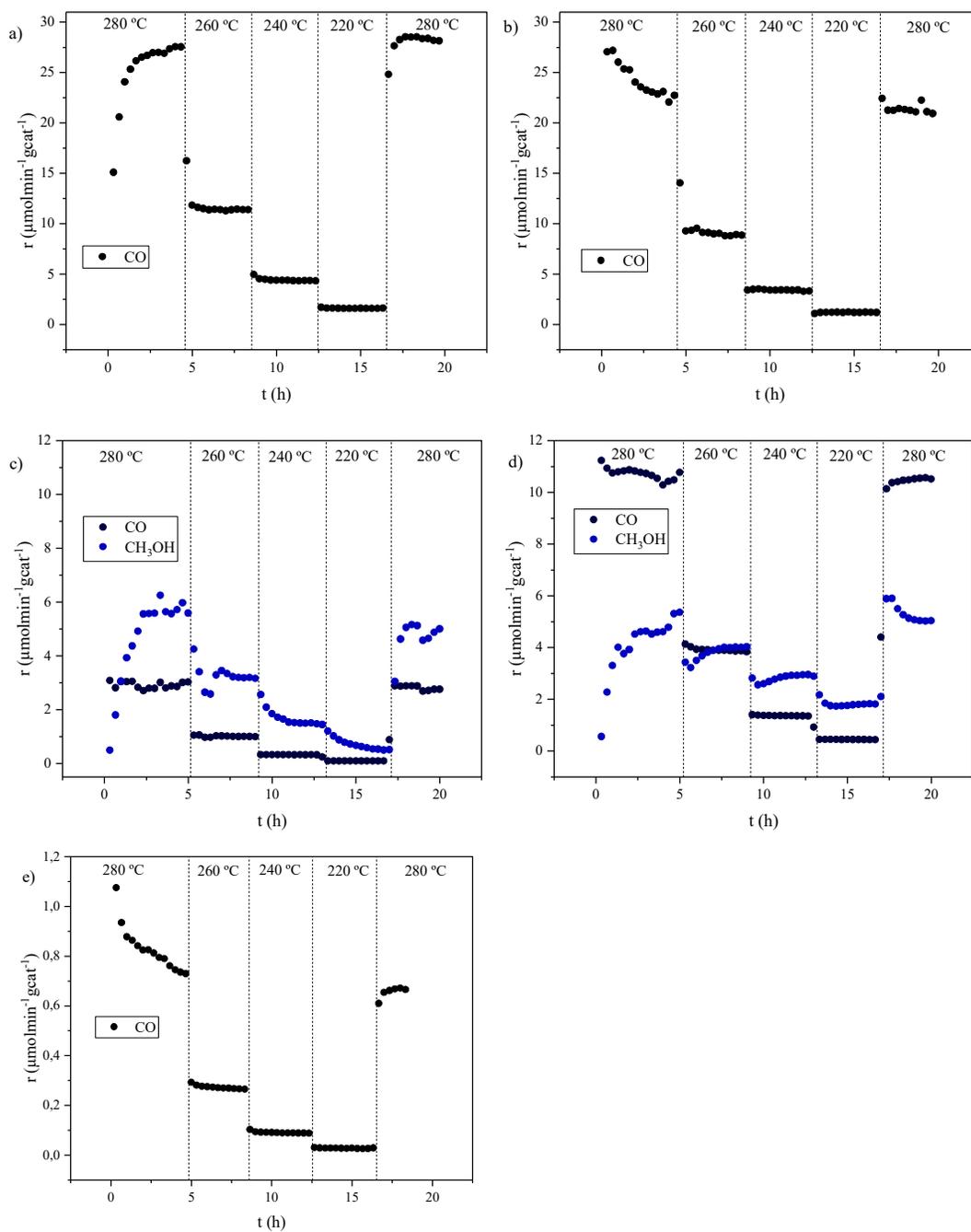


Figura 9-12. Velocidad de reacción en función del tiempo para a) InV impregnado b) InV coprecipitado c) 0,33VInZr d) VInZr, e) InSi. Condiciones de reacción: P=8 bar, H₂/CO₂=4 y T=220 °C, 240 °C, 260°C y 280°C.

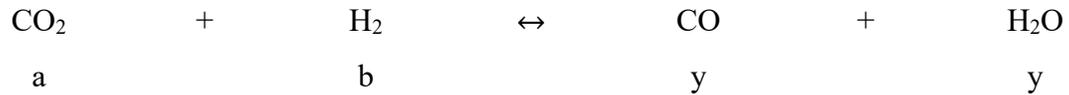
9.10 Cálculo de fracciones molares

Para el cálculo de las fracciones molares se debe considerar la estequiometría de la reacción.

Para la primera reacción se tiene,



Para la segunda reacción se tiene.



Donde a y b se calculan mediante la ley de los gases ideales.

$$\dot{n}_i = \frac{P F_i}{R T} \quad (13)$$

Con

F_i : flujo volumétrico, L min⁻¹.

Considerando los flujos volumétricos de 0,005 L/min para CO₂ y 0,02 L/min para H₂, una temperatura de 25 °C (293,15 K), una presión 1 atm y R igual a 0,082 atm L/ mol K.

$$\dot{n}_{\text{CO}_2} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 0,005 \text{ L/min}}{0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}} \cdot 293,15 \text{ K}} = 2,04 \cdot 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$$

$$\dot{n}_{\text{H}_2} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 0,02 \text{ L/min}}{0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}} \cdot 293,15 \text{ K}} = 8,18 \cdot 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$$

Así las expresiones para determinar cada flujo molar son,

$$\dot{n}_{\text{CO}_2} = a - x - y \quad (14)$$

$$\dot{n}_{\text{H}_2} = b - 3x - y \quad (15)$$

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} = x + y \quad (16)$$

9.11 Cercanía al equilibrio

Las reacciones que dominan en este estudio corresponden a la hidrogenación de CO₂ a metanol y la RWGS. Por lo tanto, el valor de Q para metanol y monóxido de carbono, en relación a las presiones se calcula con la siguiente expresión.

$$Q_{CH_3OH} = \frac{P_{CH_3OH} P_{H_2O}}{P_{CO_2} P_{H_2}^3} \quad (17)$$

$$Q_{CO} = \frac{P_{CO} P_{H_2O}}{P_{CO_2} P_{H_2}} \quad (18)$$

Por lo tanto, reemplazando la ecuación 17 y 18 en 9, respectivamente, se obtiene,

$$\eta_{CH_3OH} = \frac{1}{K_{eq}} \left(\frac{P_{CH_3OH} P_{H_2O}}{P_{CO_2} P_{H_2}^3} \right) \quad (19)$$

$$\eta_{CO} = \frac{1}{K_{eq}} \left(\frac{P_{CH_3OH} P_{H_2O}}{P_{CO_2} P_{H_2}} \right) \quad (20)$$

Considerando que $P_i = y_i P$.

Se tiene que,

$$\eta_{CH_3OH} = \frac{1}{K_{eq} P^2} \left(\frac{y_{CH_3OH} y_{H_2O}}{y_{CO_2} y_{H_2}^3} \right) \quad (21)$$

$$\eta_{CO} = \frac{1}{K_{eq}} \left(\frac{y_{CH_3OH} y_{H_2O}}{y_{CO_2} y_{H_2}} \right) \quad (22)$$

Para el cálculo de las concentraciones en el equilibrio de cada compuesto se considera la Tabla 9-5.

Tabla 9-5. Tabla estequiométrica.

Especie	Entrada	Salida
CO ₂	$\dot{n}_{CO_2,in}$	$\dot{n}_{CO_2,in} - \xi_1 - \xi_2$
H ₂	$\dot{n}_{H_2,in}$	$\dot{n}_{H_2,in} - \xi_1 - \xi_2$
CH ₃ OH	-	ξ_1
CO	-	ξ_2
H ₂ O	-	$\xi_1 + \xi_2$

* ξ_1 : Grado de avance reacción de hidrogenación de CO₂ a metanol y ξ_2 : Grado de avance reacción RWGS.

Las constantes de equilibrio se calcularon con el software Aspen Plus a las diferentes temperaturas y a 8 bar de presión. Para esto se realizó una simulación con el modelo Soave-Redlich-Kwong (RKS) para describir la fase gas y el reactor REQUIL para cuantificar las concentraciones de los productos en el equilibrio. Obteniendo así los valores η_{CH_3OH} y η_{CO} que se muestran en la Tabla 9-6, así se puede justificar el uso de la velocidad de reacción experimental como las velocidad directa de reacción.

Tabla 9-6. Resultados cercanía al equilibrio.

Catalizador	Aproximación al equilibrio	220°C	240°C	260°C	280°C
InV coprecipitado	η_{CH_3OH}	-	-	-	-
	η_{CO}	$9,12 \cdot 10^{-6}$	$5,04 \cdot 10^{-5}$	$2,41 \cdot 10^{-4}$	$1,19 \cdot 10^{-2}$
InV impregnado	η_{CH_3OH}	-	-	-	-
	η_{CO}	$1,64 \cdot 10^{-5}$	$8,31 \cdot 10^{-5}$	$4,05 \cdot 10^{-4}$	$1,72 \cdot 10^{-2}$
InSi	η_{CH_3OH}	-	-	-	-
	η_{CO}	$2,15 \cdot 10^{-8}$	$1,55 \cdot 10^{-7}$	$9,94 \cdot 10^{-7}$	$5,46 \cdot 10^{-5}$
0,33VInSi	η_{CH_3OH}	$1,09 \cdot 10^{-5}$	$1,23 \cdot 10^{-4}$	$1,08 \cdot 10^{-3}$	$7,89 \cdot 10^{-3}$
	η_{CO}	$6,12 \cdot 10^{-7}$	$4,30 \cdot 10^{-6}$	$2,43 \cdot 10^{-6}$	$1,22 \cdot 10^{-3}$
VInSi	η_{CH_3OH}	$2,42 \cdot 10^{-4}$	$1,27 \cdot 10^{-3}$	$6,51 \cdot 10^{-3}$	$3,13 \cdot 10^{-2}$
	η_{CO}	$1,34 \cdot 10^{-5}$	$5,77 \cdot 10^{-5}$	$2,34 \cdot 10^{-4}$	$9,72 \cdot 10^{-3}$
0,33VInZr	η_{CH_3OH}	$1,35 \cdot 10^{-5}$	$1,26 \cdot 10^{-4}$	$9,06 \cdot 10^{-4}$	$6,03 \cdot 10^{-3}$
	η_{CO}	$6,74 \cdot 10^{-7}$	$3,79 \cdot 10^{-6}$	$1,82 \cdot 10^{-5}$	$8,80 \cdot 10^{-4}$
VInZr	η_{CH_3OH}	$2,61 \cdot 10^{-4}$	$1,24 \cdot 10^{-3}$	$5,72 \cdot 10^{-3}$	$2,64 \cdot 10^{-2}$
	η_{CO}	$2,19 \cdot 10^{-5}$	$8,39 \cdot 10^{-5}$	$3,23 \cdot 10^{-4}$	$1,36 \cdot 10^{-2}$
InZr	η_{CH_3OH}	$7,32 \cdot 10^{-4}$	$5,57 \cdot 10^{-3}$	$2,92 \cdot 10^{-2}$	$1,40 \cdot 10^{-1}$
	η_{CO}	$7,88 \cdot 10^{-6}$	$3,59 \cdot 10^{-5}$	$1,31 \cdot 10^{-4}$	$4,70 \cdot 10^{-3}$

9.12 Criterio de Weisz-Prater

El criterio de Weisz-Prater se calcula con la ecuación 10. para esto se requiere le valor de la concentración en la superficie que se puede aproximar a la concentración de CO₂ en el seno del lecho catalítico, es decir,

$$C_s \approx C_o = \frac{P_{CO_2}}{R T} \quad (23)$$

Considerando que se realizó la reacción a 7 bar y que la corriente de alimentación contenía un 20% de CO₂ se tiene una presión parcial de CO₂ de 1,38 atm. Para la temperatura se elige la condición más desfavorable, es decir, la temperatura máxima de operación, 280°C (553,15 K). Reemplazando se obtiene

$$C_s = \frac{1,38 \text{ atm}}{82,06 \frac{\text{atm cm}^{-3}}{\text{mol K}} 553,15 \text{ K}} = 3,04 \cdot 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$$

Para el cálculo de la difusividad se considera que se está trabajando con poros muy pequeños, por lo tanto, la difusividad del poro es dominada por la difusividad de Knudsen.

$$D_e \approx D_{Kn} = \frac{\bar{v} d_p}{3} \quad (24)$$

Con

\bar{v} : la velocidad media del gas, cm s⁻¹.

d_p : diámetro de poro, cm.

La velocidad media se calcula con la siguiente ecuación.

$$\bar{v} = \left(\frac{8 k_b T}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (25)$$

Con

k_b : constante de Boltzman, 1,3806·10⁻¹⁶ erg K⁻¹.

m : masa molar de la especie molecular, g amu⁻¹.

Reemplazando, se obtiene una velocidad media del gas de,

$$\bar{v} = \left(\frac{8 \cdot 1,38 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{K}} 553,15}{\pi (44,01 \text{amu}) 1,66 \cdot 10^{-24} \frac{\text{g}}{\text{amu}}} \right)^{\frac{1}{2}} = 51573 \text{ cm s}^{-1}$$

Considerando un diámetro de poro de 14,9 nm se obtiene,

$$D_{Kn} = \frac{51573 \frac{cm}{s} \cdot 1,49 \cdot 10^{-6} cm}{3} = 2,56 \cdot 10^{-2} cm^2 s^{-1}$$

Por lo tanto, para la velocidad de reacción más alta se obtiene,

$$N_{W-P} = \frac{4,54 \cdot 10^{-7} \frac{mol}{cm^3 s} \cdot (1,90 \cdot 10^{-2} cm)^2}{3,04 \cdot 10^{-5} \frac{mol}{cm^3} \cdot 2,56 \cdot 10^{-2} \frac{cm^2}{s}} = 2,10 \cdot 10^{-3}$$

Siendo este valor menor a 0,3, por lo que no existen limitaciones de transferencia de masa interna en ninguno de los casos de estudio, ya que este cálculo corresponde al caso más desfavorable.

9.13 Criterio de Mears

El criterio de Mears se calcula con la ecuación 12, considerando una entalpia de reacción de $-49,16 kJ/mol$ y la energía de activación más alta de $85,19 kJ/mol$, correspondiente al caso más desfavorable. Para obtener el coeficiente de transferencia de calor se requiere del cálculo del número Nusselt.

$$N_u = 2 + 0,6 Re^{0,5} Pr^{0,33} \quad (26)$$

Con

$$N_u = \frac{h_t d_p}{k_f} \quad (27)$$

$$Re = \frac{\rho u d_p}{\mu} \quad (28)$$

$$Pr = \frac{\mu c_p}{k_f} \quad (29)$$

Con

ρ : densidad de la mezcla, $g cm^{-3}$.

u : velocidad en el lecho catalítico, $cm s^{-1}$.

μ : viscosidad del gas, $uPa s$.

k_f : conductividad térmica del gas, $J s^{-1} m^{-1} K^{-1}$.

c_p : capacidad calorífica, $J mol^{-1} K^{-1}$.

La conductividad térmica, viscosidad y capacidad calorífica se determinaron considerando la composición molar de la mezcla reactivas y datos obtenidos del NIST. Los cálculos se muestran a continuación.

$$k_{f,m} = 0,2 \cdot 0,29 + 0,8 \cdot 0,03 = 0,24 \text{ J/s m K}$$

$$\mu_m = 0,2 \cdot 26,04 + 0,8 \cdot 13,66 = 16,14 \text{ } \mu\text{Pa s}$$

$$c_{p,m} = 0,2 \cdot 46,12 + 0,8 \cdot 46,16 = 32,65 \text{ J/mol K}$$

La densidad de la mezcla se calcula a partir de gases ideales.

$$\rho = \frac{P_T PM_{prom}}{R T} \quad (30)$$

Reemplazando, se obtiene

$$\rho = \frac{7,89 \text{ atm} \cdot 10,42 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}}{0,082 \frac{\text{atm m}^3}{\text{kmol K}} \cdot 553,15 \text{ K}} = 1,81 \text{ kg/m}^3$$

La velocidad del fluido se calcula con la siguiente ecuación.

$$u = \frac{F_{rx}}{A_t \varepsilon} \quad (31)$$

Con

F_{rx} : flujo total de entrada corregido, $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

A_t : área transversal, con un valor de $1,23 \text{ cm}^2$.

ε : porosidad del lecho.

Donde el flujo total de entrada corregido se calcula según,

$$F_{rx} = F_{T_{amb}} \frac{T_{rx}}{T_{amb}} \frac{P_{amb}}{P_{rx}} \quad (32)$$

Con

$F_{T_{amb}}$: flujo de entrada a temperatura ambiente, $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

T_{rx} : temperatura de reacción, K.

P_{rx} : presión de reacción, atm.

Reemplazando, se obtiene

$$F_{rx} = 25 \frac{\text{cm}^3}{\text{min}} \cdot \frac{553,15 \text{ K}}{298,15 \text{ K}} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{7,89 \text{ atm}} \cdot \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} = 0,097 \frac{\text{cm}^3}{\text{s}}$$

Para el cálculo de la porosidad se considera un volumen de poro de $0,11 \text{ cm}^3/\text{g}$ y una densidad de catalizador de $5,68 \text{ g/cm}^3$, obteniendo así una porosidad de 0,60.

Reemplazando en la ecuación 31,

$$u = \frac{0,097 \frac{cm^3}{s}}{1,23 cm^2 \cdot 0,60} \cdot \frac{1 m}{100 cm} = 1,33 \cdot 10^{-3} m/s$$

Por lo tanto, reemplazando en la ecuación 28,

$$R_e = \frac{1,81 \frac{kg}{m^3} \cdot 1,33 \cdot 10^{-3} \frac{m}{s} \cdot 3,80 \cdot 10^{-4} m}{16,14 \mu Pa s \cdot \frac{1 Pa}{10^{-6} \mu Pa}} = 0,056$$

Reemplazando en la ecuación 29,

$$P_r = \frac{16,14 \mu Pa s \cdot \frac{1 Pa}{10^{-6} \mu Pa} \cdot 32,65 \frac{J}{mol K} \cdot 10,42 \frac{kg}{kmol} \cdot \frac{1 kmol}{1000 mol}}{0,24 \frac{J}{s m K}} = 0,21$$

Por lo tanto, el número de Nusselt es,

$$N_u = 2 + 0,6 \cdot 0,056^{0,5} \cdot 0,21^{0,33} = 2,08$$

Reordenando y reemplazando en la ecuación 27,

$$h_t = \frac{2,08 \cdot 0,24 \frac{J}{s m K}}{3,80 \cdot 10^{-4} m} = 1,32 kJ/m^2 s K$$

Reemplazando en la ecuación 12,

$$MR = \frac{49,16 \frac{kJ}{mol} \cdot 1,44 \frac{mol}{m^3 s} \cdot 1,90 \cdot 10^{-4} m \cdot 85,19 \frac{kJ}{mol}}{1,32 \frac{kJ}{m^2 s K} \cdot (553,15 K)^2 \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} \frac{kJ}{mol K}} = 1,64 \cdot 10^{-4}$$

Este valor es menor a 0,15, por lo tanto, se comprueba la ausencia de limitaciones por transferencia de calor en cualquiera de los casos de estudio, ya que el caso presentado es el más desfavorable.

Para el cálculo de las limitaciones por difusión externa se considera la ecuación 11. Primero se calcula la concentración en el seno del fluido con las siguiente ecuación.

$$C_{Ab} = \frac{P_{CO_2}}{R T} \left(1 - \frac{X}{2}\right) \quad (33)$$

Con una presión parcial de CO₂ igual 1,58 atm, R igual a 82,06 atm cm³ mol⁻¹ K⁻¹, una temperatura igual 553 K y una conversión del 5% de CO₂, siendo este un valor mayor a los obtenidos en las pruebas de actividad. Reemplazando se obtiene,

$$C_{Ab} = \frac{1,58 \text{ atm}}{82,06 \frac{\text{atm m}^3}{\text{mol K}} \cdot 553 \text{ K}} \left(1 - \frac{0,05}{2}\right) = 33,90 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

Para el cálculo del número de Sherwood se considera la siguiente ecuación,

$$Sh = 2 + 0,6 \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3} \quad (34)$$

Además,

$$Sh = \frac{k_m d_p}{D_{CO_2/H_2}} \quad (35)$$

Con

D_{CO_2/H_2} : coeficiente de difusión entre CO₂ y H₂, cm² s⁻¹.

Y

$$Sc = \frac{\mu_{mix}}{\rho D_{CO_2/H_2}} \quad (36)$$

Considerando un coeficiente de difusión entre CO₂ y H₂ de 2,066 cm² s⁻¹ (21), se obtiene,

$$Sc = \frac{1,61 \cdot 10^{-5} \frac{\text{kg}}{\text{m s}}}{1,81 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 2,066 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}} = 0,043$$

Ahora reemplazando en la ecuación 34,

$$Sh = 2 + 0,6 \cdot 0,056^{\frac{1}{2}} \cdot 0,043^{\frac{1}{3}} = 2,05$$

Despejando el coeficiente de transferencia de masa k_m de la ecuación 35, se obtiene,

$$k_m = \frac{2,05 \cdot 2,066 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}}{3,80 \cdot 10^{-4} \text{ m}} = 1,11 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Para un orden de reacción 1 (9) y reemplazando en la ecuación 11, se obtiene,

$$MR = \frac{1,44 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{ s}} \cdot 1,90 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot 1}{1,11 \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot 33,90 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}} = 7,25 \cdot 10^{-6}$$

Considerando que este valor es menor que 0,15 se comprueba la ausencia de limitaciones de transferencia de masa externa para cualquiera de los casos de estudio, ya que este es el peor caso.