



.UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



# CATALIZADORES DE VANADIO SOBRE SÍLICE-ALÚMINAS PARA LA OXIDACIÓN SELECTIVA DE METANOL

POR

Javiera Paz Rojas Rubio

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

Patrocinantes

Profesor Alejandro Karelovic Burotto

Ingeniero Gabriel Galdames

Comisión

Profesora Ximena García Carmona

Septiembre 2023

Concepción, Chile

© 2023 Javiera Paz Rojas Rubio

© 2023 Javiera Paz Rojas Rubio

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

## **Agradecimientos**

Primero que todo, quiero agradecer a mis padres por darme la oportunidad de estudiar la carrera que quería fuera de mi ciudad, lo que me permitió formarme como profesional, crecer como persona y conocer personas increíbles. Sin su apoyo nada de esto hubiera sido posible.

A Roberto, por ser mi pilar fundamental todas las veces que estuve a punto de colapsar durante los años de carrera y entregarme las palabras de aliento que necesitaba para continuar, gracias por tu cariño incondicional.

A mis niñas de la carrera, ustedes saben quienes son. Gracias por todas las risas, el amor, los momentos inolvidables y el apoyo mutuo durante estos años. Sin ustedes la universidad hubiese sido más aburrida.

Mención honorable a Bastián, mi compañero de memoria, quien me prestó ayuda y un oído cada vez que lo necesité, siendo como un guía durante esta investigación. Gracias por todo.

También agradecer al profesor Alejandro y a Gabriel por la confianza al entregarme este tema de investigación, que me llevó a adentrarme en un área de la química tan interesante con la cual no estaba familiarizada.

A todos ustedes, gracias por acompañarme en este momento.

## Resumen

El contexto ambiental actual llevó a buscar nuevas vías para la oxidación parcial de metanol, proceso prometedor para la industria al poder obtener este reactivo de fuentes renovables. Este depende de las propiedades fisicoquímicas del catalizador y condiciones de operación. Para estudiar el efecto de la acidez sobre la actividad y selectividad de esta reacción, se utilizaron catalizadores de  $V_2O_5/SiO_2-Al_2O_3$  con contenido variable de alúmina para llevar a cabo pruebas cinéticas en un reactor de lecho fijo. Las sílice-alúminas fueron sintetizadas por metodología sol-gel para controlar la razón Si/Al y se incorporó el óxido de vanadio mediante impregnación húmeda con un contenido fijo de  $0.7 [at.V/m^2]$ .

Los materiales fueron caracterizados usando adsorción y desorción de  $N_2$ , reducción a temperatura programada (TPR) y difracción de rayos X (XRD) para evaluar su estructura y propiedades redox. Las sílice-alúminas mostraron áreas superficiales entre 370 y 450  $[m^2/g]$  y fueron clasificadas como mesoporosas. Mediante análisis TPR y XRD se afirmó la formación de una cobertura tipo monocapa de óxido de vanadio sobre el soporte. Se realizaron pruebas cinéticas de barrido de temperaturas (100 a 250°C) y de tiempo de residencia (2 a 10  $[g_{cat} \cdot min/L]$ ).

La alúmina mostró promover la actividad de la reacción e influenciar la selectividad. El catalizador con menos alúmina presentó una mayor selectividad hacia dimetoximetano a bajas temperaturas y un mayor rendimiento de formiato de metilo entre los demás catalizadores con un 2.17% a 225°C, predominando el efecto de una acidez tipo Brønsted. El catalizador con más alúmina en cambio exhibió un comportamiento más redox con una tendencia a formaldehído, con un 97% de selectividad y 47% de rendimiento a los 250°C.

A través de las pruebas de tiempo de residencia se corroboró la vía del hemiformal como intermediario; al principio de la reacción se observó una mayor producción de DMM catalizada por sitios ácidos Brønsted, mientras que a mayores tiempos de residencia los sitios redox mostraron mayor actividad, favoreciendo la formación de MF sobre DMM.

Se evidenció cómo la alúmina, cuando está en conjunto con el sílice, contribuye a la formación de sitios ácidos Brønsted, y al aumentar su contenido este tipo de sitio disminuye, priorizando las reacciones catalizadas a través de los sitios redox del vanadio. Además, se determinó el hemiformal como intermediario en la formación de MF y DMM.

## Abstract

The current environmental context has led to the search for new pathways for the partial oxidation of methanol, a promising process for the industry as it is possible to obtain this reactant from renewable sources. This process depends on the physicochemical properties of the catalyst and operating conditions.

To study the effect of acidity on the activity and selectivity of this reaction,  $V_2O_5/SiO_2-Al_2O_3$  catalysts with varying alumina content were used to perform kinetic tests in a fixed-bed reactor. The silica-aluminas were synthesized using the sol-gel method to control the Si/Al ratio, and vanadium oxide was incorporated through wet impregnation with a fixed content of 0.7 [at. V/m<sup>2</sup>].

The materials were characterized using N<sub>2</sub> adsorption and desorption, temperature-programmed reduction (TPR) and X-ray diffraction (XRD) to evaluate their structure and redox properties. The silica-aluminas exhibited surface areas between 370 and 450 [m<sup>2</sup>/g] and were classified as mesoporous. TPR and XRD analysis confirmed the formation of a monolayer-like coverage of vanadium oxide on the support. Kinetic tests were conducted over a temperature range (100 to 250°C) and various residence times (2 to 10 [ $g_{cat} \cdot min/L$ ]). Alumina was found to promote reaction activity and influence selectivity. The catalyst with less alumina showed a higher selectivity towards DMM at low temperatures and the highest MF yield amongst the other catalysts of 2.17% at 225°C, with a predominance of Brønsted-type acidity effect. On the other hand, the catalyst with more alumina exhibited a more redox behavior with a tendency towards FA, showing 97% selectivity and 47% yield at 250°C.

Through residence time tests, the hemiformal pathway was confirmed as an intermediate; at the beginning of the reaction, higher production of DMM catalyzed by Brønsted acidic sites was observed, while at longer residence times redox sites exhibited higher activity, favoring the formation of MF over DMM.

It was evidenced how alumina, when combined with silica, contributes to the formation of Brønsted acidic sites, and as its content increases this type of site decreases, prioritizing reactions catalyzed through redox sites provided by vanadium. Furthermore, hemiformal was determined as an intermediary in the formation of MF and DMM.

## Lista de tablas

Tabla 4.1. Cantidades utilizadas para la síntesis de sílice-alúminas. ....	16
Tabla 4.2. Densidad superficial, contenido de vanadio y cantidades utilizadas para la síntesis de catalizadores. ....	18
Tabla 4.3. Flujos de alimentación al reactor para el experimento de barrido de temperaturas. ....	21
Tabla 4.4. Flujos de entrada al reactor y tiempos de residencia correspondientes. ....	22
Tabla 5.1. Parámetros obtenidos de la adsorción de N <sub>2</sub> para sílice-alúminas. ....	24
Tabla 5.2. Parámetros obtenidos de la adsorción de N <sub>2</sub> para catalizadores de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sobre sílice-alúminas. ....	24
Tabla 5.3. Razones entre parámetros antes y después de la impregnación del V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . ....	24
Tabla 5.4. Energía de activación aparente para catalizadores V/75Si, V/85Si, V/95Si y V/99Si. ....	42
Tabla A.1. Factores de calibración para los componentes detectados en el GC. ....	56
Tabla A.2. Constantes de Antoine para el metanol. ....	57
Tabla A.3. Flujos de alimentación al reactor para el experimento de tiempo de residencia. ....	59
Tabla A.4. Conversión de metanol en barrido de temperaturas para cada catalizador. ....	63
Tabla A.5. Conversión de metanol variando el tiempo de residencia para catalizadores V/75Si y V/99Si. ....	63
Tabla A.6. Conversión de oxígeno en barrido de temperaturas para cada catalizador. ....	64
Tabla A.7. Conversión de oxígeno variando el tiempo de residencia para catalizadores V/75Si y V/99Si. ....	64
Tabla A.8. Selectividades del catalizador V/75Si en barrido de temperaturas. ....	65
Tabla A.9. Selectividades del catalizador V/85Si en barrido de temperaturas. ....	65
Tabla A.10. Selectividades del catalizador V/95Si en barrido de temperaturas. ....	65
Tabla A.11. Selectividades del catalizador V/99Si en barrido de temperaturas. ....	66
Tabla A.12. Selectividades del catalizador V/100Si en barrido de temperaturas. ....	66
Tabla A.13. Selectividades del catalizador V/75Si variando el tiempo de residencia. ....	67
Tabla A.14. Selectividades del catalizador V/99Si variando el tiempo de residencia. ....	67
Tabla A.15. Rendimiento del catalizador V/75Si en barrido de temperaturas. ....	68

Tabla A.16. Rendimiento del catalizador V/85Si en barrido de temperaturas. ....	68
Tabla A.17. Rendimiento del catalizador V/95Si en barrido de temperaturas. ....	68
Tabla A.18. Rendimiento del catalizador V/99Si en barrido de temperaturas. ....	69
Tabla A.19. Rendimiento del catalizador V/100Si en barrido de temperaturas. ....	69
Tabla A.20. Rendimiento del catalizador V/75Si variando el tiempo de residencia. ....	69
Tabla A.21. Rendimiento del catalizador V/99Si variando el tiempo de residencia. ....	70
Tabla A.22. Velocidades de reacción del catalizador V/75Si en barrido de temperaturas..	71
Tabla A.23. Velocidades de reacción del catalizador V/85Si en barrido de temperaturas..	71
Tabla A.24. Velocidades de reacción del catalizador V/95Si en barrido de temperaturas..	72
Tabla A.25. Velocidades de reacción del catalizador V/99Si en barrido de temperaturas..	72
Tabla A.26. Velocidades de reacción de catalizadores V/75Si y V/99Si variando el tiempo de residencia. ....	72
Tabla A.27. Porcentaje de error absoluto del balance de carbono en pruebas de barrido de temperaturas para cada catalizador. ....	74
Tabla A.28. Porcentaje de error absoluto del balance de carbono en pruebas de tiempo de residencia para cada catalizador. ....	74
Tabla A.29. Número de Weisz - Prater para cada catalizador a su condición límite. ....	76
Tabla A.30. Valor de criterio de Mears para cada catalizador a su condición límite. ....	78

## Lista de figuras

Figura 3.1. Esquema de reacción propuesto por Kaichev et al. [13].	6
Figura 3.2. Esquema de reacción propuesto por Broomhead et al. [14].	7
Figura 3.3. Radio de sitios Brønsted/Lewis para catalizadores de MoO <sub>3</sub> en función de la fracción másica de SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , determinada por FTIR de piridina [21].	8
Figura 3.4. Correlación entre la velocidad de la deshidrogenación oxidativa del metanol y la velocidad de reducción inicial en catalizadores de RuO <sub>2</sub> [17].	9
Figura 3.5. Correlación entre la TOF y la temperatura de reducción para una cobertura tipo monocapa de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sobre (a) ZrO <sub>2</sub> , (b) TiO <sub>2</sub> , (c) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y (d) SiO <sub>2</sub> [7].	10
Figura 4.1. Sistema para la reacción de oxidación parcial de metanol [39].	20
Figura 5.1. Perfil TPR para catalizadores V/85Si, V/95Si y V/100Si.	26
Figura 5.2. Espectro obtenido a partir de XRD para sílice-alúminas con contenido másico de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> variable.	27
Figura 5.3. Espectro obtenido a partir de XRD para catalizadores de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sobre sílice-alúminas con contenido másico de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> variable.	28
Figura 5.4. Actividad catalítica de catalizadores (●) V/75Si y (◆) V/99Si para: A) productos de la reacción, B) reactivos de la reacción.	31
Figura 5.5. Actividad catalítica de catalizadores (◆) V/99Si y (■) V/100Si para: A) productos de la reacción, B) reactivos de la reacción.	33
Figura 5.6. Conversión de metanol (eje izquierdo, en negro) y rendimiento de productos (eje derecho, en colores) de la reacción para el catalizador (●) V/75Si a distintas temperaturas.	34
Figura 5.7. Conversión de metanol (eje izquierdo, en negro) y rendimiento de productos (eje derecho, en colores) de la reacción para el catalizador (◆) V/99Si a distintas temperaturas.	35
Figura 5.8. Rendimiento de MF y DMM para catalizadores (●) V/75Si y (◆) V/99Si a distintas temperaturas.	36
Figura 5.9. Conversión de metanol (eje izquierdo, en negro) y rendimiento de productos (eje derecho, en colores) de la reacción para el catalizador (■) V/100Si a distintas temperaturas.	37



Figura 5.10. Rendimiento de DMM en función del porcentaje másico de $Al_2O_3$ presente en el soporte para distintas temperaturas. ....	39
Figura 5.11. Velocidad de formación para catalizadores V/75Si, V/85Si, V/95Si y V/99Si de: A) FA, B) DMM + MF. ....	40
Figura 5.12. Ajuste tipo Arrhenius para catalizadores V/75Si, V/85Si, V/95Si y V/99Si a partir de: A) velocidad de consumo de metanol, B) velocidad de formación de FA, C) velocidad de formación de DMM. ....	41
Figura 5.13. Actividad catalítica de catalizadores (●) V/75Si y (◆) V/99Si en experimento de tiempo de residencia para: A) productos de la reacción, B) reactivos de la reacción. ....	44
Figura 5.14. Conversión de metanol (eje izquierdo, en negro) y selectividad hacia productos (eje derecho, en colores) de la reacción para el catalizador (●) V/75Si a distintos tiempos de residencia. ....	46
Figura 5.15. Conversión de metanol (eje izquierdo, en negro) y selectividad hacia productos (eje derecho, en colores) de la reacción para el catalizador (◆) V/99Si a distintos tiempos de residencia. ....	47
Figura 5.16. Rendimiento de MF y DMM para catalizadores (●) V/75Si y (◆) V/99Si a distintos tiempos de residencia. ....	48
Figura A.1. Isotermas de adsorción y desorción para sílice-alúminas con contenido másico de $Al_2O_3$ variable. ....	60
Figura A.2. Isotermas de adsorción y desorción para catalizadores de $V_2O_5$ sobre sílice-alúminas con contenido másico de $Al_2O_3$ variable. ....	60
Figura A.3. Actividad catalítica de catalizadores (▲) V/85Si y (▼) V/95Si para: A) productos de la reacción, B) reactivos de la reacción. ....	62

## Glosario

- MeOH: Metanol
- FA : Formaldehído
- DMM : Dimetoximetano
- MF : Formiato de metilo
- ODH : Deshidrogenación oxidativa
- TOF : *Turnover frequency* o frecuencia de recambio
- TEOS: Tetraetil-ortosilicato
- ANN : Nitrato de amonio nonahidratado
- MVA : Metavanadato de amonio
- FID : Detector de ionización de llama
- FIDm : Detector de ionización de llama con metanizador
- TCD : Detector de conductividad térmica
- TPR : Reducción a temperatura programada
- XRD : Difracción de rayos X
- GC : Cromatógrafo de gases

## Simbología

- $X_i$  : Conversión del reactante i
- $S_i$  : Selectividad hacia el producto i
- $Y_i$  : Rendimiento del producto i
- $N_{W-P}$  : Número de Weisz – Prater
- $r_i$  : Velocidad de reacción del componente i
- $F_i$  : Flujo volumétrico del componente i
- $E_a$  : Energía de activación aparente

# Índice

1. Introducción.....	1
2. Objetivos .....	2
3. Antecedentes teóricos .....	3
3.1. Oxidación parcial de metanol .....	3
3.2. Acidez y reducibilidad.....	3
3.3. Mecanismos de reacción.....	4
3.3.1. Mecanismo de reacción de Mars – van Krevelen .....	4
3.3.2. Mecanismo de reacción para la oxidación parcial de metanol .....	5
3.4. Efecto de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores .....	7
3.4.1. Acidez o sitios ácidos.....	7
3.4.2. Reducibilidad o sitios redox .....	9
3.5. Caracterización de catalizadores .....	10
3.5.1. Adsorción y desorción de N <sub>2</sub> .....	10
3.5.2. Reducción a temperatura programada con H <sub>2</sub> (TPR) .....	11
3.5.3. Difracción de rayos X (XRD).....	12
3.6. Definiciones.....	12
3.6.1. Conversión (X) .....	12
3.6.2. Selectividad (S).....	12
3.6.3. Rendimiento (Y).....	13
3.7. Limitaciones de transporte .....	13
3.7.1. Limitación difusional intraparticula .....	13
3.7.2. Limitación térmica.....	14
4. Metodología.....	15
4.1. Síntesis de soportes y catalizadores .....	15

4.1.1.	Preparación de sílice-alúminas.....	15
4.1.2.	Impregnación húmeda .....	16
4.2.	Caracterización de soportes y catalizadores .....	18
4.2.1.	Adsorción y desorción de N <sub>2</sub> .....	18
4.2.2.	Reducción a temperatura programada con H <sub>2</sub> (TPR) .....	18
4.2.3.	Difracción de rayos X (XRD).....	19
4.3.	Pruebas cinéticas .....	19
4.3.1.	Pruebas cinéticas variando la temperatura de reacción .....	21
4.3.2.	Pruebas cinéticas variando el tiempo de residencia en el reactor .....	21
5.	Resultados y discusión.....	23
5.1.	Caracterización de soportes y catalizadores .....	23
5.1.1.	Adsorción y desorción de N <sub>2</sub> .....	23
5.1.2.	Reducción a temperatura programada con H <sub>2</sub> (TPR) .....	24
5.1.3.	Difracción de rayos X (XRD).....	27
5.2.	Pruebas cinéticas .....	29
5.2.1.	Pruebas cinéticas variando la temperatura de reacción .....	29
5.2.2.	Pruebas cinéticas variando el tiempo de residencia en el reactor .....	42
6.	Conclusiones.....	49
7.	Referencias .....	51
Anexos	.....	56
A.1.	Recalibraciones GC.....	56
A.2.	Cálculos para la alimentación del sistema.....	56
A.3.	Flujos de alimentación para experimento de tiempo de residencia .....	59
A.4.	Isotermas de adsorción y desorción de soportes y catalizadores.....	59
A.5.	Actividad catalítica de catalizadores V/85Si y V/95Si .....	61
A.6.	Cálculo de la conversión.....	62

A.7. Cálculo de la selectividad .....	64
A.8. Cálculo del rendimiento .....	67
A.9. Cálculo de velocidad de reacción .....	70
A.10. Procedimiento de cálculo de energía de activación aparente.....	73
A.11. Balance de carbono.....	73
A.12. Determinación de limitaciones de transporte.....	74

## 1. Introducción

Actualmente, la obtención de derivados del metanol se lleva a cabo a través de la carbonilación del metanol con monóxido de carbono (CO) o la deshidrogenación no oxidativa del metanol. Estos métodos conllevan la generación de subproductos no deseados, ineficiencias en el uso de energía o limitaciones termodinámicas [1].

La oxidación catalítica en fase gaseosa del metanol puede ser considerada como un proceso prometedor en la síntesis industrial de componentes orgánicos de alto valor [2]. El metanol se puede producir a partir de fuentes renovables, por lo tanto, puede ayudar a reducir la dependencia de combustibles fósiles y las emisiones de gases de efecto invernadero asociados a su uso. Con la oxidación parcial de metanol se puede obtener un amplio rango de productos, dentro de los que se encuentra el formaldehído, formiato de metilo y dimetoximetano, dependiendo de las propiedades redox y la acidez del catalizador empleado [3].

Los óxidos de metal son usualmente empleados en la industria como catalizadores de oxidación [4], mientras que los catalizadores basados en óxidos de vanadio son ampliamente utilizados en la oxidación selectiva de hidrocarburos simples y funcionales [2]. Su rendimiento catalítico está basado en la variedad de estados de oxidación del vanadio, que van desde +2 a +5, y la variabilidad de las geometrías de coordinación del oxígeno [5].

El uso de un soporte de óxido fue propuesto para mejorar la actividad catalítica de la fase activa del óxido de metal. Durante las últimas décadas se ha demostrado que la actividad y selectividad de los catalizadores son significativamente afectadas por el soporte empleado [6], y que un catalizador con una fase dispersa de óxido de vanadio es usualmente más activo y selectivo que el  $V_2O_5$  sin soportar [7]. Las propiedades catalíticas dependerán no solamente del tipo y las propiedades ácido-base del soporte, sino también de la carga de óxido de vanadio en el soporte, el método de preparación y las condiciones del proceso catalítico [2].

Las sílice-alúminas son ampliamente usadas como catalizadores sólidos y soportes para catalizadores en una variedad de procesos industriales [8]. La incorporación del aluminio en la estructura del silicato contribuye a la formación de sitios ácidos en su superficie, pero esta

incorporación es difícil de controlar [9], haciendo que la acidez y propiedades estructurales de estos materiales dependan de la razón Si/Al y el método de preparación empleado. La técnica de síntesis sol-gel es una herramienta útil para controlar la formación de sitios activos y la estructura porosa de diversos materiales [10], y ha mostrado ser eficiente en la producción de sílice-alúminas mesoporosas, con una buena incorporación de la alúmina y una distribución estrecha de tamaño de poro [9].

En este estudio, se sintetizaron catalizadores de  $V_2O_5$  sobre sílice-alúminas para llevar a cabo la oxidación parcial de metanol en un reactor de lecho fijo. Se utilizó el método sol-gel para la preparación de las sílice-alúminas, para controlar mediante la razón Si/Al la acidez del soporte. Se estudiaron tanto las propiedades redox y de acidez como la composición y estructura de estos materiales y cómo estos factores influyen en la actividad y selectividad de la reacción, mediante técnicas de caracterización y pruebas cinéticas variando la temperatura y tiempo de residencia en el reactor.

## **2. Objetivos**

El objetivo de este trabajo es estudiar el efecto de las propiedades ácidas del soporte en la actividad de catalizadores de vanadio para la oxidación parcial de metanol.

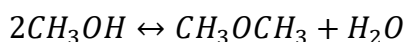
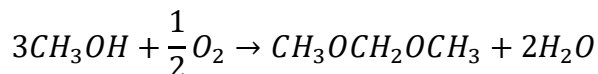
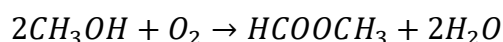
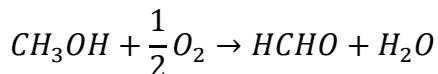
Los objetivos específicos de este estudio son:

- Sintetizar catalizadores de vanadio soportados sobre sílice-alúminas, variando la razón Si/Al por medio de la metodología sol-gel.
- Estudiar las propiedades estructurales y fisicoquímicas de los catalizadores preparados.
- Estudiar la cinética de oxidación de metanol sobre los catalizadores preparados, a partir de mediciones en un reactor de lecho fijo.
- Determinar el efecto de las propiedades fisicoquímicas sobre la actividad y selectividad a los diferentes productos de la reacción.

### 3. Antecedentes teóricos

#### 3.1. Oxidación parcial de metanol

La oxidación parcial de metanol considera varias reacciones, siendo las principales las reacciones en paralelo que forman productos de interés como FA, MF, DMM y DME. Estas reacciones son las siguientes [11]:



Al mismo tiempo, ocurre un número de reacciones en serie entre productos y subproductos, que dan lugar a MF, DMM, ácido fórmico y productos de oxidación no selectiva como CO y CO<sub>2</sub>.

Es así como la formación y selectividad hacia los diferentes productos de la oxidación parcial de metanol depende de una combinación de factores tanto del catalizador, como su preparación, estructura, propiedades ácidas y el soporte utilizado, como de las condiciones en las que ocurre la reacción, como la temperatura, flujo de entrada al reactor y relación molar de los reactivos.

#### 3.2. Acidez y reducibilidad

Se define un ácido de Brønsted como una sustancia capaz de donar un protón, y un ácido de Lewis como una sustancia capaz de aceptar un par de electrones [12]. Estas definiciones aplican para sitios ácidos Brønsted o Lewis. Es posible caracterizar los sitios ácidos mediante técnicas como [13]:

- Adsorción de piridina con espectroscopía IR: Los sitios ácidos Brønsted y Lewis son distinguibles por las posiciones de las señales IR del ion piridinio, formado en los



sitios Brønsted, y la piridina, coordinada a los sitios Lewis. La fuerza de los sitios ácidos puede estimarse por la temperatura a la que la piridina se libera de la muestra.

- TPD con amoníaco: Desorción a temperatura programada, cuya premisa es que las moléculas de NH<sub>3</sub> adsorbidas en los sitios ácidos más fuertes se desorben a una temperatura más alta cuando la temperatura de la muestra preadsorbida se eleva linealmente en una corriente de gas inerte. Este método puede medir la cantidad y fuerza de los sitios ácidos, pero no distingue entre sitios Brønsted y Lewis.

La reducibilidad es la capacidad de una sustancia para aceptar electrones en las reacciones de oxidación-reducción. Para un catalizador, un aumento en su reducibilidad significa una mayor fuerza como agente oxidante, característica relevante para la oxidación del metanol. Esto se debe a que los estados de transición requeridos para la activación del enlace C-H involucran una transferencia de electrones y la reducción local de los centros catiónicos en los óxidos de metal reducibles, catalizando reacciones de oxidación por medio de ciclos redox tipo Mars – Van Krevelen [1]. Estudios sugieren que los sitios redox están a cargo de transferir el oxígeno lattice al metanol adsorbido para formar formaldehído y ácido fórmico [20].

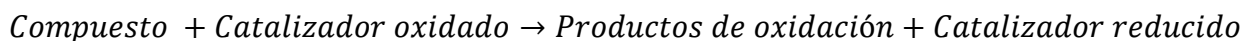
### 3.3. Mecanismos de reacción

Existen diversos mecanismos de reacción para la oxidación parcial de metanol. A continuación, se detallan los mecanismos considerados.

#### 3.3.1. Mecanismo de reacción de Mars – van Krevelen

Este mecanismo nace de la necesidad de estudiar y comprender procesos de oxidación catalítica que utilizan catalizadores de vanadio, principalmente la oxidación de hidrocarburos aromáticos (como el dióxido de azufre y el naftaleno), importantes para la producción de materiales valiosos en la industria química [14]. Implica una secuencia de oxidación-reducción, o redox, en la superficie del óxido, lo que requiere que los iones de su fase activa tengan una variedad de estados de oxidación posibles.

El mecanismo de reacción se formuló de la siguiente manera:



### *Catalizador reducido + Oxígeno → Catalizador oxidado*

#### 3.3.2. Mecanismo de reacción para la oxidación parcial de metanol

El mecanismo de reacción para la oxidación parcial de metanol por medio de especies formiato como intermediario fue inicialmente propuesto por Forzatti et al. [3] para catalizadores de  $V_2O_5$ . Más tarde Kaichev et al. [15] propuso un esquema de reacción para este mecanismo, presentado en la figura 3.1, utilizando un catalizador de  $V_2O_5/TiO_2$  preparado por impregnación húmeda incipiente, en el cual se muestra cómo el oxígeno *lattice*, u oxígeno presente en la estructura cristalina del catalizador, participa en la oxidación del metanol por medio del ciclo redox de Mars – Van Krevelen.

La reacción empieza con la quimisorción del metanol en la superficie, el cual se disocia para formar grupos metoxilo e hidroxilo, acompañado de la reducción de los iones de vanadio presentes de  $V^{5+}$  a  $V^{4+}$  (paso 1). El metoxilo pierde un hidrógeno y se transforma a formaldehído molecularmente adsorbido (paso 2), el cual puede desorberse como producto (paso 3) o alternativamente transformarse a dioximetileno (paso 4). El dioximetileno reacciona con un grupo metoxilo o con metanol para formar dimetoximetano, producto principal de esta reacción a bajas temperaturas. A mayores temperaturas, el dioximetileno se oxida dando lugar al intermediario formiato, reduciendo el vanadio a  $V^{3+}$  (paso 5), el cual puede transformarse en ácido fórmico o CO, o reaccionar con metanol para formar formiato de metilo. El ciclo catalítico termina con la oxidación de los iones de vanadio a  $V^{5+}$  con el oxígeno molecular presente (paso 6).

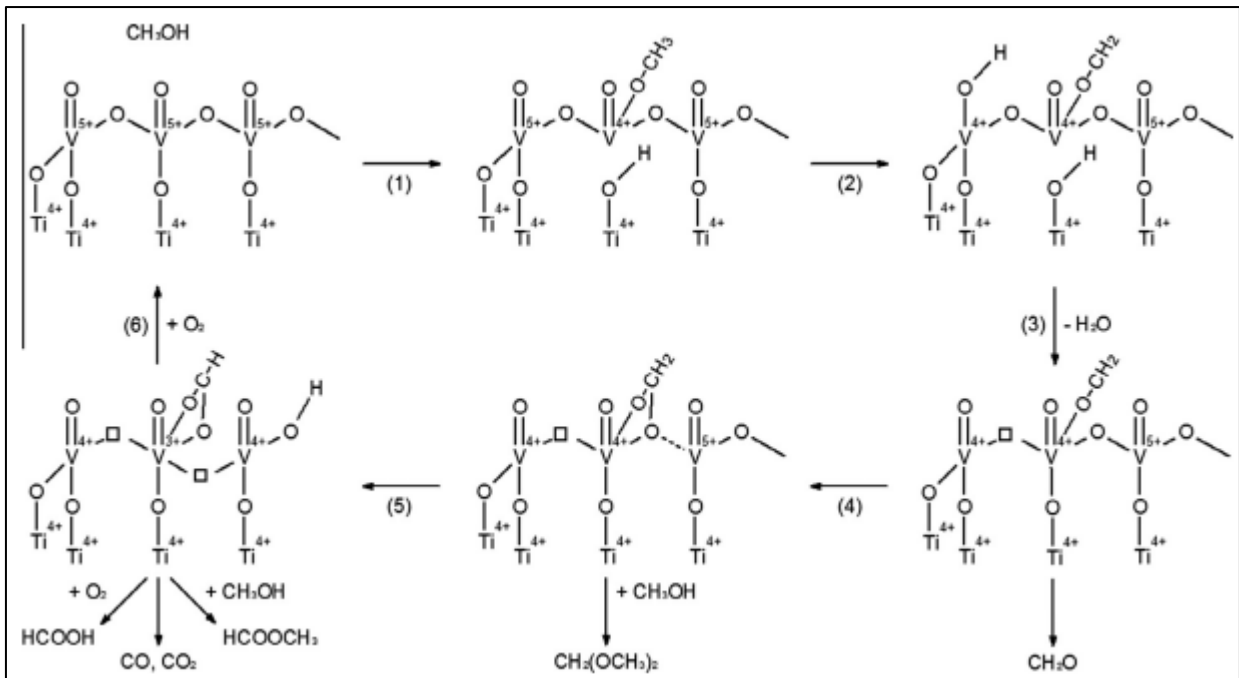


Figura 3.1. Esquema de reacción propuesto por Kaichev et al. [15].

En un estudio más reciente llevado a cabo por Broomhead et al. [16], se identificaron tres ciclos catalíticos para la oxidación selectiva de metanol sobre catalizadores de  $V_2O_5$ , cada uno determinado por la influencia de un tipo de sitio activo. En la figura 3.2 se ilustra el esquema de reacción propuesto. Este mecanismo está basado en la aparición de un intermediario llamado hemiformal, reportado anteriormente en trabajos realizados por Wachs y Madix [17], Takahashi et al. [18] y Liu e Iglesia [19].

El primer ciclo consiste en la deshidrogenación oxidativa del metanol (ODH), considerado el paso cinéticamente relevante de la reacción. Está catalizada por los sitios redox presentes en el óxido de vanadio, llevándose a cabo mediante una reacción tipo Mars – Van Krevelen y formando formaldehído.

Una porción del formaldehído entra en el segundo ciclo, donde reacciona con una molécula de metanol para dar lugar al intermediario hemiformal. Este vuelve a reaccionar con metanol para formar DMM, reacción catalizada por los sitios ácidos presentes. No se descarta la influencia de sitios Lewis, pero los sitios Brønsted catalizan este ciclo más efectivamente.

En paralelo, otra porción de formaldehído entra en un tercer ciclo, el cual cuenta con 3 reacciones secundarias que forman MF. La primera, catalizada por sitios redox, consiste en

la transformación de formaldehído a ácido fórmico mediante el rompimiento de un enlace C-H, para luego dar lugar al MF. En la segunda, catalizada por sitios ácidos Lewis, dos moléculas de formaldehído reaccionan por medio de la llamada reacción de Tishchenko, formando este producto. La tercera, catalizada por sitios redox, es a partir del intermediario hemiformal mediante el rompimiento de un enlace C-H.

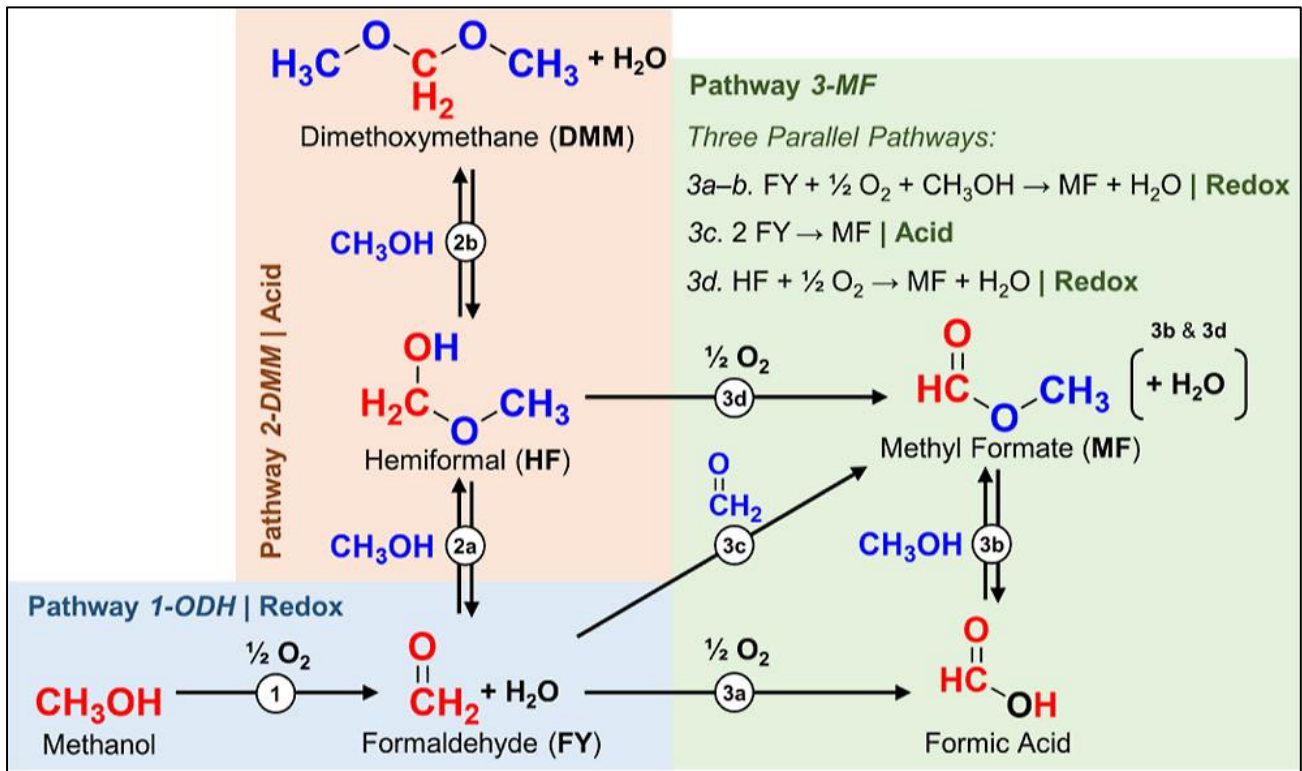


Figura 3.2. Esquema de reacción propuesto por Broomhead et al. [16].

### 3.4. Efecto de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores

Como se ha mencionado anteriormente, la reacción de oxidación parcial de metanol es influenciada por las propiedades fisicoquímicas del catalizador utilizado, reportándose principalmente el efecto de las propiedades ácido-base y redox de los materiales.

#### 3.4.1. Acidez o sitios ácidos

Según estudios acerca de la oxidación parcial de oxígeno sobre  $\text{V}_2\text{O}_5$ , los sitios ácidos son los encargados de catalizar la condensación de los intermediarios con el metanol para dar lugar al DMM y MF [20].

Usualmente se reporta que las sílice-alúminas poseen sitios Brønsted junto con sitios Lewis, pero estas propiedades dependen del método de preparación empleado y el ratio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  [8]. Rajagopal et al. [21] estudiaron el efecto del contenido de  $\text{MoO}_3$  y la razón sílice/alúmina en la razón de sitios Brønsted con respecto a los sitios Lewis, ilustrado en la figura 3.3 Para la sílice-alúmina sin Mo, se observa cómo aumentan los sitios Brønsted con la adición de la alúmina, llegando a un máximo a 75% másico de sílice.

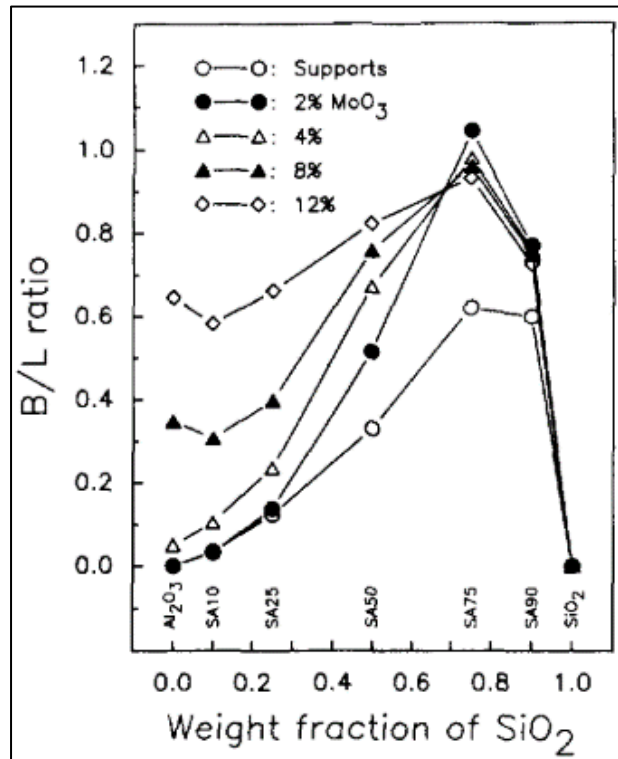


Figura 3.3. Ratio de sitios Brønsted/Lewis para catalizadores de  $\text{MoO}_3$  en función de la fracción másica de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , determinada por FTIR de piridina [21].

En un estudio reciente sobre sílice-alúminas, Agliullin et al. [10] demostraron que a medida que aumenta la razón Si/Al se reducen las propiedades ácidas, mediante TPD con  $\text{NH}_3$ . Además, mediante adsorción de CO en conjunto con espectroscopia FTIR, pudieron evaluar la concentración de sitios ácidos tipo Brønsted y Lewis, concluyendo que la concentración de ambos sitios decrece a medida que el contenido de aluminio se reduce en el material. Es importante mencionar que según estos resultados las sílice-alúminas poseen más sitios ácidos Lewis que sitios ácidos Brønsted.

### 3.4.2. Reducibilidad o sitios redox

Liu e Iglesia [19], en un estudio con catalizadores de  $\text{RuO}_2$  soportado en diferentes óxidos, reportaron que el catalizador con mayor reducibilidad poseía una mejor reactividad en la deshidrogenación oxidativa del metanol. Se observó que la TOF, la velocidad de reacción normalizada por el área superficial del metal activo, de la ODH se ve directamente influenciada por el soporte y aumenta en paralelo con la reducibilidad de este, ilustrado en la figura 3.4.

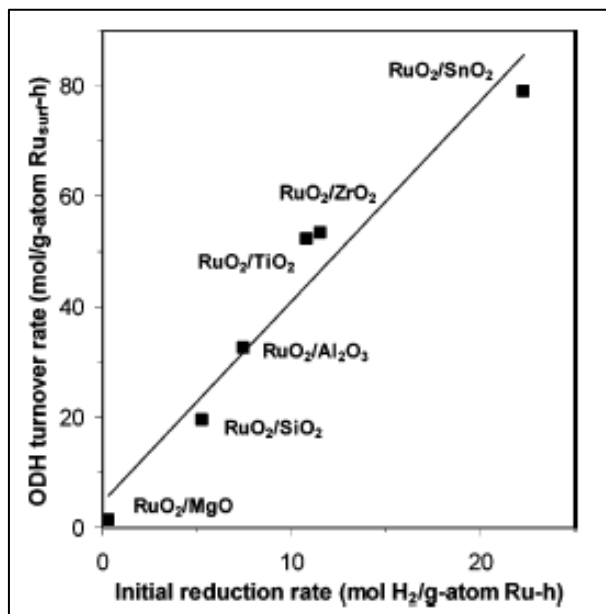


Figura 3.4. Correlación entre la velocidad de la deshidrogenación oxidativa del metanol y la velocidad de reducción inicial en catalizadores de  $\text{RuO}_2$  [19]

En particular, la variedad de estados de oxidación del vanadio permite a los óxidos de vanadio participar en diversos ciclos catalíticos. Deo y Wachs [7], en un estudio sobre catalizadores de  $\text{V}_2\text{O}_5$  soportados para la oxidación parcial de metanol, evidenciaron que las especies de óxido de vanadio superficiales forman sitios redox en soportes de óxido. La reactividad de esta fase superficial está relacionada con la facilidad de reducción del catalizador, y estaría determinada por el soporte específico utilizado, ya que la fuerza del enlace V-O-Soporte influye en la cantidad de sitios activos disponibles en la superficie.

Al correlacionar la temperatura de reducción con la TOF obtenidas para diferentes soportes, ilustrado en la figura 3.5, mostraron cómo la actividad de oxidación está inversamente relacionada a la temperatura de reducción del catalizador.

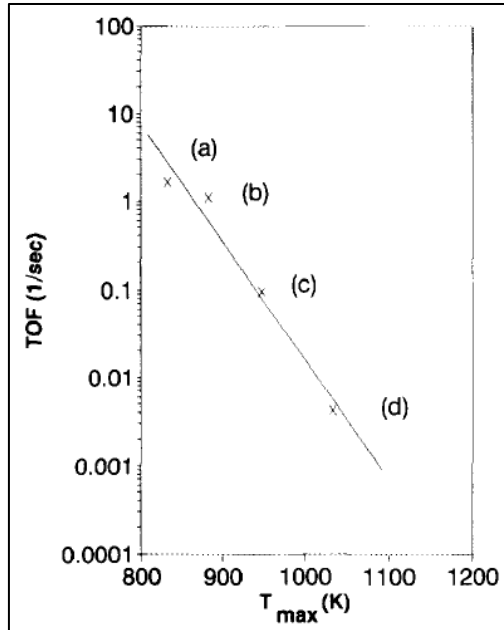


Figura 3.5. Correlación entre la TOF y la temperatura de reducción para una cobertura tipo monocapa de  $V_2O_5$  sobre (a)  $ZrO_2$ , (b)  $TiO_2$ , (c)  $Al_2O_3$  y (d)  $SiO_2$  [7].

Kaichev et al. [2] enfatizaron la importancia de la interacción entre estas propiedades y el rol de la acidez en la selectividad del catalizador. La insuficiencia de acidez conduciría a la producción de MF y la acidez excesiva a DME, mientras que un balance entre sitios redox y ácidos daría lugar a la formación de DMM [22], [23].

### 3.5. Caracterización de catalizadores

A continuación, se presentan las técnicas de caracterización de catalizadores empleadas para conocer las propiedades de los materiales sintetizados. Estas técnicas permiten obtener información sobre la composición y estructura de los sólidos, así como sus propiedades redox.

#### 3.5.1. Adsorción y desorción de $N_2$

El área superficial de un material poroso es obtenida mediante la adsorción física de un adsorbato adecuado, típicamente nitrógeno a 77 K. Un gran avance en la caracterización

de materiales porosos y particularmente catalizadores sólidos fue logrado por Brunauer, Emmett y Teller, quienes propusieron un modelo para la fisisorción de múltiples capas y derivaron una ecuación que la describe, permitiendo el cálculo de la cobertura monocapa del adsorbato [24]. Este método, BET, permite calcular el área superficial mediante la siguiente expresión linealizada [25]:

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

Donde:

$V$ : Volumen del gas adsorbido a la presión relativa  $P/P_0$  en condiciones STP [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ].

$V_m$ : Volumen del gas adsorbido cuando su superficie está cubierta completamente con una monocapa en condiciones STP [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ].

$P$ : Presión parcial de vapor del gas adsorbido a 77 K [mmHg].

$P_0$ : Presión de saturación del gas adsorbido a la temperatura del sistema [mmHg].

La constante de la ecuación BET  $C$  debe ser positiva y se calcula de la siguiente manera:

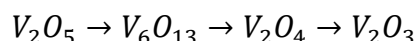
$$C = e^{(\Delta H)/RT}$$

Donde  $\Delta H$  es la diferencia entre el calor de adsorción de la primera capa y el calor de condensación del adsorbato.

### 3.5.2. Reducción a temperatura programada con $\text{H}_2$ (TPR)

La reducción a temperatura programada es una técnica de caracterización basada en la capacidad de reducción de un catalizador y su comportamiento redox. Se realiza mediante un equipo que permite controlar la temperatura con una rampa fija mientras se lleva a cabo la reacción de reducción con hidrógeno, caracterizando así la reducibilidad de la superficie del catalizador [24].

En el caso del óxido de vanadio la secuencia de reducción es como sigue [26]:





### 3.5.3. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una de las técnicas más antiguas y frecuentemente aplicadas en la caracterización de catalizadores. Es usada para identificar las fases cristalinas dentro de los catalizadores por medio de parámetros estructurales y para obtener un indicio acerca del tamaño de partícula [27]. Está basada en el fenómeno de difracción, en el cual los rayos X al interactuar con los átomos de un material cristalino se dispersan en diferentes direcciones produciendo un patrón de interferencia. Estos patrones son obtenidos rápidamente con los difractómetros actuales, y suelen entregar información valiosa con respecto a los catalizadores de metal disperso típicos [24].

## 3.6. Definiciones

### 3.6.1. Conversión (X)

La conversión (X) es un parámetro utilizado para cuantificar el número de moles que reaccionaron respecto al número de moles alimentados al reactor, y por lo general se calcula en base al reactivo limitante [28]. En este caso, se consideró el metanol como reactivo limitante, y se calculó su conversión con la siguiente ecuación:

$$X_{CH_3OH} = \frac{n_{CH_3OH,alimentados} - n_{CH_3OH,salida}}{n_{CH_3OH,alimentados}} \cdot 100$$

### 3.6.2. Selectividad (S)

La selectividad (S) es un parámetro utilizado para conocer cómo se favorece la formación de un producto respecto a la totalidad de los productos formados, cuando existe una competencia entre 2 o más reacciones con reactivos en común. Se define como el cociente entre el producto deseado y el total de los productos de la reacción. Esta ecuación debe considerar el número de átomos de carbono de todos los productos y se escribe de la siguiente forma [29]:

$$S_D = \frac{\nu_D n_{producto D}}{\sum \nu_i n_i} \cdot 100$$

### 3.6.3. Rendimiento (Y)

El rendimiento (Y) se define como la cantidad de producto deseado formado respecto a la cantidad del reactivo limitante alimentado al reactor. Esta ecuación debe estar normalizada por los coeficientes estequiométricos de la reacción y se escribe de la siguiente forma [29]:

$$Y_D = \frac{n_{\text{producto } D} / d}{n_{\text{reactivo } A} / a} \cdot 100$$

### 3.7. Limitaciones de transporte

En reactores comerciales, los efectos de transferencia de masa y calor impactan el rendimiento del reactor, pudiendo afectar negativamente la velocidad y rendimiento de la reacción. Es importante contar con expresiones cinéticas precisas, las cuales rara vez pueden extraerse de los datos obtenidos si hay influencia significativa de limitaciones de transporte de masa y/o calor [24]. Para esto existen diferentes criterios que ayudan a determinar si existen dichas limitaciones.

#### 3.7.1. Limitación difusional intrapartícula

Se utiliza el criterio de Weisz – Prater [24], [28] para determinar si la difusión interna es limitante en la reacción, y debe cumplirse lo siguiente:

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

Donde:

$N_{W-P}$ : Número de Weisz – Prater.

$r_{obs}$ : Velocidad de reacción observada.

$R_p$ : Radio de partícula del catalizador.

$C_s$ : Concentración del reactivo en la superficie del catalizador.

$D_{eff}$ : Difusión efectiva en los poros.

La difusión efectiva es aproximadamente [24]:

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

Donde  $D_b$  es la difusión en el seno del fluido y  $D_{Kn}$  la difusión en los poros del catalizador, o difusividad Knudsen. Se desprecia la difusión en el seno del fluido, por lo que:

$$D_{eff} \cong D_{Kn} = \frac{\bar{v}d_p}{3}$$

Donde  $\bar{v}$  es la velocidad media de las moléculas y  $d_p$  el diámetro de poro aproximado. Además:

$$\bar{v} = \left( \frac{8k_B T}{\pi MM} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $MM$  es la masa de las especies moleculares.

### 3.7.2. Limitación térmica

Por otro lado, es posible determinar si existen limitaciones térmicas mediante el criterio de Mears [28] que plantea que la temperatura del seno del fluido es la misma que en la superficie externa de la partícula al cumplirse lo siguiente:

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

Donde:

$\Delta H_{rx}$ : Entalpía de reacción.

$r$ : Velocidad de reacción por volumen de partículas.

$R_p$ : Radio de partícula del catalizador.

$E_a$ : Energía de activación aparente.

$h_t$ : Coeficiente de transferencia de calor entre gas y partícula de catalizador.

$T_s$ : Temperatura en el seno del fluido.

$R$ : Constante de los gases.

## 4. Metodología

### 4.1. Síntesis de soportes y catalizadores

#### 4.1.1. Preparación de sílice-alúminas

La preparación del soporte se realizó mediante la metodología de sol-gel, una técnica de síntesis de materiales que consiste en la formación de un sol (un coloide de partículas sólidas suspendidas en un líquido) a partir de precursores químicos inorgánicos, seguido por la gelificación del sol. Una vez formado el gel, se realiza un tratamiento térmico para eliminar el solvente y la materia orgánica de la preparación. La densidad y la estructura del gel resultante dependen de muchos factores, como la composición química de los precursores, el pH de la solución y la temperatura de la reacción.

Para la síntesis de las sílice-alúminas, de acuerdo con la metodología descrita por Agliullin et. al [30], se utilizó tetraetil-ortosilicato ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , Merck, Cas 78-10-4,  $\geq 99\%$ ), o TEOS, como precursor de  $\text{SiO}_2$ , y nitrato de aluminio nonahidratado ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Merck, Cas 7784-27-2,  $\geq 98.5\%$ ), o ANN, como precursor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Se hicieron 5 preparaciones con distintas fracciones másicas de alúmina: 0, 1, 5, 15 y 25%. Estas muestras serán llamadas más adelante como 75Si, 85Si, 95Si, 99Si y 100Si.

En primer lugar, se disolvió la cantidad necesaria de ANN en un vaso precipitado con agua (la cantidad de agua se calculó con una razón molar TEOS/ $\text{H}_2\text{O}$  de 0.1, de acuerdo con las cantidades utilizadas por Agliullin et. al [31]) sobre una placa calefactora con una agitación constante de 300 rpm y a temperatura ambiente. En otro vaso precipitado se disolvió la cantidad necesaria de TEOS en etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , Merck, Cas 64-17-5,  $\geq 99.9\%$ ) (con una razón molar TEOS/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  de 0.14 [31]), para luego verterse en la disolución anterior de ANN en agua y continuar con la agitación constante por 30 minutos hasta homogenizar. Al terminar la agitación, se dejó el vaso precipitado en un baño térmico a  $60^\circ\text{C}$  durante 20 horas hasta alcanzar el punto de gel.

Pasadas las 20 horas la muestra fue retirada del baño térmico y se vertió en un balón de fondo plano. Para aumentar el pH se le agregó una cantidad de amoniaco en solución ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , Merck, Cas 105423, 28-30%) (con una razón molar TEOS/ $\text{NH}_4\text{OH}$  de 1.26 [31]).

Esto se agitó en un evaporador rotatorio a temperatura ambiente durante una hora para luego ser dejado en un baño térmico a 25°C durante la noche.

Para el tratamiento térmico, el gel se dejó en un baño térmico a 50°C durante 24 horas, posteriormente en una estufa a 105°C por 24 horas y finalmente fue calcinado en una mufla con aire estático a 650°C por 5 horas, con un incremento de temperatura de 10°C/min.

A continuación, en la tabla 4.1 se encuentran las cantidades utilizadas para cada preparación.

Tabla 4.1. Cantidades utilizadas para la síntesis de sílice-alúminas.

<b>Soporte</b>	<b>% SiO<sub>2</sub></b>	<b>TEOS [ml]</b>	<b>ANN [g]</b>	<b>H<sub>2</sub>O [ml]</b>	<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O [ml]</b>	<b>NH<sub>4</sub>OH [ml]</b>
75Si	75	13.8	9.19	11.2	26	7.8
85Si	85	15.7	5.52	12.7	29.5	8.8
95Si	95	17.5	1.84	14.2	33	9.8
99Si	99	18.3	0.37	14.8	34.4	10.3
100Si	100	18.4	-	15	34.7	10.4

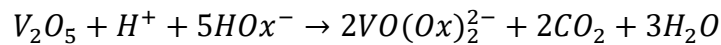
#### 4.1.2. Impregnación húmeda

La preparación de los catalizadores de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se realizó por impregnación húmeda, basándose en la metodología descrita por Santander [32]. Este método consiste en la deposición de un precursor metálico, en este caso del vanadio, sobre el soporte mediante el uso de una solución acuosa. La impregnación húmeda se utiliza ampliamente en la fabricación de catalizadores ya que permite un control preciso de la carga de metal en el soporte y, además, es un método simple y económico en comparación con otras técnicas de preparación.

Se utilizó metavanadato de amonio (MVA) como precursor de vanadio (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>, Sigma-Aldrich, 99%). Se consideraron la densidad superficial correspondiente al número de átomos de vanadio por nanómetro cuadrado y el área superficial de los soportes. En este caso, todas las impregnaciones se realizaron con un contenido de vanadio de 0.7 átomos por nanómetro cuadrado, según el trabajo realizado por Wachs [33] donde concluyó que con esta densidad superficial de vanadio se alcanza una cobertura tipo monocapa para un

soporte de SiO<sub>2</sub>. Estos catalizadores serán llamados V/75Si, V/85Si, V/95Si, V/99Si y V/100Si.

Se utilizó ácido oxálico hidratado (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Merck, Cas 144-62-7, ≥99%) para la disolución de NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> y la formación del complejo vanadio-oxalato, con una razón molar ácido oxálico/NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> de 2. Esto se debe a que el metavanadato de amonio puede disolverse fácilmente en una solución ácida, liberando el ion de vanadio, y luego el ácido oxálico presente en la solución forma un enlace con el ion de vanadio, lo que favorece una alta dispersión [34]–[36]. La estequiometría de la disolución del V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por el ácido oxálico es la siguiente [37]:



Donde  $Ox^{2-}$  representa el ion oxalato  $C_2O_4^{2-}$ .

Para formar este complejo se añadieron los gramos de ácido oxálico en agua destilada, 5 ml para todas las preparaciones, bajo campana y manteniendo una temperatura de 60°C y agitación constante de 400 rpm sobre una placa calefactora. Durante este proceso se agregó de a poco el MVA hasta obtener una disolución de color azul oscuro. Una vez disuelto se dejó enfriar hasta temperatura ambiente sobre la placa calefactora, sin dejar de agitar para evitar que precipite. En este punto se midió el pH con un pH-metro.

Una vez a temperatura ambiente, se agregó el soporte y se mantuvo una agitación constante de 400 rpm durante una hora sobre la placa calefactora.

Posteriormente se llevó la solución a un evaporador rotatorio con agitación constante a una temperatura de 80°C y en condiciones de vacío durante 2 horas. Una vez terminado este proceso se llevó a una estufa a 105°C durante la noche para luego ser calcinado en una mufla con aire estático a 500°C por 3 horas, con un incremento de temperatura de 10°C/min.

A continuación, en la tabla 4.2 se encuentran la densidad superficial, contenido másico de vanadio y cantidades utilizadas para cada catalizador.

Tabla 4.2. Densidad superficial, contenido de vanadio y cantidades utilizadas para la síntesis de catalizadores.

<b>Catalizador</b>	<b>át. V/nm<sup>2</sup></b>	<b>% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>Soporte impregnado [g]</b>	<b>NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> [g]</b>	<b>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [g]</b>
V/75Si	0.7	3.77	3.84	0.102	0.219
V/85Si	0.7	4.06	4.79	0.129	0.278
V/95Si	0.7	4.50	3.95	0.119	0.257
V/99Si	0.7	4.55	3.19	0.097	0.211
V/100Si	0.7	1.90	3.06	0.038	0.082

## 4.2. Caracterización de soportes y catalizadores

Con el objetivo de conocer las propiedades fisicoquímicas de los soportes y catalizadores preparados se realizaron las técnicas de caracterización mencionadas anteriormente.

### 4.2.1. Adsorción y desorción de N<sub>2</sub>

Se realizó la adsorción y desorción de N<sub>2</sub> a 77 K utilizando un equipo Micromeritics b y se determinó el área superficial específica  $S_{\text{BET}}$  según el método Brunauer–Emmett–Teller (BET). A la información de adsorción y desorción isoterma obtenida se le aplica el método numérico de BJH para obtener el volumen y diámetro aproximado de poro [38].

### 4.2.2. Reducción a temperatura programada con H<sub>2</sub> (TPR)

Para esta técnica se utilizó el equipo ChemBet 3000 TPR/TPD de Quantachrome disponible en el laboratorio. La muestra de catalizador, de tamaño entre 106 y 180  $\mu\text{m}$ , se deposita dentro de un reactor de cuarzo en forma de U, el cual luego se introduce en el horno del equipo.

En primer lugar, se realizó un pretratamiento con argón a 150°C con una rampa de 5°C/min para limpiar la superficie del catalizador. Luego se enfrió a temperatura ambiente para empezar la reducción programada con un flujo de H<sub>2</sub>/Ar al 10% calentándose hasta 700°C con una rampa de 5°C/min.

Debido a fallas persistentes manifestadas por el horno del equipo, se vio afectada su disponibilidad y la calidad de los resultados entregados. Considerando esto se decidió realizar esta caracterización sólo a los catalizadores V/85Si, V/95Si y V/100Si.

#### 4.2.3. Difracción de rayos X (XRD)

Las fases cristalinas del  $V_2O_5$  en la superficie del soporte fueron determinadas por XRD. Los patrones de difracción de rayos X fueron grabados con un difractómetro Bruker D4, ubicado en el Instituto de Geología Económica Aplicada (GEA) de la universidad de Concepción. El equipo está equipado de radiación  $CuK\alpha$  y el rango de  $2\theta$  será escaneado entre  $5$  y  $80^\circ$  a una velocidad de  $0.4^\circ/\text{min}$ .

#### 4.3. Pruebas cinéticas

Los experimentos fueron llevados a cabo en un reactor de lecho fijo compuesto por un tubo cilíndrico de acero inoxidable de  $3/8"$  de diámetro externo, el cual está cubierto por un horno calefactor. Adosada al reactor se encuentra una termocupla, la cual está conectada a un controlador de temperatura que regula la temperatura de reacción.

Las corrientes gaseosas de alimentación al reactor se realizan a través de los controladores de flujo conectados a las bombonas de oxígeno y nitrógeno disponibles en el laboratorio, y para la alimentación de metanol se circula una corriente de nitrógeno a través de un saturador con metanol líquido que se encuentra dentro de un baño térmico para controlar su temperatura. Así se tienen 3 controladores de flujo: uno para el  $N_2$  de saturación, otro para el  $N_2$  de dilución y el último para el aire.

A la salida del reactor se encuentra un cromatógrafo de gases SRI 8610C, el cual trabaja con un gas portador, helio ( $He$ ), y un gas de ignición de los detectores, hidrógeno ( $H_2$ ). Cuenta con un detector de ionización de llama (FID), un detector de ionización de llama con metanizador (FIDm) y un detector de conductividad térmica (TCD).

A continuación, en la figura 4.1 se presenta un esquema del sistema de reacción.



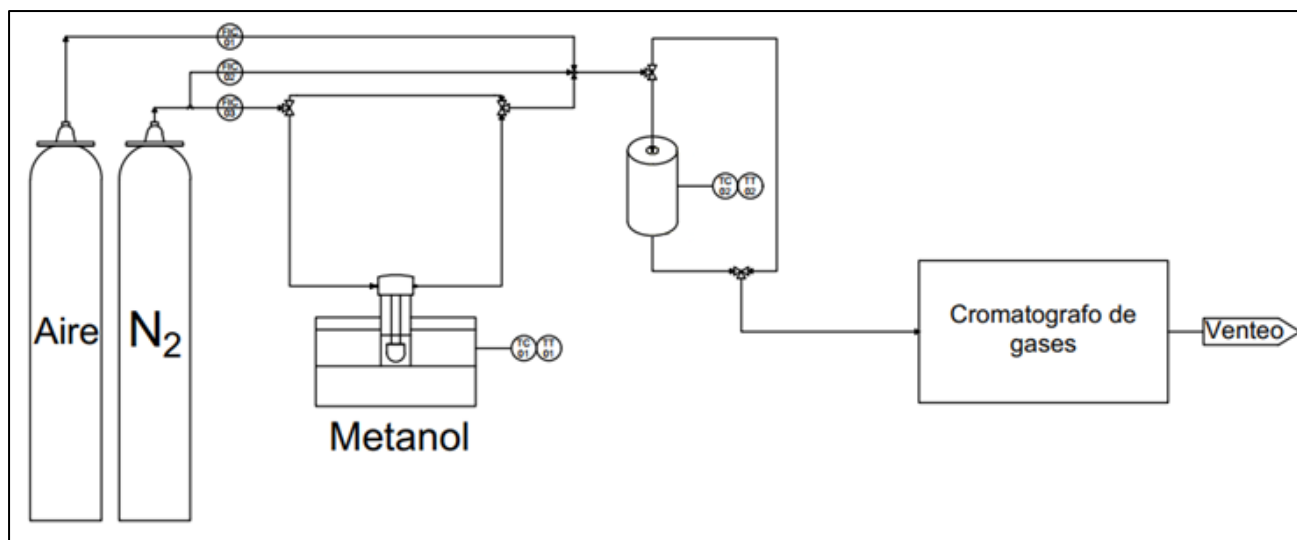


Figura 4.1. Sistema para la reacción de oxidación parcial de metanol [39].

Para controlar y visualizar los datos recopilados por el cromatógrafo de gases se utilizó el software Peak Simple, disponible en el computador conectado al equipo. Cada componente detectado requiere un factor de calibración (véase anexo A.1) para obtener los datos volumétricos de flujo.

El procedimiento para montar el sistema es el siguiente:

1. Tamizar las muestras de catalizador entre una malla de tamaño 106  $\mu\text{m}$  y una de 380  $\mu\text{m}$ .
2. Mezclar la masa de catalizador necesaria, ya tamizada, junto con arena de cuarzo en una proporción de 1:10 e introducirla en el reactor. Esta mezcla debe quedar situada a la mitad del reactor, sujetándola con lana de cuarzo en ambos extremos del tubo.
3. Introducir el reactor cargado dentro del horno calefactor y conectado al sistema de reacción. Se ubica la termocupla correctamente y se aísla el horno con lana de vidrio.
4. Comprobar la ausencia de fugas en todas las líneas.
5. Introducir el saturador con metanol dentro del baño térmico con agua suficiente a una temperatura de 25°C.
6. Verificar que los controladores de flujo y temperatura estén funcionando correctamente.
7. Realizar un pretratamiento con aire a 300°C para oxidar el catalizador.

Una vez realizados estos pasos el sistema se encuentra listo para empezar la reacción.

#### 4.3.1. Pruebas cinéticas variando la temperatura de reacción

Se realizaron pruebas de barrido de temperatura para cada uno de los catalizadores, variando la temperatura de 100 a 250°C. En primer lugar, se fijó la temperatura en 250°C para medir el flujo y estabilidad de la reacción, para luego descender a los 100°C y aumentar 25°C cada 3 horas hasta llegar a la temperatura máxima de 250°C nuevamente. Se utilizó un flujo fijo de 50 [ml/min] con 4% de metanol, 9% de O<sub>2</sub> y 87% de N<sub>2</sub>. Se verificó que estos porcentajes se mantuvieran constantes mediante los datos entregados por el cromatógrafo de gases. En la tabla 4.3 se presentan los flujos necesarios para estas proporciones.

Tabla 4.3. Flujos de alimentación al reactor para el experimento de barrido de temperaturas.

$F_{aire}$ [ml/min]	$F_{N_2dil}$ [ml/min]	$F_{N_2sat}$ [ml/min]
21.43	16.64	9.93

Los cálculos para obtener estos valores y los flujos a fijar en los controladores, o *set points*, se encuentran en el anexo A.2.

#### 4.3.2. Pruebas cinéticas variando el tiempo de residencia en el reactor

Para ver los efectos del tiempo de residencia en la reacción se realizaron pruebas variando el flujo total de entrada de los gases, y así variando el tiempo de residencia en el reactor, a dos catalizadores, V/75Si y V/99Si. Estos dos catalizadores fueron elegidos porque en las pruebas de barrido de temperatura mostraron la mayor diferencia en su selectividad y rendimiento, además de ser los extremos en cuanto a porcentaje de alúmina en el soporte, sin contar el catalizador V/100Si. Se determinó una temperatura de reacción de 225°C debido a que a esta temperatura se observa formación comparable de MF y DMM. Esta temperatura se mantuvo fija durante todo el experimento.

Se utilizaron las mismas proporciones para cada uno de los flujos, 4% de metanol, 9% de O<sub>2</sub> y 87% de N<sub>2</sub>. Se varió el flujo de alimentación manteniendo constante estas concentraciones cada 3 horas desde 20 [ml/min] hasta 80 [ml/min], mostrándose en la tabla 4.4 los flujos utilizados y el respectivo tiempo de residencia de los reactivos en el reactor. Se repitió el tiempo de residencia inicial al final de la reacción para medir el flujo y estabilidad de la reacción.

Tabla 4.4. Flujos de entrada al reactor y tiempos de residencia correspondientes.

<b>Flujo [ml/min]</b>	<b>Tiempo de residencia [<math>g_{cat} \cdot min/L</math>]</b>
80	2
65	3.08
50	4
40	5
30	6.6
20	10

Los flujos necesarios por fijar en los controladores para cada tiempo de residencia se encuentran en el anexo A.3.

## 5. Resultados y Discusión

### 5.1. Caracterización de soportes y catalizadores

#### 5.1.1. Adsorción y desorción de N<sub>2</sub>

Mediante esta caracterización se obtuvieron las isotermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> (disponibles en anexo A.4) y resultados de área superficial, volumen de poro y tamaño medio de poro presentados en la tabla 5.1 para las muestras de sílice-alúmina, y en la tabla 5.2 para los catalizadores preparados.

Las isotermas obtenidas son casi idénticas antes y después de impregnar el vanadio en el soporte. De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, las curvas se ajustarían a una isoterma tipo IV, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su lazo de histéresis, asemejándose a un lazo de histéresis tipo E [40], [41]. Es característica de los sólidos mesoporosos, y, además, el tamaño de poro superior a 2 nm corrobora esta clasificación.

El soporte 100Si, tratándose de sólo sílice, presenta el área superficial más baja entre los soportes. Al añadir la alúmina estas áreas aumentan considerablemente, para luego decrecer a medida que aumenta el porcentaje de alúmina añadido, pero manteniendo un valor alto.

Para una comparación más directa, las razones entre parámetros antes y después de la impregnación se encuentran en la tabla 5.3. Se observó una disminución en el área superficial para todos los catalizadores al soportar el metal, mientras que el tamaño y volumen de los poros presentan variaciones mínimas. Estas variaciones no son estadísticamente relevantes y pueden atribuirse al grado de error presente durante las mediciones. Al no observar un gran cambio en la estructura del soporte, es posible deducir la presencia de una monocapa de óxido de vanadio, la cual además al cubrir los poros superficiales reduciría el área superficial disponible.

Cabe destacar que el catalizador V/95Si presenta un máximo en área superficial que luego decrece para el catalizador V/99Si, el cual posee el menor contenido de alúmina.

Tabla 5.1. Parámetros obtenidos de la adsorción de N<sub>2</sub> para sílice-alúminas.

<b>Muestra</b>	<b>S<sub>BET</sub> [m<sup>2</sup>/g]</b>	<b>Volumen de poro [cm<sup>3</sup>/g]</b>	<b>Tamaño medio de poro [nm]</b>
75Si	370	0.39	4.71
85Si	400	0.39	4.88
95Si	448	0.58	4.59
99Si	451	0.65	5.64
100Si	183	0.32	15.48

Tabla 5.2. Parámetros obtenidos de la adsorción de N<sub>2</sub> para catalizadores de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sobre sílice-alúminas.

<b>Muestra</b>	<b>S<sub>BET</sub> [m<sup>2</sup>/g]</b>	<b>Volumen de poro [cm<sup>3</sup>/g]</b>	<b>Tamaño medio de poro [nm]</b>
V/75Si	291	0.39	4.97
V/85Si	351	0.31	4.73
V/95Si	445	0.52	5.09
V/99Si	402	0.63	6.83
V/100Si	175	0.32	14.21

Tabla 5.3. Razones entre parámetros antes y después de la impregnación del V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

<b>Muestra</b>	<b>Razón antes/después de impregnar</b>		
	<b>S<sub>BET</sub></b>	<b>Volumen de poro</b>	<b>Tamaño medio de poro</b>
V/75Si	1,27	1	0.95
V/85Si	1.14	1.26	1.03
V/95Si	1.01	1.12	0.90
V/99Si	1.12	1.03	0.83
V/100Si	1.05	1	1.09

### 5.1.2. Reducción a temperatura programada con H<sub>2</sub> (TPR)

Se realizó la reducción a temperatura programada a los catalizadores V/85Si, V/95Si y V/100Si. En la figura 5.1 se presentan los perfiles de consumo de H<sub>2</sub> respecto a la temperatura a la que ocurre la reducción.

Para los catalizadores V/95Si y V/100Si se observa sólo un pico de reducción a 500°C aproximadamente, mientras que para el catalizador V/85Si este se desplaza ligeramente a la derecha. El pico observado en cada caso es de baja intensidad debido al bajo contenido de vanadio en el material.

Comparándolo con el  $V_2O_5$  sin soportar en la literatura, el cual presenta su primera reducción a los 650°C aproximadamente [42], se puede afirmar que el uso de un soporte aumenta la reducibilidad de este óxido. Basado en estos resultados, el aumento de la alúmina en el soporte no tuvo un efecto significativo en la capacidad de reducción del catalizador, ya que las temperaturas de reducción son similares entre sí. La carga de  $V_2O_5$  si es determinante según lo estudiado [26], [43], efecto que no se observa en este estudio ya que todos los catalizadores fueron preparados con la misma concentración superficial de vanadio.

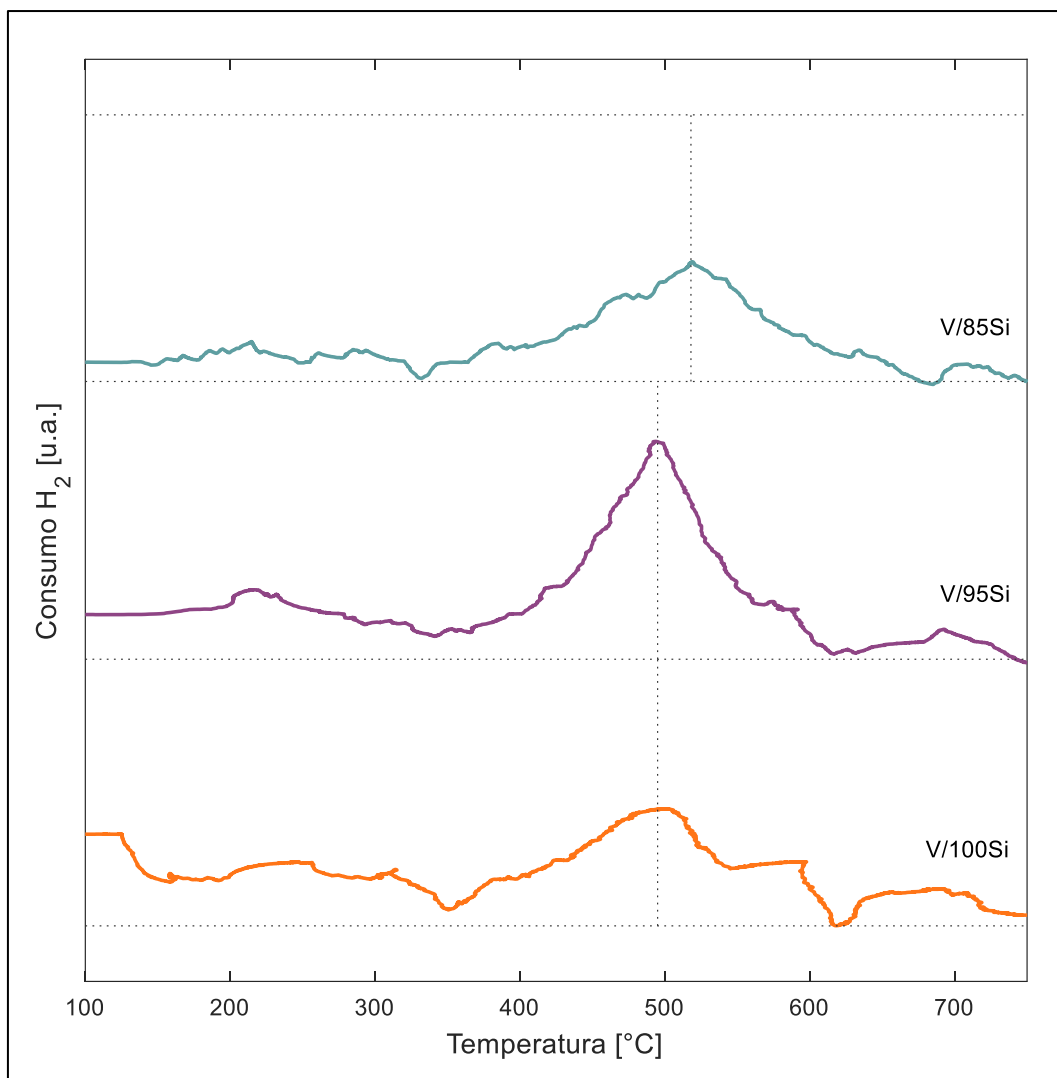


Figura 5.1. Perfil TPR para catalizadores V/85Si, V/95Si y V/100Si.

En un estudio realizado por Koranne et al. [26], donde se identificaron 3 picos de reducción para catalizadores de  $V_2O_5$  soportados en  $SiO_2$ , el primer pico a  $460^\circ C$  fue atribuido a la reducción de especies de vanadio presentes en la superficie del catalizador. Mientras tanto, los otros dos picos reportados entre  $540-580^\circ C$  y  $580-630^\circ C$  se vincularon a la reducción de una especie polimérica o cristalina. Esto indicaría la ausencia de cristales de vanadio en los catalizadores estudiados, lo cual era esperable debido a la baja carga utilizada. Esto se corrobora con los datos obtenidos de la fisisorción de  $N_2$ , los cuales sugieren la formación de una cobertura tipo monocapa de  $V_2O_5$ . Además, el comportamiento del soporte se asimila más al  $SiO_2$ , ya que bajas cargas de vanadio sobre  $Al_2O_3$  reportan dos picos asociados a la reducción de especies presentes en la superficie, lo que no se observó en este trabajo.

El desplazamiento del pico de reducción del catalizador V/85Si, considerando que los catalizadores de  $V_2O_5$  sobre  $Al_2O_3$  suelen reducirse antes que los soportados en  $SiO_2$  de acuerdo con Roozeboom et al. [43], puede ser consecuencia de una intensidad de señal baja o de alteraciones mencionadas en la metodología.

### 5.1.3. Difracción de rayos X (XRD)

En la figura 5.2 se puede observar el espectro XRD para las sílice-alúminas. Se puede afirmar que el material es amorfo, ya que los difractogramas obtenidos no muestran un patrón de difracción distintivo, sino un “halo” principal entre los  $20$  y  $30^\circ 2\theta$ , lo que indica la falta de una estructura cristalina.

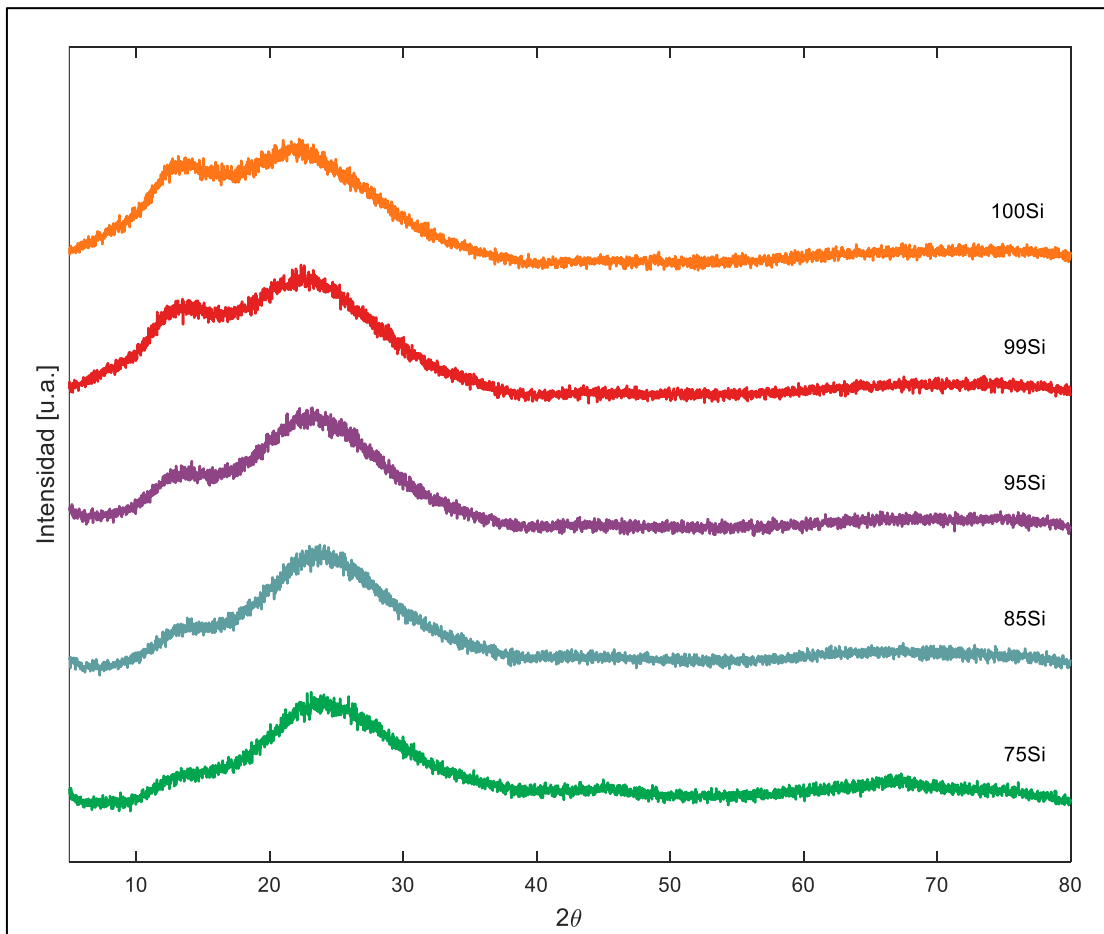


Figura 5.2. Espectro obtenido a partir de XRD para sílice-alúminas con contenido másico de  $Al_2O_3$  variable.



En la figura 5.3 se puede observar el espectro XRD para los catalizadores preparados. Entre los dos conjuntos de difractogramas, es decir, antes y después de impregnar, no se detectan diferencias ni picos correspondientes a especies cristalinas de  $V_2O_5$ . Esto se corrobora con los resultados anteriores y es consistente con lo planteado por Wachs [33], afirmando que no se llegaron a formar cristales de vanadio durante la impregnación sino una cobertura tipo monocapa del óxido sobre las sílice-alúminas, lo cual era el objetivo en la síntesis de los catalizadores.

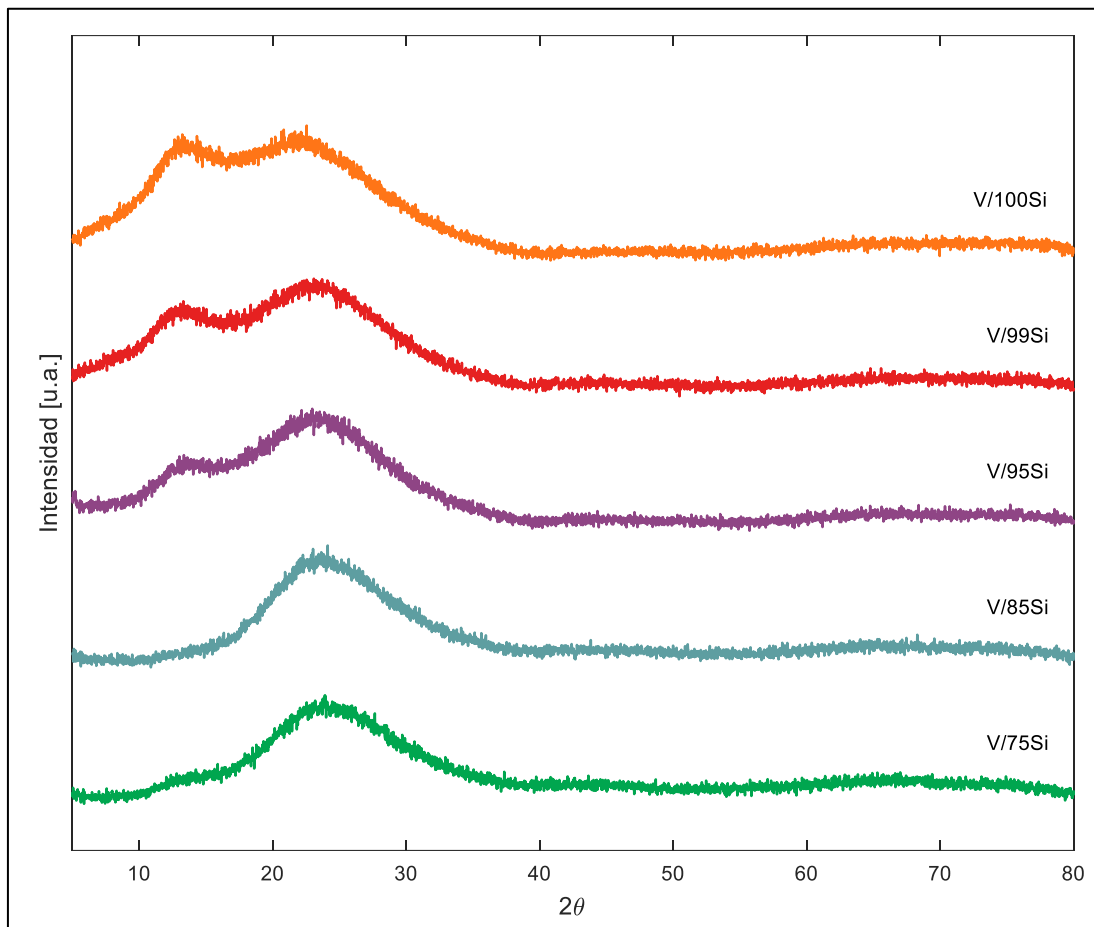


Figura 5.3. Espectro obtenido a partir de XRD para catalizadores de  $V_2O_5$  sobre sílice-alúminas con contenido másico de  $Al_2O_3$  variable.

En ambas figuras se observa un pico que aparece entre los 13-15°  $2\theta$  y que disminuye a medida que aumenta el porcentaje de alúmina. Esto no fue observado en otros estudios de sílice-alúminas, por lo que se desconoce si es propio de este compuesto.

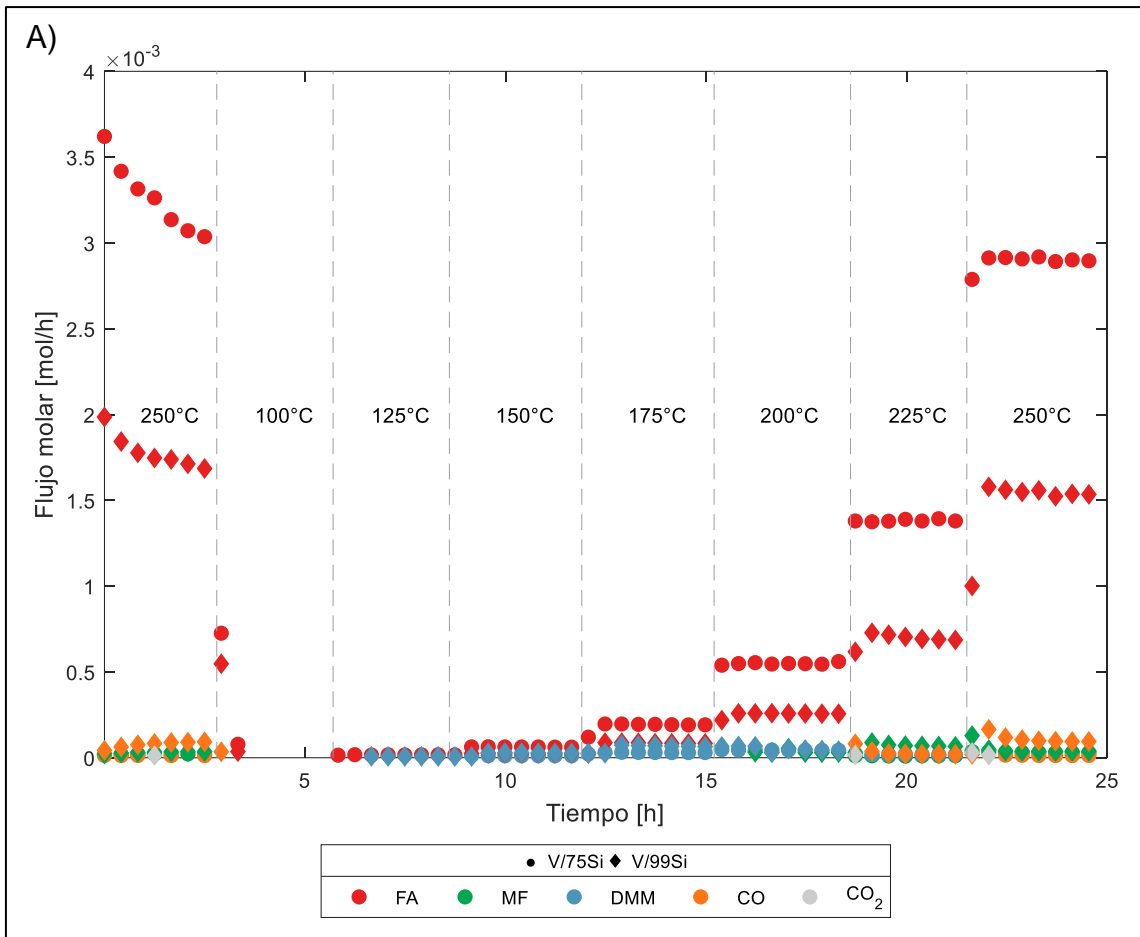
## 5.2. Pruebas cinéticas

### 5.2.1. Pruebas cinéticas variando la temperatura de reacción

Para motivos de comparación, se agruparon los catalizadores en dos grupos:

- V/75Si y V/99Si, debido a que representan los dos extremos de este estudio en términos de porcentaje de alúmina presente en el soporte permitiendo comparar cómo esta variación afecta la actividad de los catalizadores en las pruebas catalíticas.
- V/99Si y V/100Si, para contrastar la adición de un pequeño porcentaje de alúmina a un soporte de sólo sílice y cómo la aparición de sus propiedades altera el desempeño del catalizador.

En la figura 5.4 se presenta la actividad catalítica de los catalizadores V/75Si y V/99Si expresada en flujos molares de productos y reactivos, en función del tiempo de reacción, medidos a diferentes temperaturas. Las gráficas correspondientes a los catalizadores V/85Si y V/95Si se presentan en el anexo A.5. Para la formación de productos, se observa actividad desde los 125°C para ambos, con flujos molares similares hasta los 175°C. En cuanto a estabilidad, se muestran estables en el tiempo y ninguno de los dos se desactiva a altas temperaturas.



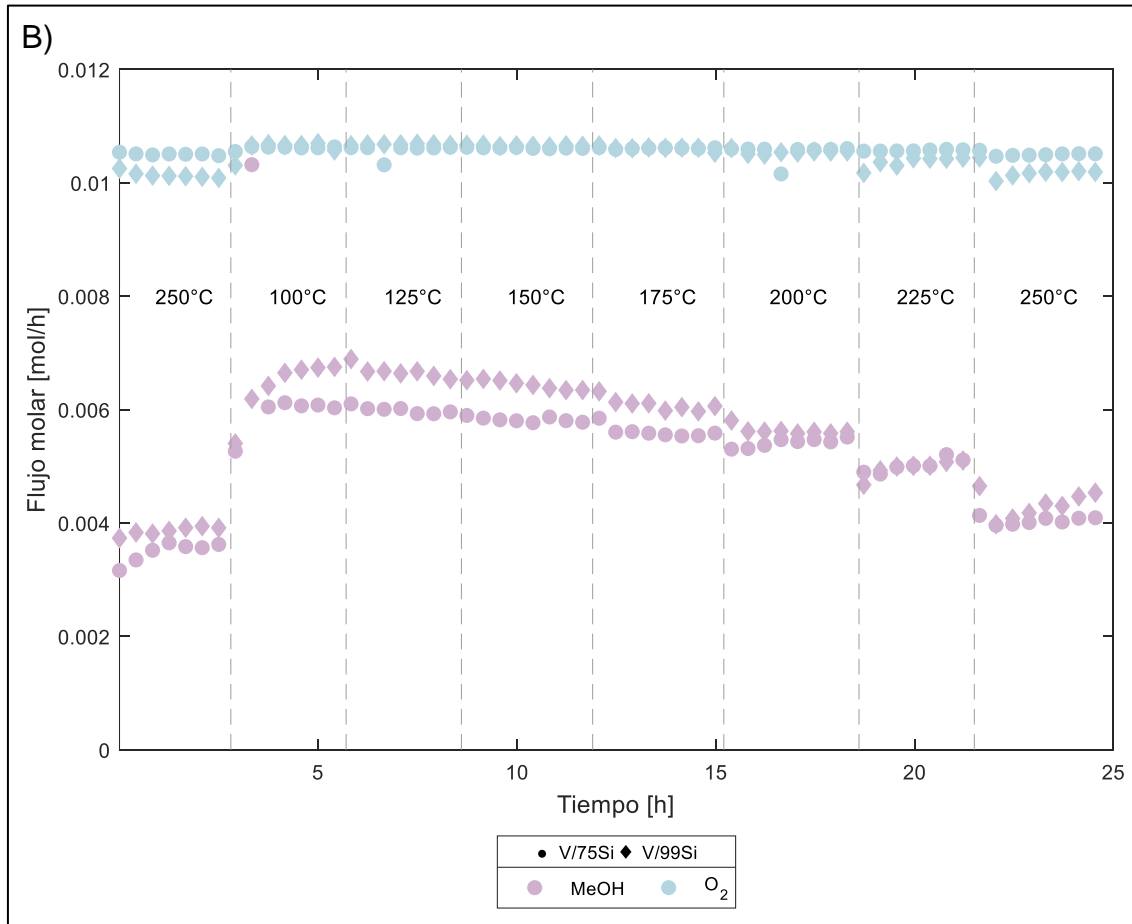
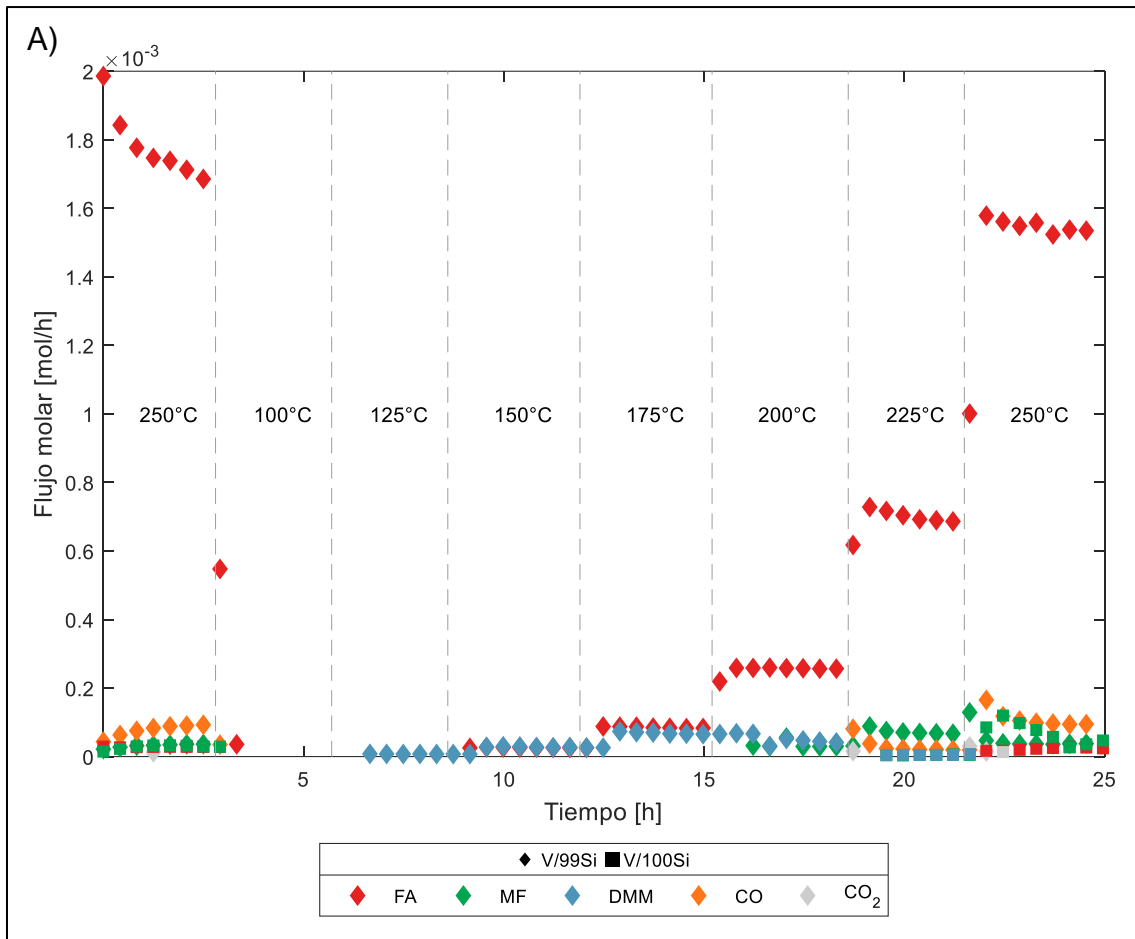


Figura 5.4. Actividad catalítica de catalizadores (●) V/75Si y (◆) V/99Si para: A) productos de la reacción, B) reactivos de la reacción.

En la figura 5.5 se presenta la actividad catalítica del segundo par de catalizadores, V/99Si y V/100Si. El catalizador V/100Si muestra formación de productos sólo desde los 225°C y una muy limitada. Esto evidencia cómo la adición de la alúmina al óxido de vanadio soportado en sílice tuvo un impacto positivo en el catalizador aumentando considerablemente su actividad, lo que implica su influencia en el paso cinéticamente relevante. En cuanto a estabilidad, también se muestran estables en el tiempo y ninguno de los dos se desactiva a altas temperaturas.



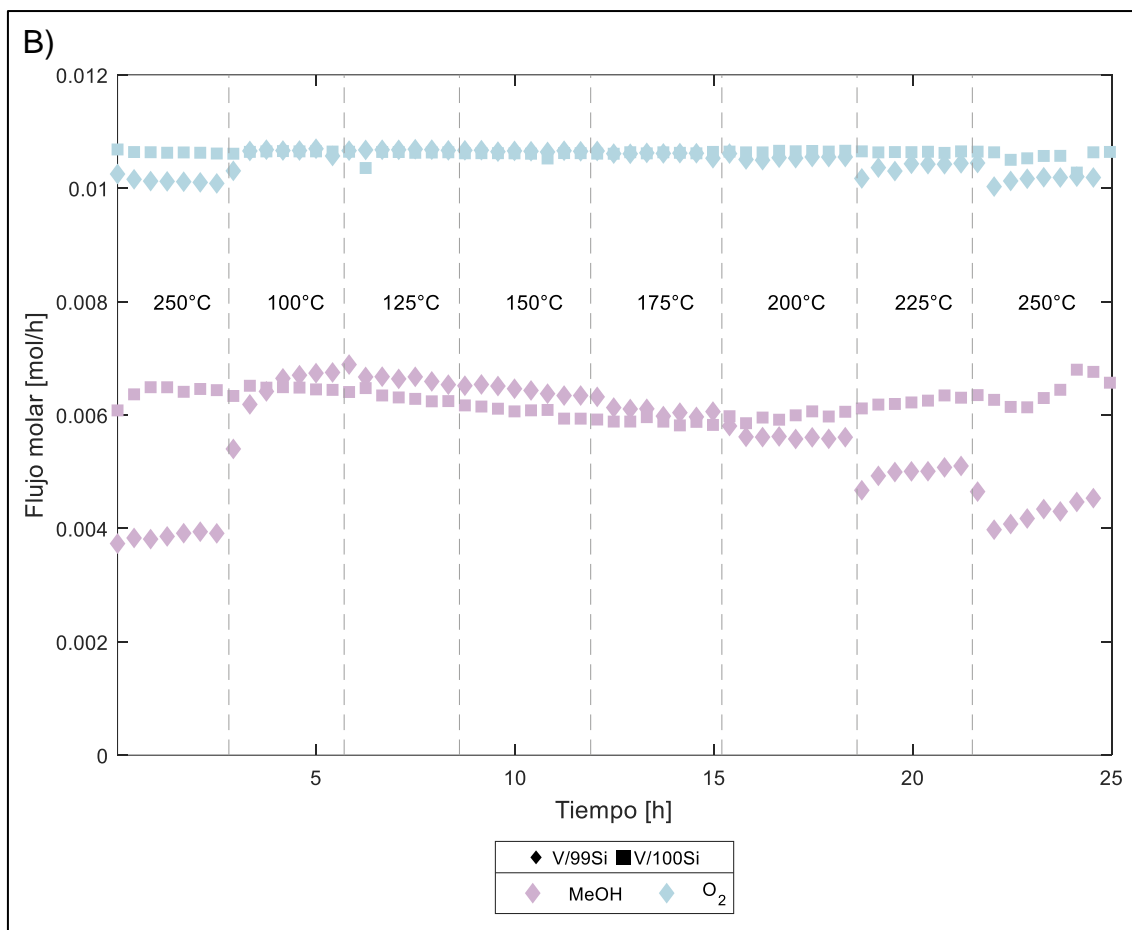


Figura 5.5. Actividad catalítica de catalizadores (♦) V/99Si y (■) V/100Si para: A) productos de la reacción, B) reactivos de la reacción.

En la figura 5.6 se presenta la conversión de metanol para el catalizador V/75Si junto con el rendimiento de los productos, para todas las temperaturas de reacción. De igual manera, en la figura 5.7 se muestra la conversión y rendimiento para el catalizador V/99Si. El procedimiento de cálculo y resultados de conversión para todos los catalizadores se encuentra detallado en el anexo A.6, mientras que el procedimiento y resultados de selectividad y rendimiento de productos están disponibles en el anexo A.7 y A.8 respectivamente.

La conversión de metanol es similar para este par de catalizadores, con un máximo de 34% para el catalizador V/75Si y un 36% para el catalizador V/99Si. A partir de los 175°C se observa una tendencia hacia FA mucho mayor para el catalizador V/75Si logrando un rendimiento de casi 50%, el más alto entre los demás catalizadores. Mientras, el catalizador V/99Si, a pesar de presentar un rendimiento de FA mayor al de los demás productos,

muestra un rendimiento mayor de DMM y MF que el catalizador V/75Si. El catalizador V/99Si empieza a formar productos de oxidación completa a partir de los 225°C, a diferencia del catalizador V/75Si con el cual aparecen a los 250°C.

Cabe destacar que el catalizador V/99Si baja la producción de MF hacia los 250°C y a la vez aumenta la de CO, lo que significa una descomposición del MF a CO a altas temperaturas.

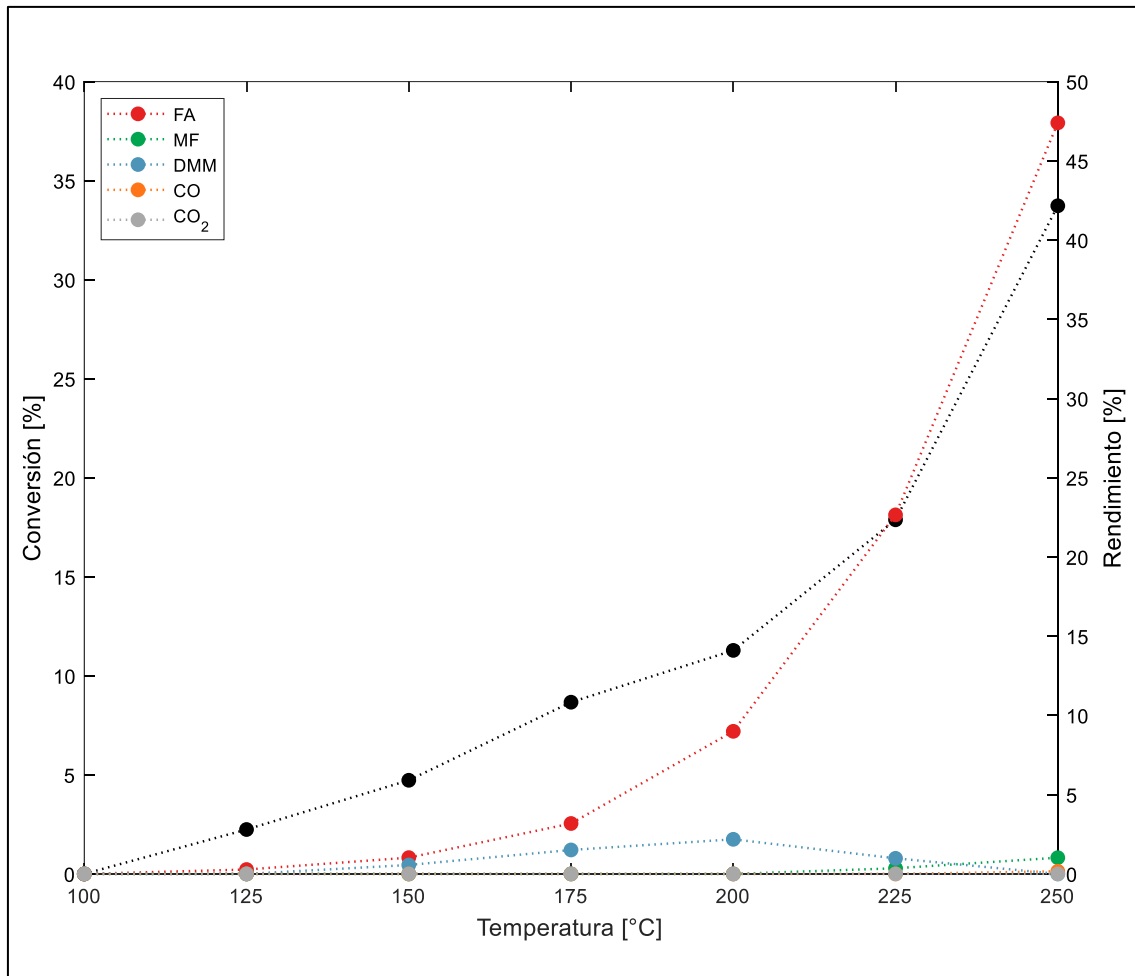


Figura 5.6. Conversión de metanol (eje izquierdo, en negro) y rendimiento de productos (eje derecho, en colores) de la reacción para el catalizador (●) V/75Si a distintas temperaturas.

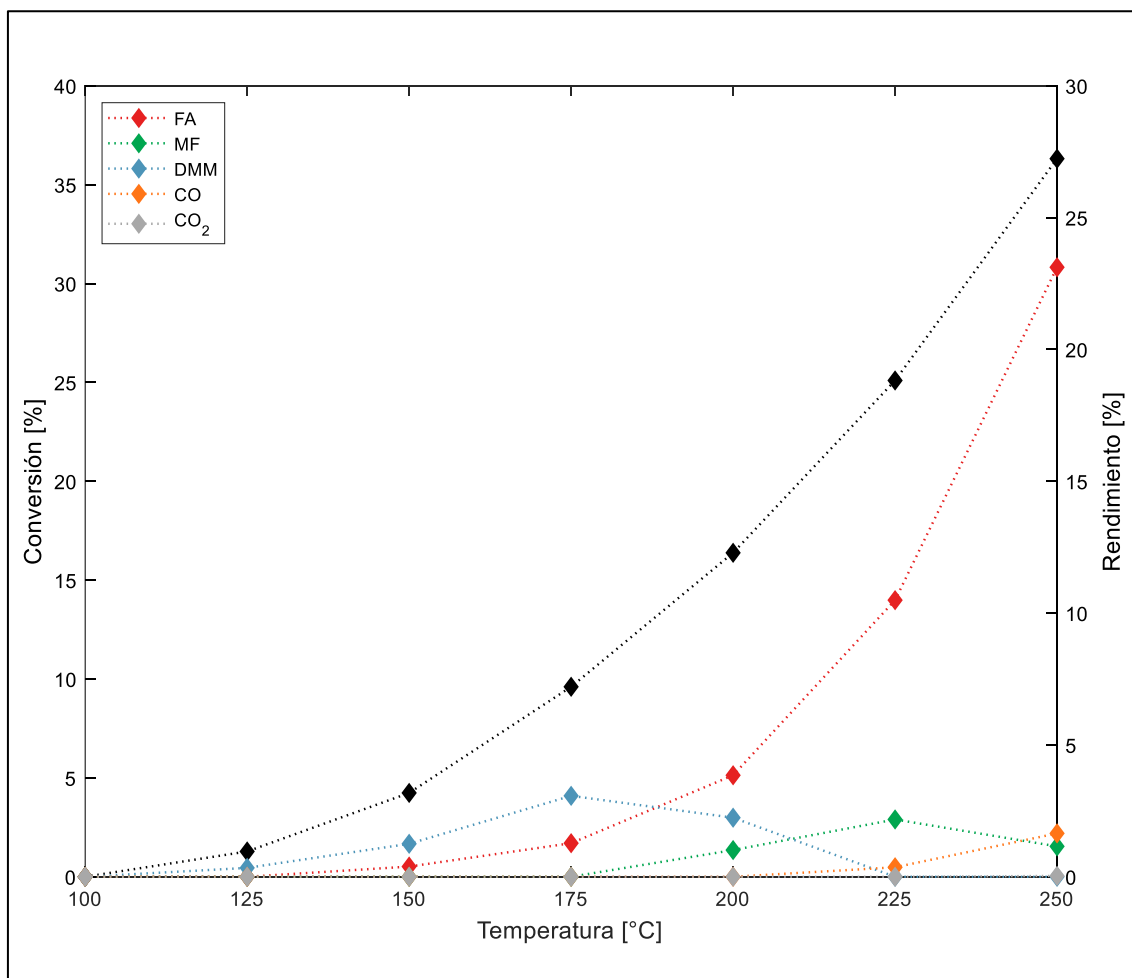


Figura 5.7. Conversión de metanol (eje izquierdo, en negro) y rendimiento de productos (eje derecho, en colores) de la reacción para el catalizador (♦) V/99Si a distintas temperaturas.

Para resaltar la diferencia entre la producción de MF y DMM, se muestra en la figura 5.8 sólo el rendimiento de estos productos para ambos catalizadores. Se observa cómo con el catalizador V/99Si la producción de DMM empieza a una temperatura menor (25°C antes, a los 125°C) que con el catalizador V/75Si, lo mismo con la producción de MF (25°C antes, a los 200°C). Además de presentar valores de rendimiento mayores para ambos productos, alcanza estos máximos antes que con el catalizador V/75Si (a los 175°C para el DMM y a los 225°C para el MF). A pesar de esto, no se debe ignorar el hecho de que estos valores de rendimiento no llegan a un 4%.



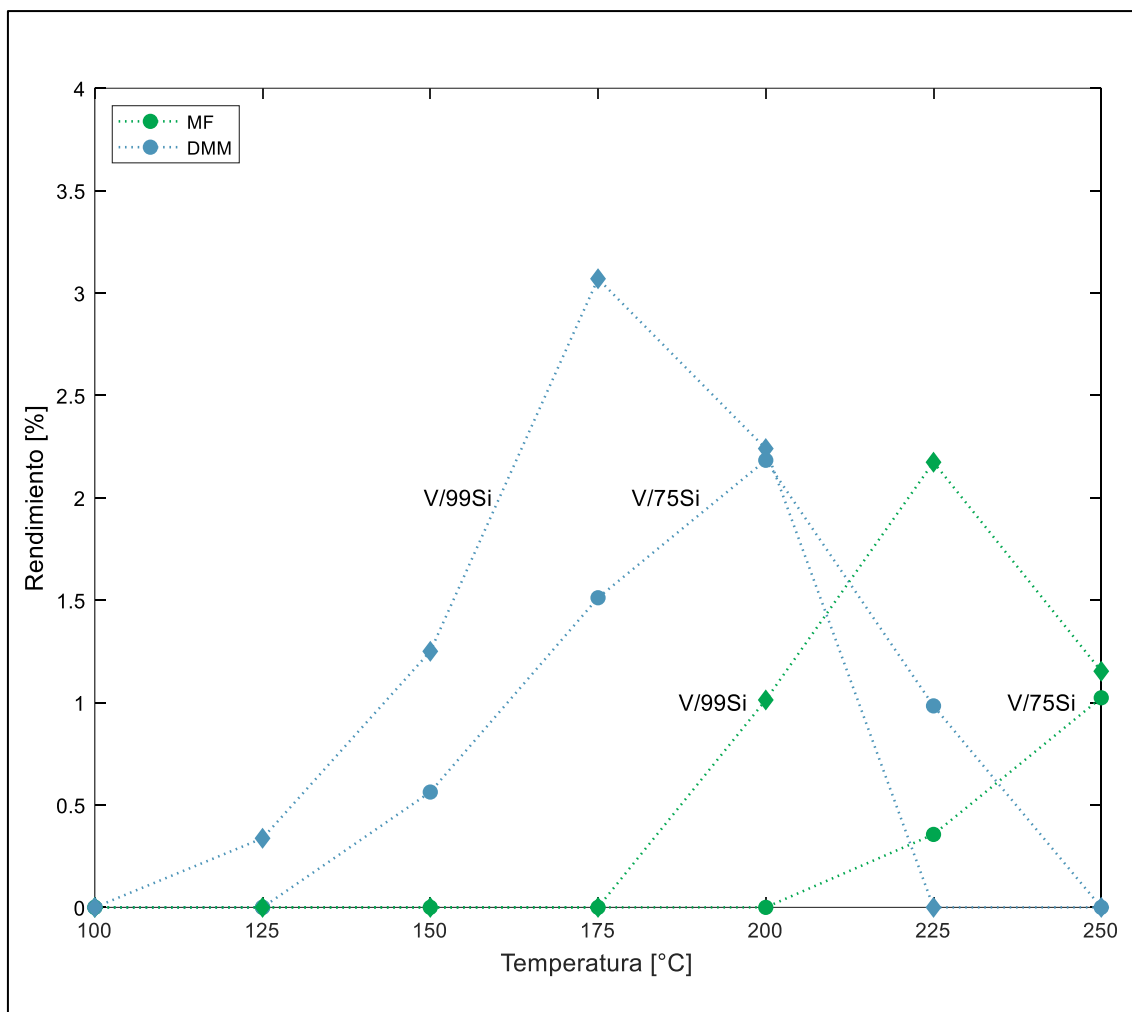


Figura 5.8. Rendimiento de MF y DMM para catalizadores (●) V/75Si y (◆) V/99Si a distintas temperaturas.

Ahora, al observar el comportamiento del catalizador V/100Si, destaca su nula actividad a temperaturas inferiores o iguales a 200°C. A 225°C empieza la reacción, obteniéndose un valor de conversión muy bajo que luego decrece al llegar a la temperatura máxima. Este comportamiento no parece tener explicación lógica, por lo que, al ser un porcentaje de conversión tan bajo, puede atribuirse a errores entre las mediciones de flujo. De hecho, se ve en la figura 5.5.B cómo el flujo de metanol presenta una perturbación importante justo a los 250°C. Se destaca el rendimiento de MF, siendo el más alto entre los demás productos e incluso entre los demás catalizadores, pero aún un valor muy bajo (2.3%).

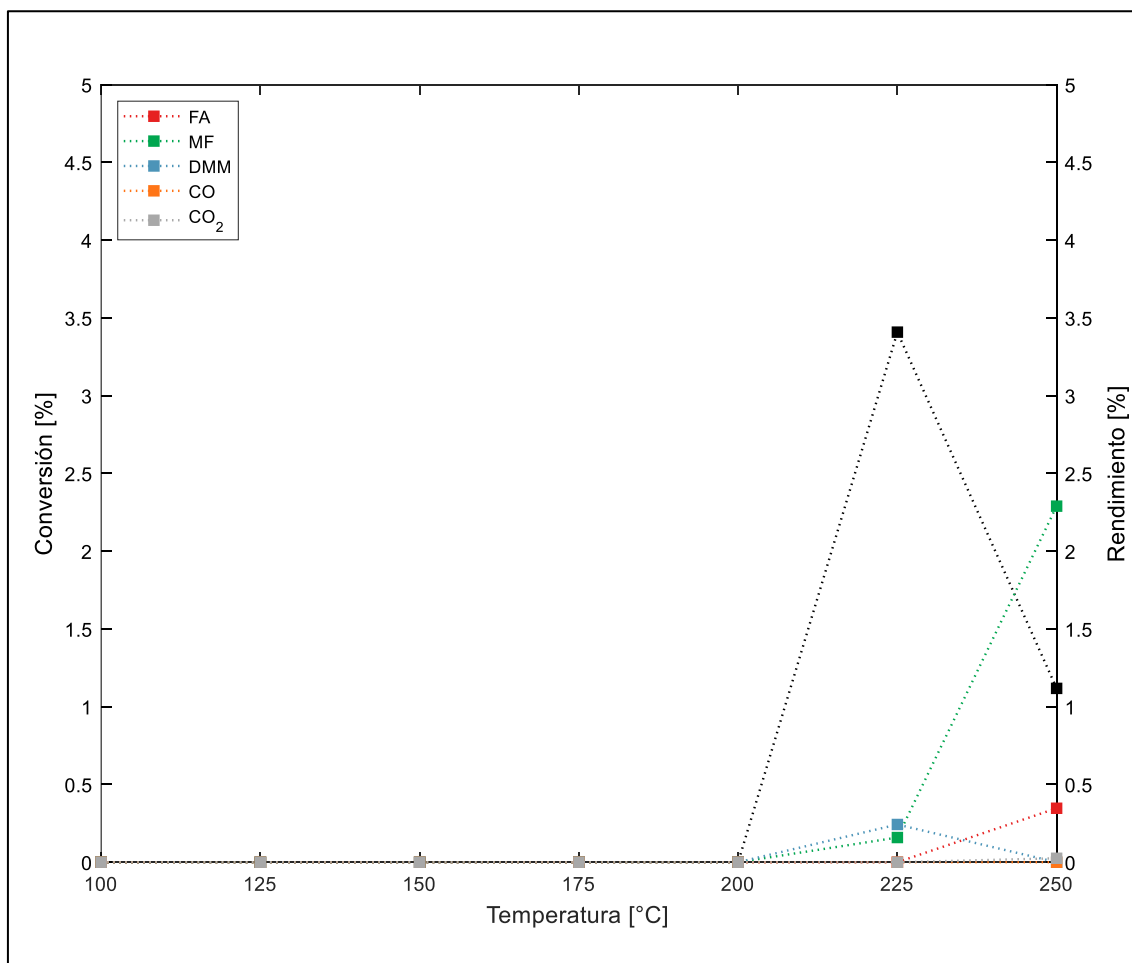


Figura 5.9. Conversión de metanol (eje izquierdo, en negro) y rendimiento de productos (eje derecho, en colores) de la reacción para el catalizador (■) V/100Si a distintas temperaturas.

Según el mecanismo propuesto por Broomhead et al. [16], el paso cinéticamente relevante es la deshidrogenación oxidativa del metanol, catalizada por sitios redox y dando lugar a la formación del formaldehído. La formación de DMM a través del hemiformal sería catalizada por sitios ácidos Brønsted. Los resultados anteriores indican que la adición de la alúmina a un catalizador de  $V_2O_5/SiO_2$  potenció sus propiedades, promoviendo la deshidrogenación del metanol e incrementando la actividad, y aportó la acidez tipo Brønsted necesaria para la producción de DMM. Con este porcentaje de alúmina, el catalizador V/99Si obtuvo un 100% de selectividad hacia DMM a los 125°C, que se mantuvo sobre el 70% hasta los 175°C. Al aumentar la proporción de alúmina en cambio, se adoptó otro comportamiento, reduciendo el rendimiento de este producto y produciendo más FA. Esto significa que la

presencia de la alúmina en la sílice aportó acidez Brønsted, pero una mayor cantidad llevó al predominio de una acidez tipo Lewis, tal como menciona Rajagopal et al. [21].

Considerando la diferencia entre los catalizadores V/100Si y V/99Si, se podría concluir que la alúmina mejoró la reducibilidad del óxido de vanadio con mayor eficiencia que el sílice, efecto reportado por distintos autores [26], [42], [44]. Esto no se vió reflejado en los experimentos de TPR (sección 5.1.2), aunque cabe recalcar que estas pruebas se vieron afectadas por problemas con el horno del equipo, y además, el bajo contenido de vanadio en las muestras y la masa utilizada en las mediciones puede haber influido en lo observado. La producción de FA que crece con la adición de la alúmina podría atribuirse a un aumento de estas propiedades redox, pero no se observó una mayor conversión de metanol. Se puede decir que al disminuir la acidez Brønsted, el ciclo de producción de DMM perdió prioridad y la reacción se inclinó hacia la formación de FA.

Para observar el efecto de la acidez otorgada por la alúmina a los catalizadores, se exhibe en la figura 5.10 cómo varía el rendimiento para la formación de DMM en función del porcentaje másico de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presente en el soporte. Esto por el rango de temperaturas en el cual se registró su producción, 125 a 225°C, mientras que para el MF fue de 200 a 250°C.

En primer lugar, se observa cómo el catalizador soportado en  $\text{SiO}_2$  presentó una producción de DMM recién a los 225°C con un rendimiento menor a 0.5%. Al añadir un pequeño porcentaje de alúmina al soporte, la formación de DMM empezó 100°C antes que para el soportado en sílice, indicando que la alúmina aporta una cantidad importante de sitios ácidos Brønsted, en línea con lo afirmado por Agliullin et al. [10] sobre las sílice-alúminas. El catalizador V/99Si es el único que formó DMM a esta temperatura.

Al aumentar el porcentaje de alúmina a un 5%, la formación de este compuesto cambia su comportamiento, empezando a los 125°C, llegando a su máximo a los 200°C y luego decreciendo a los 225°C. Esta tendencia se mantuvo y a la vez, los valores de rendimiento disminuyeron a medida que se aumentó el contenido de alúmina. Entre estos, es el catalizador V/95Si con el cual se alcanzó el mayor rendimiento de DMM para este experimento, con un 3.3% a 200°C, pero también es el que presentó la menor conversión de metanol (11.3% a esta temperatura y 22% como máxima). Al mismo tiempo, es el que reportó un mayor valor de área superficial en la caracterización de los catalizadores, lo que

podría significar que el catalizador V/99Si comparado con V/95Si, al poseer un área superficial menor ve limitada la disponibilidad de sitios ácidos activos en su superficie. Esto corrobora lo dicho anteriormente sobre el predominio de los sitios: al aumentar el contenido de alúmina disminuye la acidez Brønsted, evidenciado con el descenso en la producción de DMM.

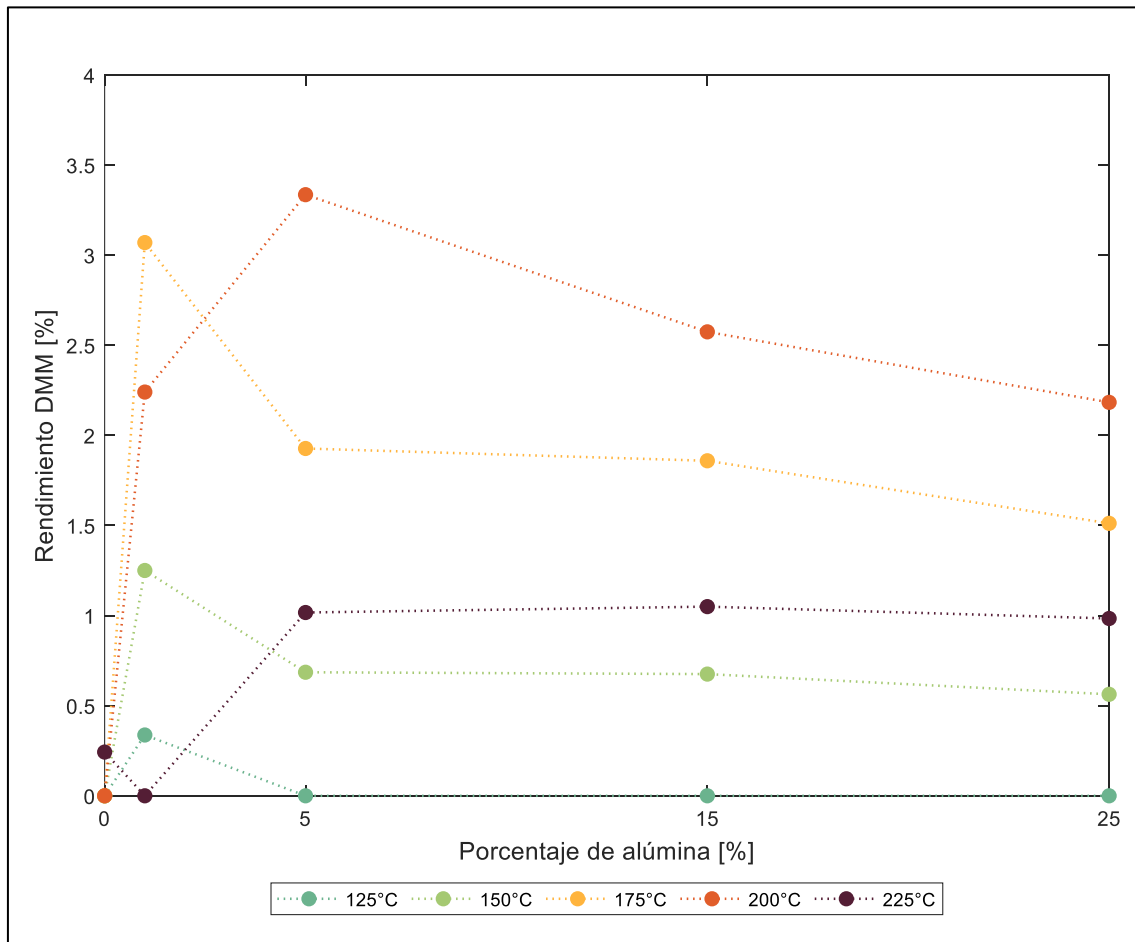


Figura 5.10. Rendimiento de DMM en función del porcentaje másico de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presente en el soporte para distintas temperaturas.

#### 5.2.1.1. Energía de activación aparente

El cálculo aproximado de la energía de activación aparente fue posible sólo para algunos casos, debido a la limitación del uso de un modelo de reactor diferencial a conversiones de metanol menores a 20%. Se consideraron de igual manera dos puntos con conversiones ligeramente superiores a 20% con el fin de tener más datos disponibles.

Fue posible obtener las velocidades de reacción al usarse los catalizadores V/75Si, V/85Si, V/95Si y V/99Si a temperaturas entre 125 y 225°C (véase anexo A.9 para el procedimiento de cálculo y resultados de velocidad de reacción).

En la figura 5.11.A se encuentran las velocidades de formación de FA en función de la temperatura de reacción y en la figura 5.11.B las velocidades de formación de DMM en conjunto con MF, para una comparación del efecto de la alúmina en el tipo de sitio activo que posee cada catalizador. Se observa un aumento considerable en la velocidad de formación de FA con el aumento del contenido de alúmina, pero también una disminución para la formación de DMM y MF. Considerando al hemiformal como intermediario de reacción para ambos productos, una mayor presencia de alúmina desfavorece su formación, catalizada por sitios ácidos Brønsted, priorizando la formación de FA.

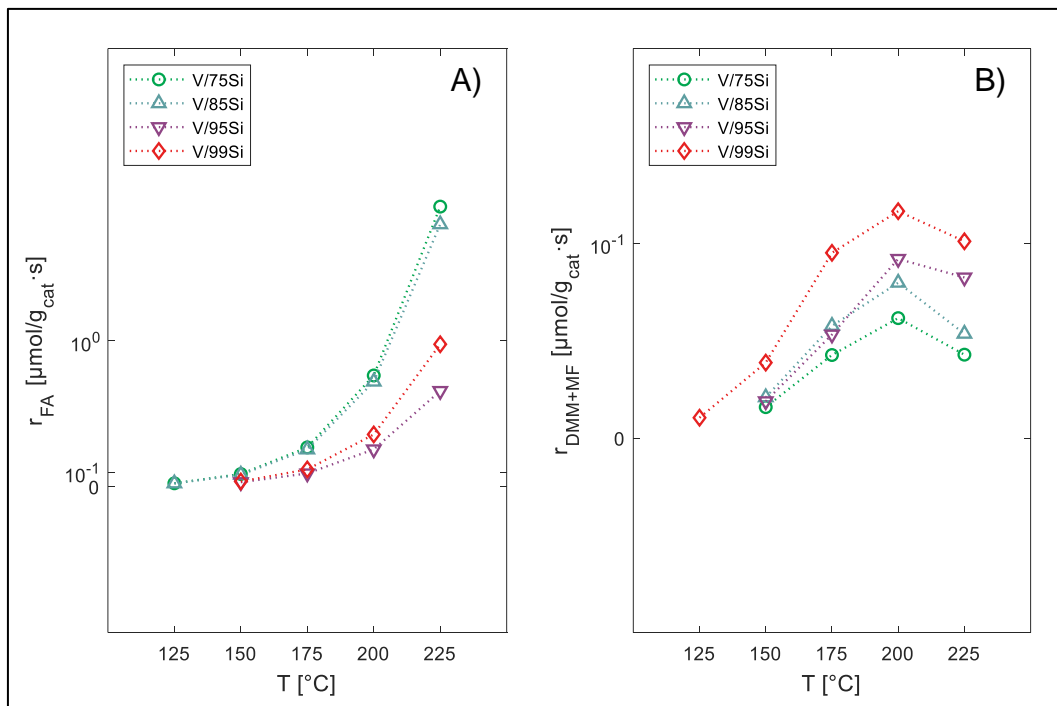


Figura 5.11. Velocidad de formación para catalizadores V/75Si, V/85Si, V/95Si y V/99Si de: A) FA, B) DMM + MF.

Debido a la cantidad de datos obtenidos se hicieron cálculos de energía de activación aparente, procedimiento disponible en el anexo A.10, a partir de la velocidad de formación de FA y DMM y de la velocidad de consumo de MeOH.

En la figura 5.12.A se presenta el gráfico semi logarítmico con el ajuste a la ecuación de Arrhenius realizado a partir de la velocidad de consumo de metanol para todos los catalizadores, utilizándose los datos de logaritmo natural de velocidad de reacción y el inverso de la temperatura en [K]. Análogamente, se realiza el ajuste a partir de la velocidad de formación de FA, presentado en la figura 5.12.B, y la velocidad de formación de DMM, presentado en la figura 5.12.C. Para este último se consideraron los valores en los cuales la producción de DMM iba en aumento, descartando los puntos en los que empieza a decrecer, para obtener un mejor ajuste.

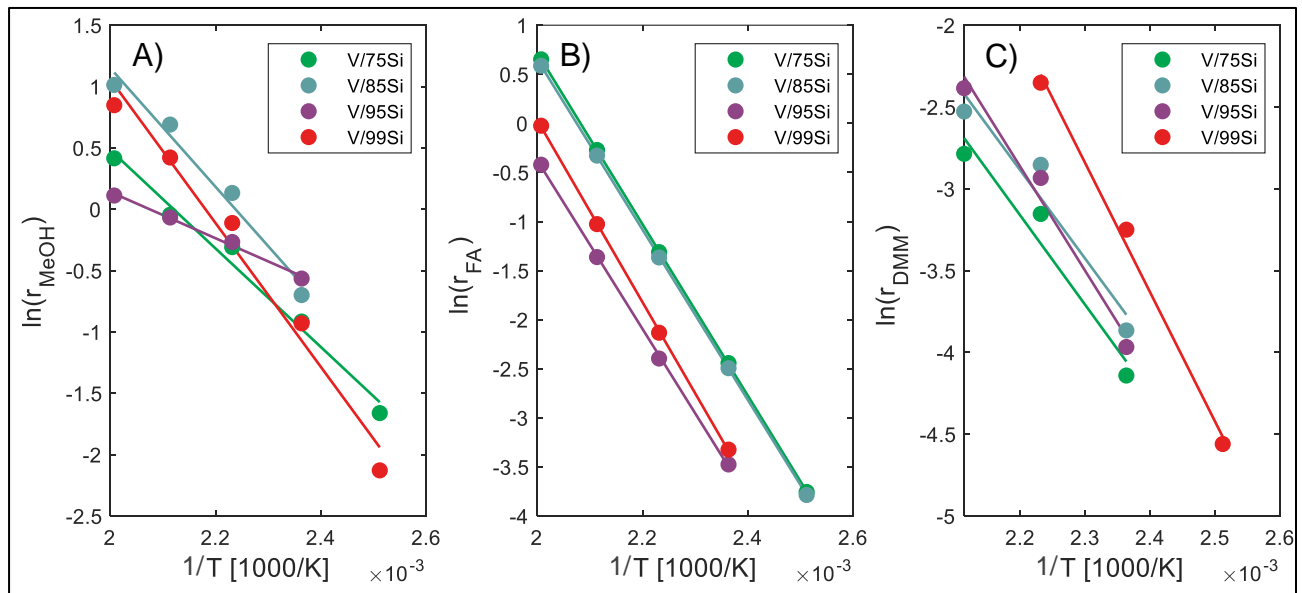


Figura 5.12. Ajuste tipo Arrhenius para catalizadores V/75Si, V/85Si, V/95Si y V/99Si a partir de: A) velocidad de consumo de metanol, B) velocidad de formación de FA, C) velocidad de formación de DMM.

En la tabla 5.4 se encuentran los valores de energía de activación aparente obtenidos con los ajustes anteriores. Considerando la energía de activación para la formación de DMM, se puede ver que disminuye al aumentar el contenido de alúmina en el catalizador. Esta tendencia indica que la acidez aportada por la alúmina mejora la calidad del sitio activo para formar DMM, lo que no significó una mayor producción. Para el consumo de metanol los valores fluctúan bastante pero también se observa una disminución en la energía de activación con la adición de la alúmina.

Tabla 5.4. Energía de activación aparente para catalizadores V/75Si, V/85Si, V/95Si y V/99Si.

<b>Energía de activación aparente [kJ/mol]</b>	<b>V/75Si</b>	<b>V/85Si</b>	<b>V/95Si</b>	<b>V/99Si</b>
A partir del consumo de MeOH	33.39	40.24	15.70	48.74
A partir de la formación de FA	72.60	72.10	71.44	77.15
A partir de la formación de DMM	45.45	44.93	52.92	65.68

En cuanto al balance de carbono (detalle disponible en el anexo A.11), se obtuvieron porcentajes bajos de error absoluto entre la cantidad de átomos de carbono alimentada y la que sale del reactor. Este porcentaje crece a medida que aumenta la temperatura, lo que sugiere la aparición de otros subproductos de la oxidación parcial de metanol, como ácido fórmico o dimetiléter. Estos compuestos no fueron detectados por el GC, por lo que no se puede afirmar su formación ni cuantificarla. Los mayores porcentajes de error fueron presentados para el catalizador V/75Si a 250°C y para el catalizador V/99Si a 225°C (15 y 12% respectivamente).

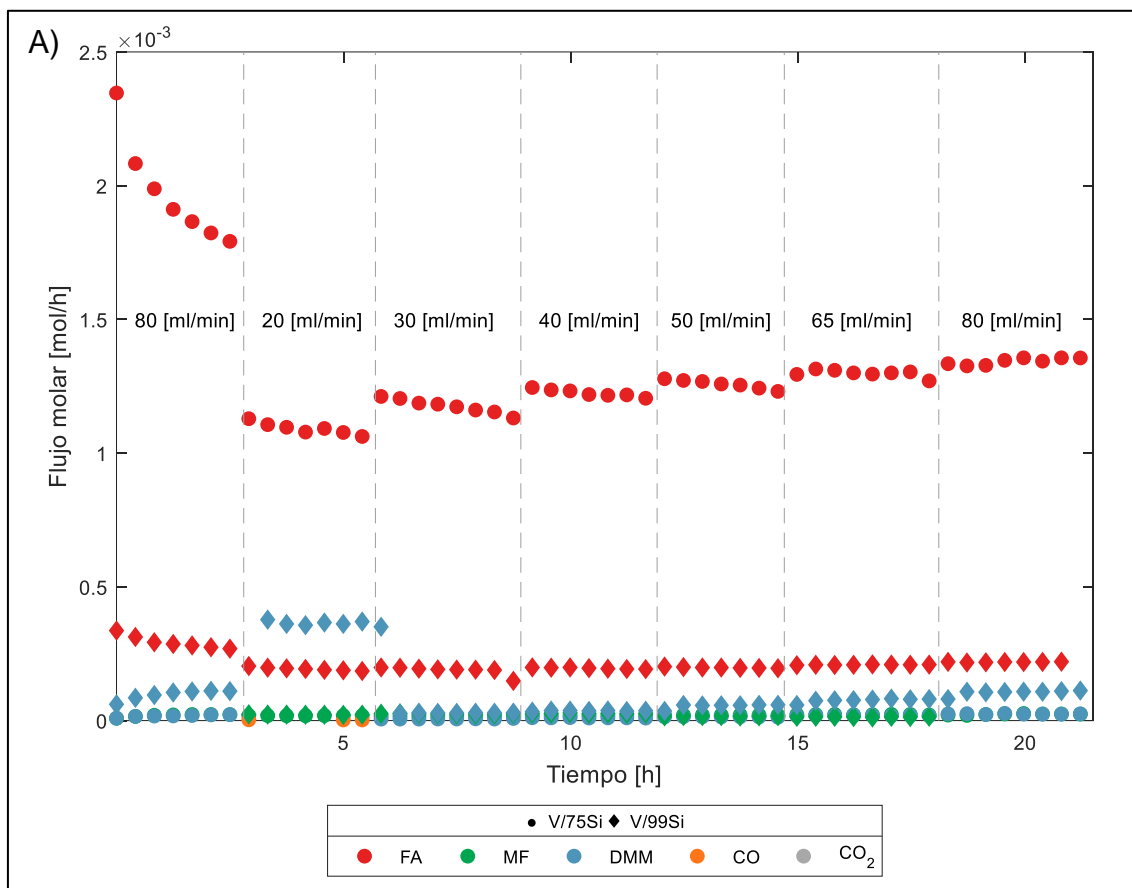
En adición, se determinó la inexistencia de limitaciones de transporte para estos experimentos en el anexo A.12.

### 5.2.2. Pruebas cinéticas variando el tiempo de residencia en el reactor

Teniendo en cuenta los resultados expuestos en el barrido de temperaturas, se seleccionaron los catalizadores V/75Si y V/99Si para las pruebas variando el tiempo de residencia en el reactor, a una temperatura fija de 225°C. En los anexos A.6-A.8 se encuentran los resultados de conversión, selectividad y rendimiento obtenidos para ambos catalizadores. Dado que los valores de conversión no varían mucho entre pruebas, se decidió ilustrar el efecto del tiempo de residencia sobre la selectividad hacia los productos de la reacción.

En la figura 5.13 se presenta la actividad catalítica de los catalizadores V/75Si y V/99Si con los flujos molares de productos y reactivos de la reacción, en función del flujo total en [ml/min] alimentado al reactor (a mayor flujo, menor tiempo de residencia). En cuanto a estabilidad, se muestran estables en el tiempo. El catalizador V/75Si presentó un mayor consumo de metanol en todos los puntos logrando una conversión máxima de 31%, en comparación con el máximo de 18% obtenido por el catalizador V/99Si. Mientras que para

el catalizador V/99Si la formación de FA se mantiene constante, para el catalizador V/75Si varía aumentando su producción a menores tiempos de residencia.





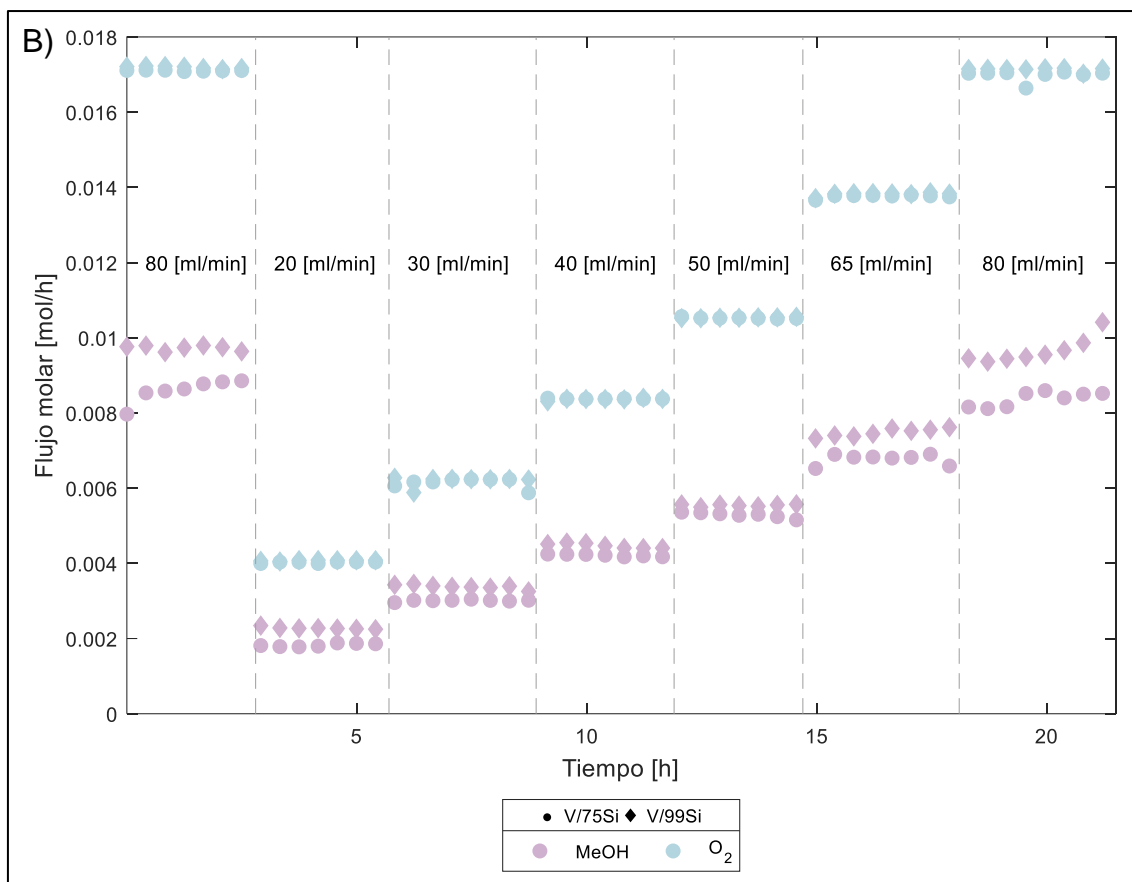


Figura 5.13. Actividad catalítica de catalizadores (●) V/75Si y (◆) V/99Si en experimento de tiempo de residencia para: A) productos de la reacción, B) reactivos de la reacción.

En la figura 5.14 se presenta la conversión y la selectividad del catalizador V/75Si para cada tiempo de residencia. En primer lugar, se observa un mínimo en la conversión para el tiempo de residencia 4  $[g_{cat} \cdot min/L]$ , la cual desde este punto empieza a crecer hacia mayores tiempos de residencia.

La selectividad hacia FA se mantiene casi constante sobre el 90% con un leve aumento hacia mayores tiempos de residencia, pero junto a la disminución de su producción evidenciada anteriormente. Lo anterior sugiere que a mayores tiempos de residencia el FA es consumido para formar otros productos. A medida que aumenta el tiempo de residencia aumenta la selectividad hacia MF, y al mismo tiempo decrece la selectividad hacia DMM. Este comportamiento es observado en el trabajo de Broomhead et al. [16], quienes llevaron a cabo pruebas de tiempo de residencia sobre un catalizador de  $V_2O_5/SiO_2$ . En el punto de conversión mínima, la selectividad hacia MF empieza a superar a la de DMM. No se alcanza

a percibir por su valor diminuto, pero para el tiempo de residencia  $10 [g_{cat} \cdot min/L]$  se reporta formación de CO con una selectividad de 0.09%.

El comportamiento anterior indicaría que el hecho de que el flujo esté más tiempo en el lecho permite que se promueva la deshidrogenación del hemiformal a MF, favoreciendo su formación y quitándole prioridad a la ruta ácida de formación de DMM a partir de este intermediario. Por lo tanto, se descarta que la producción de MF sea a través de la reacción de Tishchenko en este caso, reacción catalizada por sitios ácidos.

Es en el punto de mayor tiempo de residencia en el cual este catalizador presenta el mayor porcentaje de error para el balance de carbono (véase anexo A.11). Esto sugiere que a medida que el metanol permanece más tiempo en el lecho, se empieza a formar ácido fórmico a través del formaldehído. Al no ser detectado por el GC, este efecto no se puede ver reflejado en la selectividad.

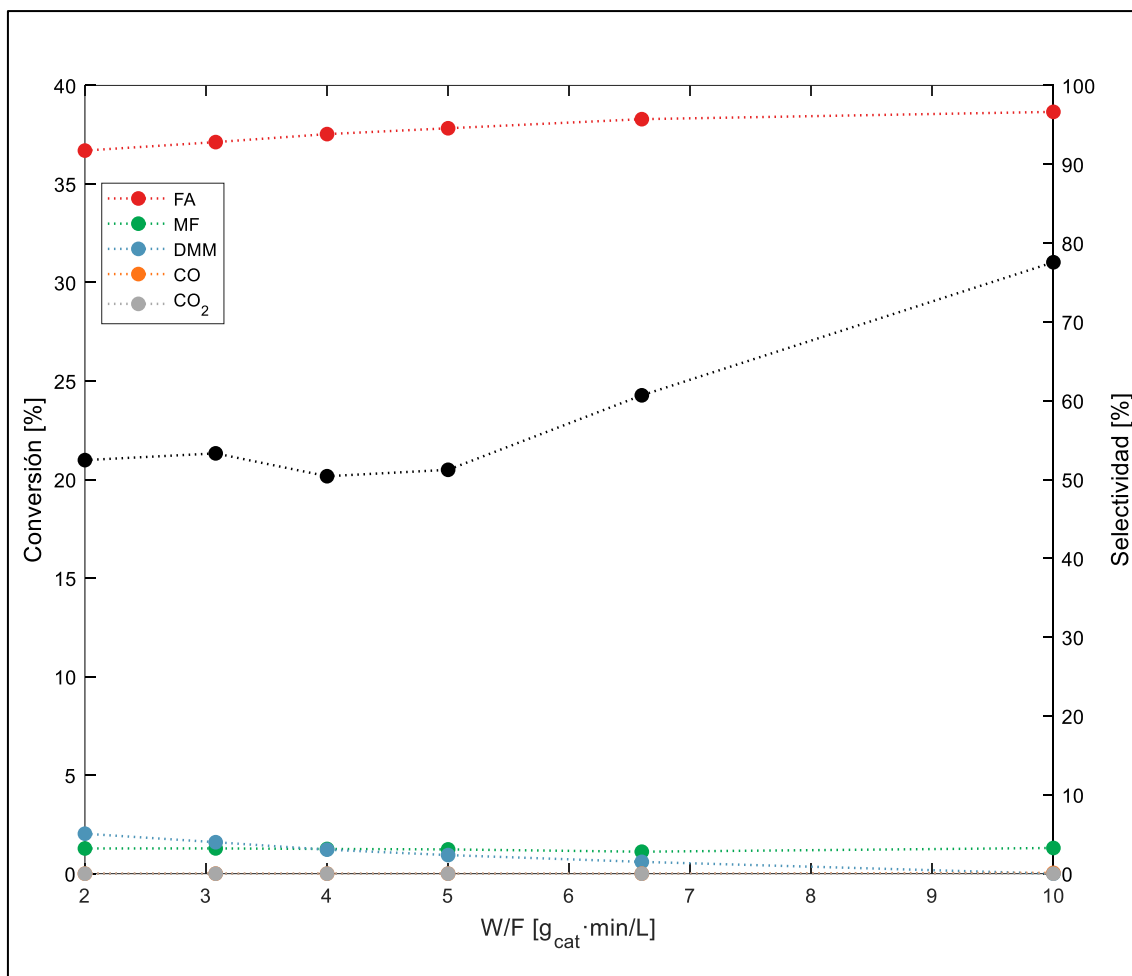


Figura 5.14. Conversión de metanol (eje izquierdo, en negro) y selectividad hacia productos (eje derecho, en colores) de la reacción para el catalizador (●) V/75Si a distintos tiempos de residencia.

Ahora, en la figura 5.15 se presenta la conversión y la selectividad del catalizador V/99Si para cada tiempo de residencia. En este caso ocurre lo contrario para la conversión, la cual llega a un punto máximo para el mismo tiempo de residencia 4  $[g_{cat} \cdot min/L]$  y luego empieza a decrecer. Antes de este punto, la producción de DMM supera a la de FA, también observado en la figura 5.13.A, lo que indicaría que en primera instancia prevalece el efecto de los sitios ácidos hacia la formación de este producto por la vía del hemiformal. Se observa además la misma tendencia para el MF y DMM, a medida que aumenta el tiempo de residencia aumenta la selectividad hacia MF y disminuye la selectividad hacia DMM. Es abrupto el aumento en la conversión de metanol, que luego decrece a medida que aumenta la producción de MF. Es en este punto de mayor conversión de metanol en el cual se detecta un mayor porcentaje de error para el balance de carbono, que luego decrece junto al

descenso en la conversión. Esto apoya lo anterior, ya que significaría la formación del hemiformal que luego decrece al formarse más MF, reacción que no consume metanol.

En ningún momento la selectividad hacia MF supera a la de DMM, obteniéndose valores de rendimiento mayores de este compuesto que para el catalizador V/75Si. En cuanto al FA, si se observa una selectividad creciente con el aumento del tiempo de residencia, con un rendimiento máximo que no supera el 8% para el tiempo de residencia 10  $[g_{cat} \cdot min/L]$ , en comparación al valor de 41% para el catalizador V/75Si en este mismo punto. Por último, no se observaron productos de oxidación completa en ningún punto para este catalizador.

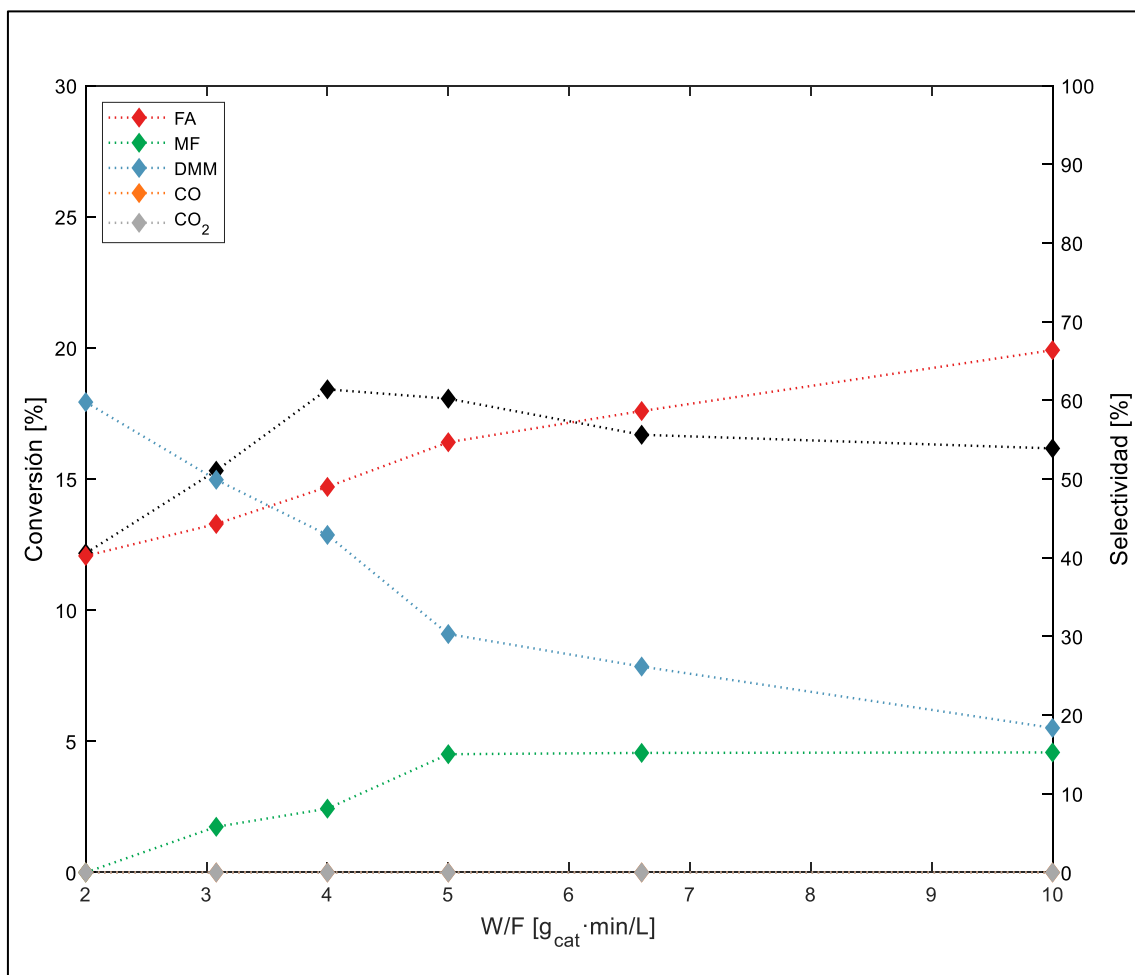


Figura 5.15. Conversión de metanol (eje izquierdo, en negro) y selectividad hacia productos (eje derecho, en colores) de la reacción para el catalizador (♦) V/99Si a distintos tiempos de residencia.

Para resaltar la diferencia entre la producción de MF y DMM, se muestra en la figura 5.16 el rendimiento de estos productos para ambos catalizadores. Los dos muestran la misma

tendencia como se mencionó anteriormente, siendo el catalizador V/99Si el que muestra un mayor rendimiento de DMM que el catalizador V/75Si. Para el MF, el catalizador V/75Si muestra un mayor rendimiento hasta el tiempo de residencia  $4 [g_{cat} \cdot min/L]$ , que luego es superado por el catalizador V/99Si. Nuevamente, al igual que en el experimento de barrido de temperaturas, estos valores no superan el 4%.

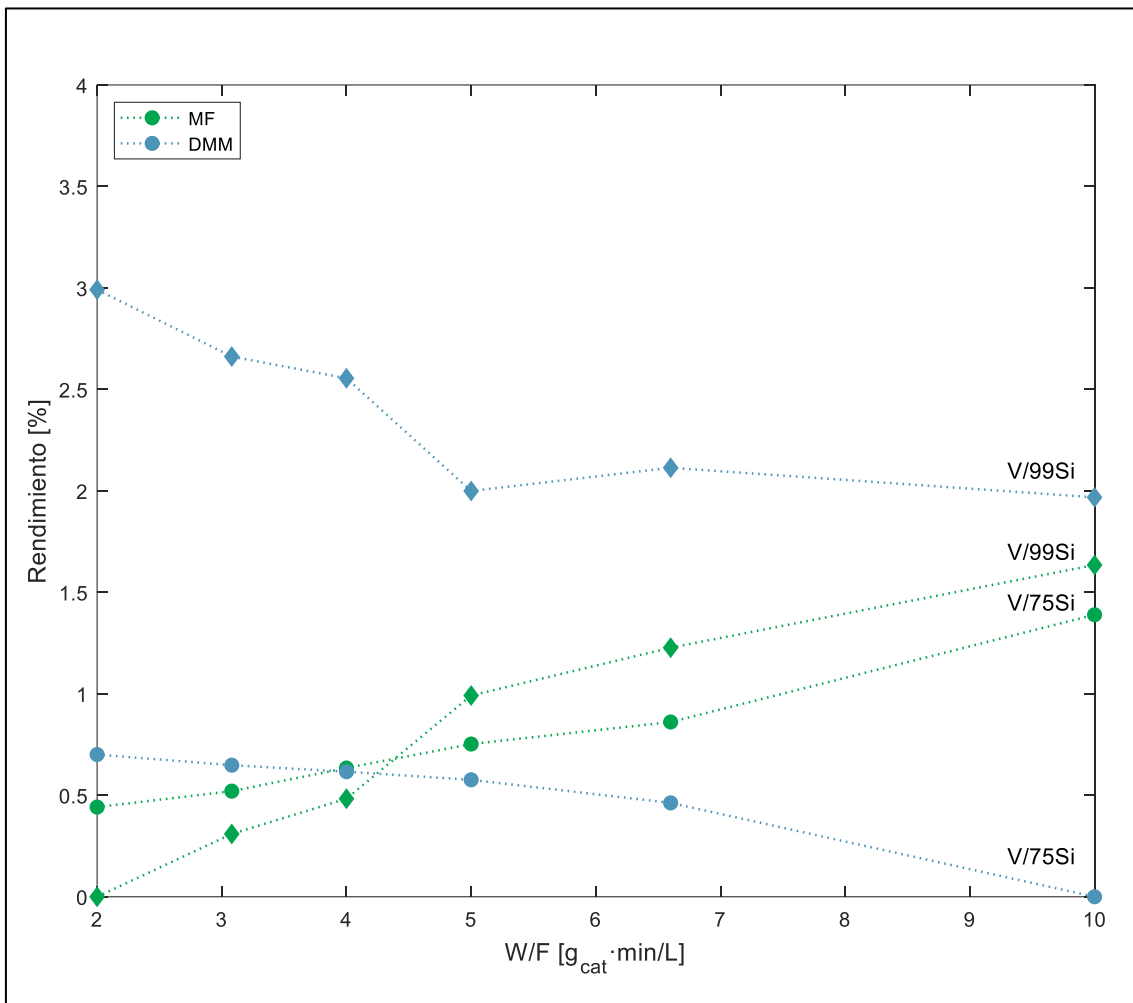


Figura 5.16. Rendimiento de MF y DMM para catalizadores (●) V/75Si y (◆) V/99Si a distintos tiempos de residencia.

## 6. Conclusiones

En el presente trabajo se estudió el uso de catalizadores de  $V_2O_5/SiO_2-Al_2O_3$  con contenido variable de alúmina para la oxidación parcial de metanol. La metodología sol-gel permitió controlar la razón Si/Al en la preparación de las sílice-alúminas, obteniendo soportes con un contenido de 0, 1, 5, 15, y 25% de alúmina. El óxido de vanadio se incorporó mediante impregnación húmeda con una carga fija de  $0.7 [at. V/m^2]$ , con el objetivo de obtener una monocapa del metal sobre la superficie del soporte.

Mediante adsorción y desorción de  $N_2$  las sílice-alúminas exhibieron valores altos de área superficial (entre 370 y 450  $[m^2/g]$ ) y un tamaño de poro que junto con el tipo de isoterma, permitió clasificarlas como sólidos mesoporosos. Con las pruebas de TPR y XRD se pudo afirmar que no se llegaron a formar especies cristalinas de vanadio durante la impregnación, sino una cobertura tipo monocapa de  $V_2O_5$  sobre las sílice-alúminas.

En las pruebas cinéticas de barrido de temperatura se pudo observar el efecto de la alúmina en el catalizador de  $V_2O_5/SiO_2$ , aumentando considerablemente la actividad y señalando la influencia de la alúmina en la selectividad de la reacción. El catalizador V/99Si presentó los valores más altos de selectividad hacia DMM a bajas temperaturas, evidenciando el efecto de la acidez tipo Brønsted de la alúmina, y además obtuvo el mejor rendimiento de MF (2.17% a 225°C), valor que disminuyó a la vez que se aumentó el contenido de alúmina. Por otro lado, el catalizador V/75Si mostró una alta selectividad hacia FA con el mejor rendimiento entre los demás catalizadores (97% de selectividad con un 47% de rendimiento a los 250°C). Considerando el hemiformal como intermediario de reacción del DMM y MF, al ser la formación de este compuesto a través del formaldehído catalizada por sitios ácidos Brønsted, el comportamiento exhibido por el catalizador V/99Si significa que posee una mayor fuerza ácida de este tipo que los demás catalizadores.

Las tendencias observadas demostraron que la adición de la alúmina mejoró la reducibilidad del óxido de vanadio y aportó a la formación de sitios ácidos Brønsted, favoreciendo la producción de DMM y MF a través del hemiformal, pero el aumento de su contenido hizo que este tipo de acidez disminuyera, dándole prioridad a las vías de reacción catalizadas por sitios redox y dirigiendo la selectividad de la reacción hacia FA. El efecto positivo de la

alúmina en la reducibilidad del vanadio no se vio reflejado en la caracterización de los catalizadores, pero ha sido ampliamente reportado en la literatura.

Las pruebas cinéticas de tiempo de residencia indicaron que luego del paso cinéticamente relevante, en primera instancia los sitios ácidos actúan sobre los sitios redox, dada la selectividad hacia DMM por sobre la de MF, y sobre la de FA en el caso del catalizador V/99Si. A medida que el flujo permanece más tiempo en el reactor se promueve la deshidrogenación del hemiformal a MF aumentando su producción, a la vez que disminuye la de DMM. Esto, acompañado por el rendimiento creciente de FA, evidencia que a mayores tiempos de residencia los sitios redox muestran una mayor actividad que los sitios ácidos Brønsted.

Los resultados obtenidos permiten afirmar que la alúmina tiene un efecto positivo en el óxido de vanadio mejorando su reducibilidad, y que influye en el tipo de sitios activos presentes en la superficie de un catalizador de vanadio soportado en sílice. En pequeñas cantidades favorece la formación de sitios ácidos Brønsted, pero al aumentar su contenido la calidad de estos sitios disminuye, dando lugar a las reacciones catalizadas por sitios redox. Además, la actividad y selectividad de los experimentos respaldan la formación de dimetoximetano y formiato de metilo a través del hemiformal como intermediario de reacción.

## 7. Referencias

- [1] W. Li, H. Liu, and E. Iglesia, "Structures and properties of zirconia-supported ruthenium oxide catalysts for the selective oxidation of methanol to methyl formate," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 46, pp. 23337–23342, Nov. 2006, doi: 10.1021/jp0648689.
- [2] V. V. Kaichev, G. Y. Popova, Y. A. Chesalov, A. A. Saraev, T. V. Andrushkevich, and V. I. Bukhtiyarov, "Active component of supported vanadium catalysts in the selective oxidation of methanol," *Kinetics and Catalysis*, vol. 57, no. 1, pp. 82–94, Jan. 2016, doi: 10.1134/S0023158416010043.
- [3] P. Forzatti, E. Tronconi, A. S. Elmi, and G. Busca, "Methanol oxidation over vanadia-based catalysts," 1997.
- [4] I. Wachs, G. Deo, M. Juskelis, and B. Weckhuysen, "Methanol Oxidation Over Supported Vanadium Oxide Catalysts: New Fundamental Insights About Oxidation Reactions Over Metal Oxide Catalysts from Transient and Steady State Kinetics," *Dynamics of Surfaces and Reaction Kinetics in Heterogeneous Catalysis*, pp. 305–314, 1997.
- [5] S. Surnev, M. G. Ramsey, and F. P. Netzer, "Vanadium oxide surface studies," *Prog Surf Sci*, vol. 73, no. 4–8, pp. 117–165, Nov. 2003, doi: 10.1016/J.PROGSURF.2003.09.001.
- [6] B. M. Weckhuysen and D. E. Keller, "Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis," 2003.
- [7] G. Deo and I. Wachs, "Reactivity of Supported Vanadium Oxide Catalysts: The Partial Oxidation of Methanol," *J Catal*, vol. 146, pp. 323–334, 1994.
- [8] T. K. Phung and G. Busca, "Ethanol dehydration on silica-aluminas: Active sites and ethylene/diethyl ether selectivities," *Catal Commun*, vol. 68, pp. 110–115, Aug. 2015, doi: 10.1016/J.CATCOM.2015.05.009.
- [9] M. R. Agliullin *et al.*, "Sol-gel synthesis of mesoporous aluminosilicates with a narrow pore size distribution and catalytic activity thereof in the oligomerization of dec-1-ene,"



*Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 230, pp. 118–127, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.micromeso.2016.05.007.

- [10] M. R. Agliullin *et al.*, “Two-step sol–gel synthesis of mesoporous aluminosilicates: highly efficient catalysts for the preparation of 3,5-dialkylpyridines,” *Appl Petrochem Res*, vol. 8, no. 3, pp. 141–151, Sep. 2018, doi: 10.1007/s13203-018-0202-0.
- [11] J. Edwards, J. Nicolaidis, M. B. Cutlip, and C. O. Bennett, “Methanol Partial Oxidation at Low Temperature,” *J Catal*, vol. 50, pp. 24–34, 1976.
- [12] R. Chang and C. Williams, *Química*, 7a edición., vol. Séptima edición. McGraw-Hill, 2002.
- [13] H. Hattori and Y. Ono, “Catalysts and catalysis for acid–base reactions,” *Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis*, pp. 133–209, Jan. 2018, doi: 10.1016/B978-0-12-811631-9.00004-1.
- [14] P. Mars and D. W. van Krevelen, “Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts,” *Chem Eng Sci*, vol. 3, pp. 41–59, Jan. 1954, doi: 10.1016/S0009-2509(54)80005-4.
- [15] V. V. Kaichev *et al.*, “Selective oxidation of methanol to form dimethoxymethane and methyl formate over a monolayer V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst,” *J Catal*, vol. 311, pp. 59–70, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.jcat.2013.10.026.
- [16] W. T. Broomhead, W. Tian, J. E. Herrera, and Y. H. C. Chin, “Kinetic Coupling of Redox and Acid Chemistry in Methanol Partial Oxidation on Vanadium Oxide Catalysts,” *ACS Catal*, vol. 12, no. 19, pp. 11801–11820, Oct. 2022, doi: 10.1021/acscatal.2c01852.
- [17] I. E. Wachs and R. J. Madix, “The oxidation of methanol on a silver (110) catalyst,” *Surf Sci*, vol. 76, no. 2, pp. 531–558, Sep. 1978, doi: 10.1016/0039-6028(78)90113-9.
- [18] K. Takahashi, N. Takezawa, and H. Kobayashi, “Mechanism of formation of methyl formate from formaldehyde over copper catalysts,” 1983.
- [19] H. Liu and E. Iglesia, “Selective oxidation of methanol and ethanol on supported ruthenium oxide clusters at low temperatures,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 6, pp. 2155–2163, Feb. 2005, doi: 10.1021/jp0401980.

- [20] Y. Zhao *et al.*, "Catalytic performance of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for methanol oxidation," *Fuel*, vol. 104, pp. 22–27, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.fuel.2010.03.008.
- [21] S. Rajagopal, J. Marzari, and R. Miranda, "Silica-Alumina-Supported Mo Oxide Catalysts: Genesis and Demise of Bronsted-Lewis Acidity," *J Catal*, vol. 151, pp. 192–203, 1995.
- [22] Y. Meng, T. Wang, S. Chen, Y. Zhao, X. Ma, and J. Gong, "Selective oxidation of methanol to dimethoxymethane on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts," *Appl Catal B*, vol. 160–161, no. 1, pp. 161–172, Nov. 2014, doi: 10.1016/J.APCATB.2014.05.008.
- [23] H. Zhao, S. Bennici, J. Cai, J. Shen, and A. Auroux, "Effect of vanadia loading on the acidic, redox and catalytic properties of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> catalysts for partial oxidation of methanol," *Catal Today*, vol. 152, no. 1–4, pp. 70–77, Jul. 2010, doi: 10.1016/J.CATTOD.2009.08.005.
- [24] M. Albert Vannice, *Kinetics of Catalytic Reactions*. Springer, 2005.
- [25] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," 1938.
- [26] M. Koranne and J. Goodwin, "Characterization of Silica- and Alumina-Supported Vanadia Catalysts Using Temperature Programmed Reduction," *J Catal*, vol. 148, pp. 369–377, Jan. 1994.
- [27] J. W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis: An Introduction*. Wiley-VCH, 2007.
- [28] H. S. Fogler, *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*, Cuarta edición. Pearson Educación, 2008.
- [29] M. E. Davis and R. J. Davis, *Fundamentals of Chemical Reaction Engineering*. McGraw-Hill, 2003.
- [30] M. R. Agliullin *et al.*, "Two-step sol-gel synthesis of mesoporous aluminosilicates: highly efficient catalysts for the preparation of 3,5-dialkylpyridines," *Appl Petrochem Res*, vol. 8, no. 3, pp. 141–151, Sep. 2018, doi: 10.1007/s13203-018-0202-0.

- [31] M. R. Agliullin, N. G. Grigor'eva, I. G. Danilova, O. V. Magaev, and O. V. Vodyankina, "Template-free sol-gel synthesis of catalytically active mesoporous aluminosilicates," *Kinetics and Catalysis*, vol. 56, no. 4, pp. 501–508, Jul. 2015, doi: 10.1134/S0023158415040011.
- [32] P. Santander, L. Bravo, G. Pecchi, and A. Karelavic, "The consequences of support identity on the oxidative conversion of furfural to maleic anhydride on vanadia catalysts," *Appl Catal A Gen*, vol. 595, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.apcata.2020.117513.
- [33] I. E. Wachs, "Raman and IR studies of surface metal oxide species on oxide supports: Supported metal oxide catalysts," 1996.
- [34] I. Song, S. Youn, H. Lee, S. G. Lee, S. J. Cho, and D. H. Kim, "Effects of microporous TiO<sub>2</sub> support on the catalytic and structural properties of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/microporous TiO<sub>2</sub> for the selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub>," *Appl Catal B*, vol. 210, pp. 421–431, 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.04.016.
- [35] H. Peng *et al.*, "A Clean Method for Vanadium (V) Reduction with Oxalic Acid," *Metals (Basel)*, vol. 12, no. 4, Apr. 2022, doi: 10.3390/met12040557.
- [36] A. Jos van Dillen, R. J. A. M. Terörde, D. J. Lensveld, J. W. Geus, and K. P. De Jong, "Synthesis of supported catalysts by impregnation and drying using aqueous chelated metal complexes," *J Catal*, vol. 216, no. 1–2, pp. 257–264, 2003, doi: 10.1016/S0021-9517(02)00130-6.
- [37] V. I. E. Bruyère, L. A. Garcia Rodenas, P. J. Morando, and M. A. Blesa, "Reduction of vanadium(V) by oxalic acid in aqueous acid solutions," *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, no. 24, pp. 3593–3597, 2001, doi: 10.1039/b103320b.
- [38] E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda, "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms," *J Am Chem Soc*, vol. 73, no. 1, pp. 373–380, 1951, doi: 10.1021/ja01145a126.
- [39] B. Fuentes, "Catalizadores de molibdeno sobre óxido de titanio para la oxidación selectiva de metanol," Universidad de Concepción, 2023.

- [40] S. J. Gregg and K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Second Edition. Academic Press, 1982.
- [41] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, and E. Teller, "On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases," 1940.
- [42] H. Bosch, B. J. Kip, J. G. Van Ommen, and P. J. Gellings, "Factors Influencing the Temperature-programmed Reduction Profiles of Vanadium Pentoxide," 1984.
- [43] F. Roozeboom, M. C. Mittelmeijer-Hazeleger, J. A. Moulijn, J. Medema, V. H. J. De Beer, and P. J. Gellings, "Vanadium Oxide Monolayer Catalysts. 3. A Raman spectroscopic and temperature-programmed reduction study of monolayer and crystal-type vanadia on various supports," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 84, no. 21, pp. 2783–2791, 1980, doi: 10.1021/j100458a023.
- [44] F. Roozeboom, "Vanadium Oxide Monolayer Catalysts. 4. The Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide," Mitsubishi Petrochemical Co, 1981. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [45] C. Fuenzalida, "Estudio cinético de la oxidación parcial de metanol sobre catalizadores de óxidos soportados," Universidad de Concepción, 2022.
- [46] National Institute of Standards and Technology, "NIST Standard Reference Simulation Website."

## Anexos

### A.1. Recalibraciones GC

Los resultados entregados por el cromatógrafo de gases están expresados como áreas, y para interpretar estos valores como flujos se realiza un procedimiento para extraer un factor de calibración propio de cada componente presente en la reacción.

Este factor se obtiene al ajustar mediante regresión lineal los datos de área dados por el GC, y está asociado al valor de la integral de las curvas con la concentración del componente. Al multiplicar las áreas con su respectivo factor de calibración, se obtienen valores de porcentajes volumétricos de flujo.

Se utilizaron los factores obtenidos por Fuenzalida [45], quien realizó la calibración para la oxidación parcial de metanol con el mismo equipo, presentados en la tabla A.1 para cada componente.

Tabla A.1. Factores de calibración para los componentes detectados en el GC.

<b>Compuesto</b>	<b>Factor de calibración</b>
MeOH	0.001242
DMM	0.0011629
MF	0.001099
O <sub>2</sub>	0.008773
CO	0.0003075
CO <sub>2</sub>	0.001989

Para el FA se utilizó un factor obtenido por Fuentes [39], quien para calibrar este compuesto en el GC sintetizó un catalizador de Fe–Mo, el cual presenta altas selectividades hacia este producto para la reacción estudiada. Se consideraron los datos con mayores selectividades de FA, obteniéndose un factor de calibración de 0.0024.

### A.2. Cálculos para la alimentación del sistema

Para ejemplificar los cálculos de los flujos de alimentación al reactor se considera el experimento de barrido de temperaturas, con un flujo fijo de 50 [ml/min].

En primer lugar, ya que el metanol se encuentra en estado líquido en el laboratorio, se hace necesario un saturador, por el cual se hace pasar un flujo constante de N<sub>2</sub> gaseoso para formar un equilibrio líquido-vapor con el metanol. Esta condición permite el ingreso de metanol en fase gaseosa al sistema, el cual ahora estará mezclado con el nitrógeno en la corriente. Dependiendo del requerimiento de metanol, se utiliza la ecuación de diseño del saturador para determinar el flujo de N<sub>2</sub> de saturación que se debe ingresar al sistema:

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

Donde:

$Q_v$ : Flujo de metanol requerido.

$Q_{N_2}$ : Flujo de nitrógeno que ingresa al saturador.

$P_v$ : Presión de vapor del metanol.

$P_{HS}$ : Presión del cabezal del saturador (atmosférica).

La presión de vapor del metanol se calcula mediante la ecuación de Antoine. Con las constantes para el metanol, extraídas del NIST [46] y presentadas en la tabla A.2, y una temperatura de 25°C, a la cual se encuentra el saturador, se obtiene una presión de vapor de 0.1698 bar.

Tabla A.2. Constantes de Antoine para el metanol.

A	5.31301
B	1676.569
C	-21.728

Luego, para las fracciones consideradas de 4% de metanol, 9% de O<sub>2</sub> y 87% de N<sub>2</sub>, los flujos necesarios son los siguientes:

$$F_{MeOH} = 50 \left[ \frac{ml}{min} \right] \cdot 0.04 = 2 \left[ \frac{ml}{min} \right]$$

$$F_{O_2} = 50 \left[ \frac{ml}{min} \right] \cdot 0.09 = 4.5 \left[ \frac{ml}{min} \right]$$

$$F_{N_2} = 50 \left[ \frac{ml}{min} \right] \cdot 0.87 = 43.5 \left[ \frac{ml}{min} \right]$$

Para el flujo de aire se considera la cantidad de oxígeno presente en él:

$$F_{aire} = \frac{F_{O_2}}{0.21} = \frac{4.5 \left[ \frac{ml}{min} \right]}{0.21} = 21.43 \left[ \frac{ml}{min} \right]$$

El flujo de nitrógeno de saturación se obtiene con la ecuación del saturador:

$$F_{N_2sat} = F_{MeOH} \cdot \left( \frac{P_{HS} - P_v}{P_v} \right) = 2 \left[ \frac{ml}{min} \right] \cdot \left( \frac{1.01325 - 0.1698}{0.1698} \right) = 9.93 \left[ \frac{ml}{min} \right]$$

Y para el flujo de nitrógeno de dilución, se debe considerar el flujo de nitrógeno necesario y restar el nitrógeno ya presente en el flujo de aire y el flujo de saturación:

$$F_{N_2dil} = 43.5 \left[ \frac{ml}{min} \right] - 21.43 \left[ \frac{ml}{min} \right] \cdot 0.79 - 9.93 \left[ \frac{ml}{min} \right] = 16.64 \left[ \frac{ml}{min} \right]$$

Debido a que los controladores de flujo utilizados para el sistema de reacción no fueron diseñados para el uso de los gases empleados, se debieron calibrar previo a comenzar los experimentos. Para esto se procede a fijar un valor de alimentación en un controlador por sí solo y luego se mide el flujo con una pipeta integrada en el sistema, obteniendo un set de datos de flujos fijados y flujos medidos con los cuales se realiza una calibración lineal.

Se realizó este procedimiento para los controladores FIC 01 (controlador de flujo de N<sub>2</sub> de saturación) y FIC 03 (controlador de flujo de aire), ya que el controlador FIC 02 (controlador de flujo de N<sub>2</sub> de dilución) está diseñado para el uso de nitrógeno, por lo que no necesitó calibración previa. De este modo, se obtuvo un valor de ajuste de 1.4 para los controladores FIC 01 y FIC 03.

Finalmente, con los valores de ajuste y los flujos de alimentación necesarios, se obtienen los flujos o *set points* que se deben fijar en cada uno de los controladores del sistema:

FIC 01:  $F_{N_2sat,set} = 9.93 \left[ \frac{ml}{min} \right] \cdot 1.4 = 13.9 \left[ \frac{ml}{min} \right]$

FIC 02:  $F_{N_2dil,set} = 16.64 \left[ \frac{ml}{min} \right] \cdot 1.0 = 16.6 \left[ \frac{ml}{min} \right]$

FIC 03:  $F_{aire,set} = 21.43 \left[ \frac{ml}{min} \right] \cdot 1.4 = 30.0 \left[ \frac{ml}{min} \right]$

### A.3. Flujos de alimentación para experimento de tiempo de residencia

En la tabla A.3 se encuentran los flujos necesarios para cada prueba de tiempo de residencia.

Tabla A.3. Flujos de alimentación al reactor para el experimento de tiempo de residencia.

<b>Tiempo de residencia</b> [ $g_{cat} \cdot min/L$ ]	$F_{total}$ [ml/min]	$F_{aire}$ [ml/min]	$F_{N_2dil}$ [ml/min]	$F_{N_2sat}$ [ml/min]
2	80	34.29	26.62	15.89
3.08	65	27.86	21.63	12.91
4	50	21.43	16.64	9.93
5	40	17.14	13.31	7.95
6.6	30	12.86	9.98	5.96
10	20	8.57	6.66	3.97

### A.4. Isotermas de adsorción y desorción de soportes y catalizadores

A continuación, en la figura A.1 se presentan las isotermas de adsorción y desorción de  $N_2$  obtenidas para los 5 soportes sintetizados: 75Si, 85Si, 95Si, 99Si y 100Si.



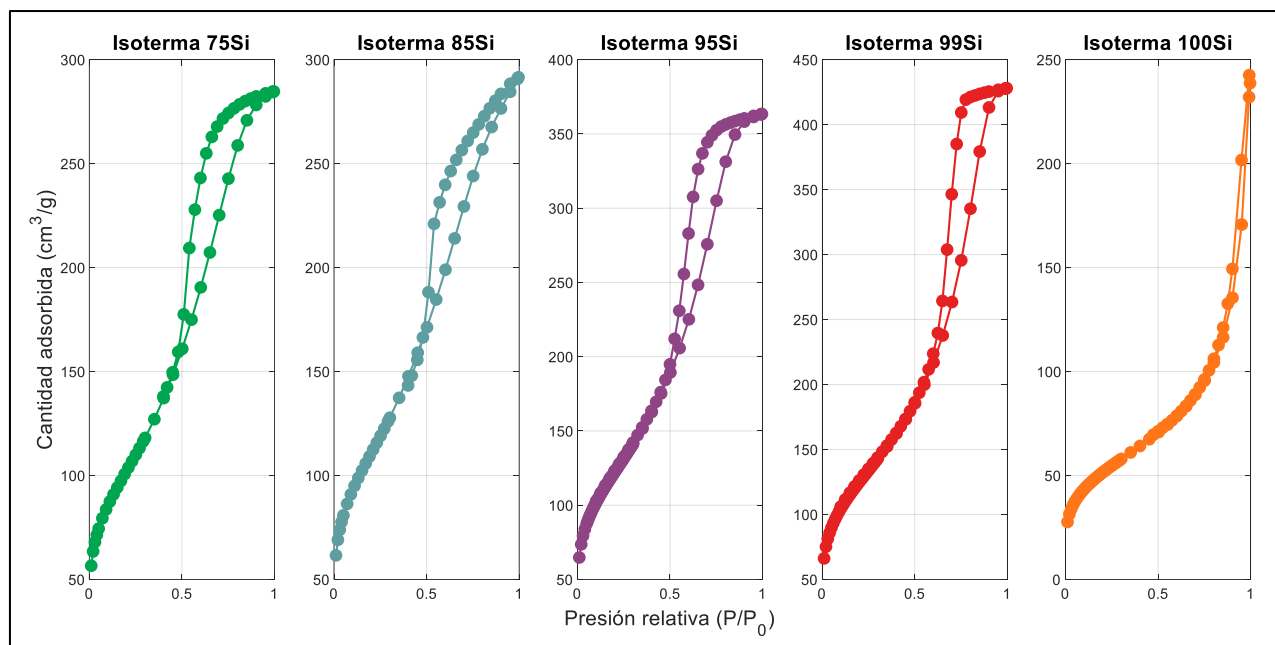


Figura A.1. Isothermas de adsorción y desorción para sílice-alúminas con contenido másico de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  variable.

A continuación, en la figura A.2 se presentan las isothermas de adsorción y desorción de  $\text{N}_2$  obtenidas para los 5 catalizadores sintetizados: V/75Si, V/85Si, V/95Si, V/99Si y V/100Si.

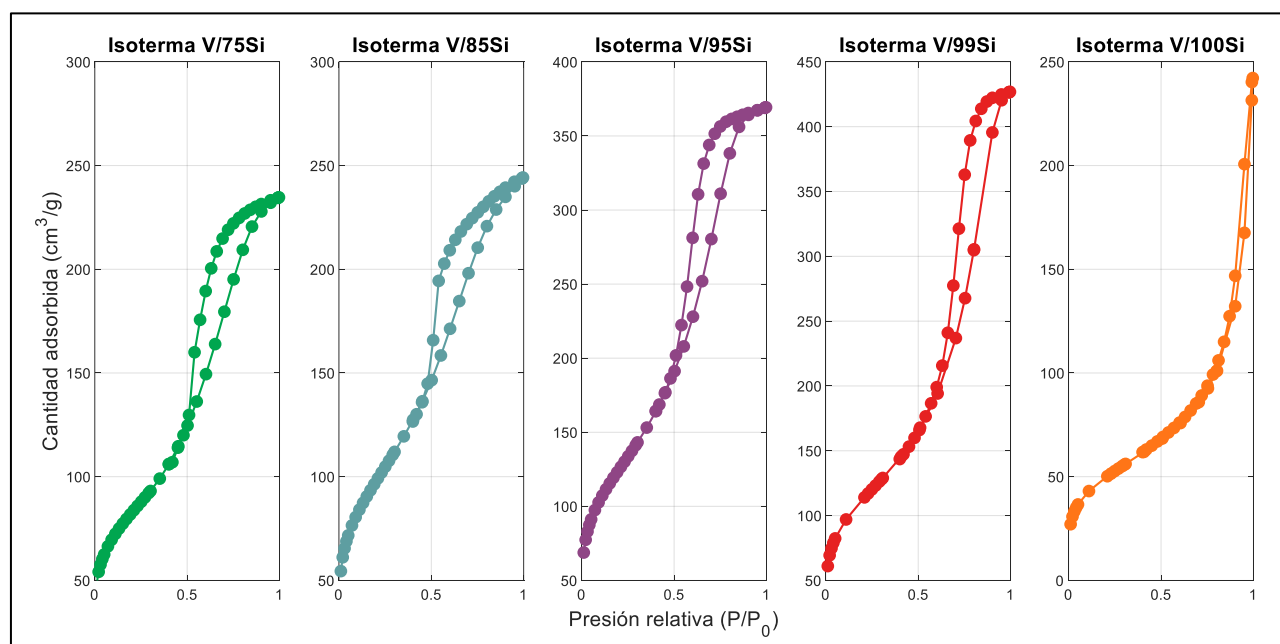
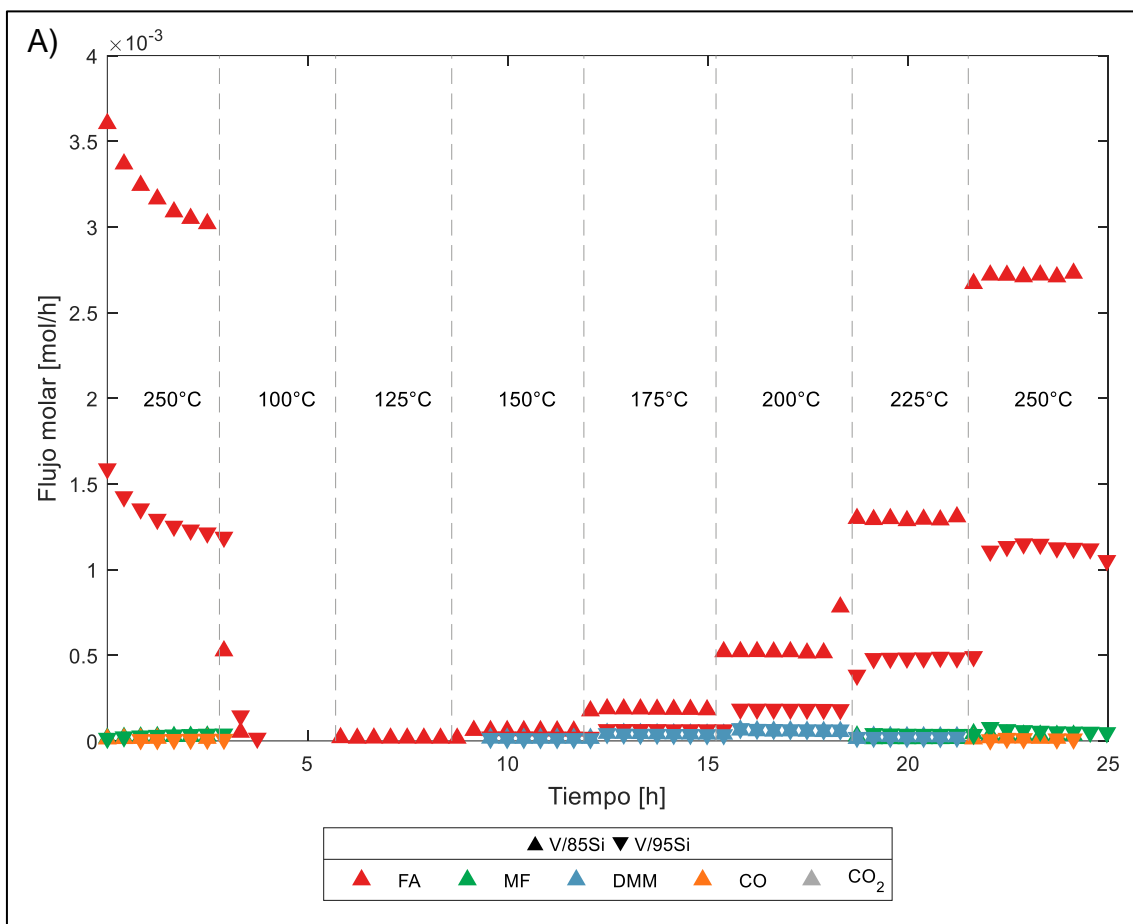


Figura A.2. Isothermas de adsorción y desorción para catalizadores de  $\text{V}_2\text{O}_5$  sobre sílice-alúminas con contenido másico de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  variable.

### A.5. Actividad catalítica de catalizadores V/85Si y V/95Si

En la figura A.3 se presenta la actividad catalítica de los catalizadores V/85Si y V/95Si con los flujos molares de productos y reactivos de la reacción. El comportamiento del catalizador V/85Si es similar al comportamiento de V/75Si, mientras que el catalizador V/95Si se asemeja más a V/99Si.



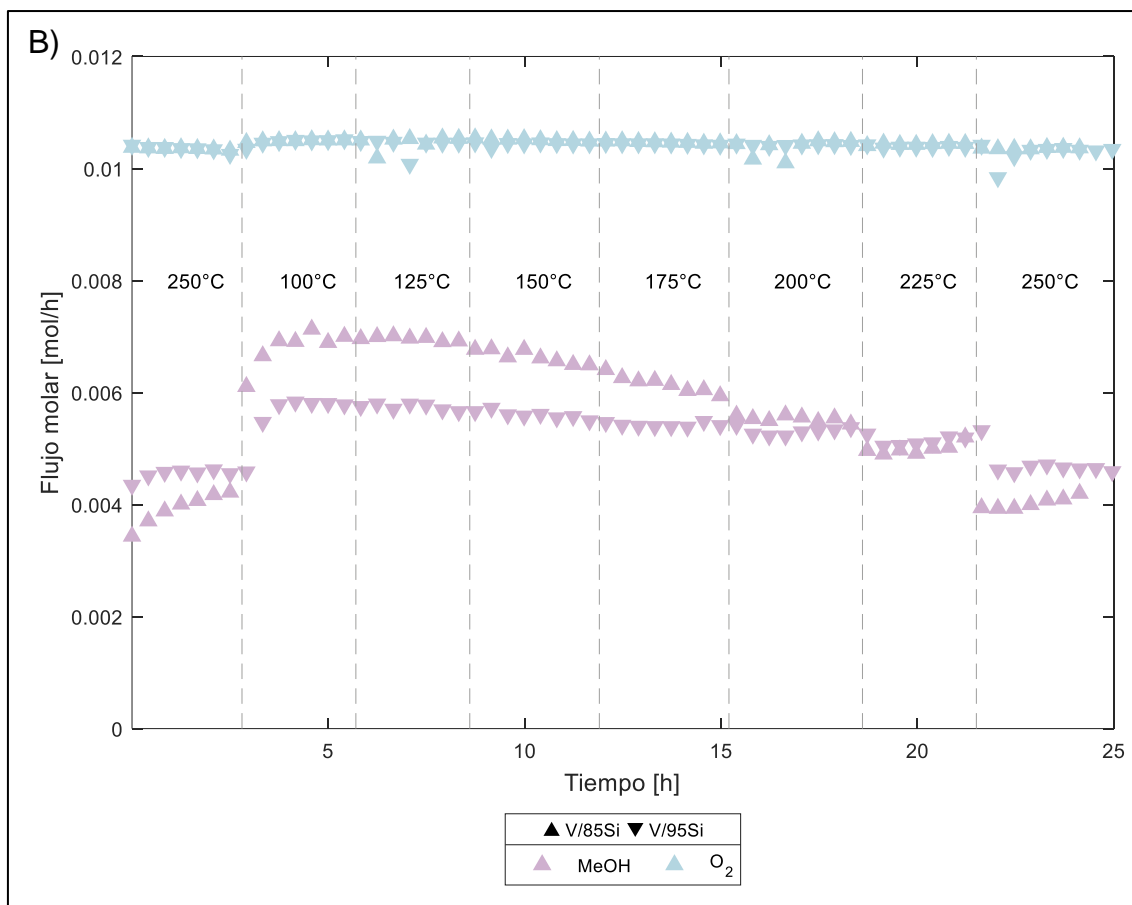


Figura A.3. Actividad catalítica de catalizadores (▲) V/85Si y (▼) V/95Si para: A) productos de la reacción, B) reactivos de la reacción.

#### A.6. Cálculo de la conversión

Un ejemplo de cálculo de la conversión de metanol para el catalizador V/95Si a una temperatura de 200°C se presenta a continuación. Los flujos de entrada y salida del reactor para esta condición son los siguientes:

- Flujo molar de metanol a la entrada:  $0.0060 \left[ \frac{\text{mol}}{\text{h}} \right]$
- Flujo molar de metanol a la salida:  $0.0053 \left[ \frac{\text{mol}}{\text{h}} \right]$

Entonces, la conversión se calcula como sigue:

$$X_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{0.0060 - 0.0053}{0.0060} \cdot 100 = 11.29\%$$

Se realizaron los cálculos de conversión de metanol correspondientes a los experimentos de barrido de temperaturas para cada catalizador de la misma manera. Las conversiones obtenidas se encuentran a continuación.

Tabla A.4. Conversión de metanol en barrido de temperaturas para cada catalizador.

<b>Temperatura</b>	<b>V/75Si</b>	<b>V/85Si</b>	<b>V/95Si</b>	<b>V/99Si</b>	<b>V/100Si</b>
100°C	0	0	0	0	0
125°C	2.24	0.51	0	1.28	0
150°C	4.73	1.16	6.86	4.24	0
175°C	8.67	8.10	9.25	9.61	0
200°C	11.28	17.25	11.29	16.38	0
225°C	17.88	25.42	13.50	25.10	3.41
250°C	33.73	39.92	22.22	36.32	1.12

Luego, se realizaron los cálculos de conversión de metanol correspondientes a los experimentos de tiempo de residencia para los catalizadores V/75Si y V/99Si. Las conversiones obtenidas se encuentran a continuación.

Tabla A.5. Conversión de metanol variando el tiempo de residencia para catalizadores V/75Si y V/99Si.

<b>Tiempo de residencia [<math>g_{cat} \cdot min/L</math>]</b>	<b>V/75Si</b>	<b>V/99Si</b>
2	20.99	12.17
3.08	21.33	15.32
4	20.17	18.42
5	20.49	18.06
6.6	24.27	16.69
10	31.03	16.17

Además, análogamente se calculó la conversión de oxígeno para cada caso, considerando los flujos molares de oxígeno a la entrada y salida del reactor. Las conversiones obtenidas se encuentran a continuación.

Tabla A.6. Conversión de oxígeno en barrido de temperaturas para cada catalizador.

Temperatura	V/75Si	V/85Si	V/95Si	V/99Si	V/100Si
100°C	0	0	0	0	0
125°C	0	0	0	0	0
150°C	0.41	0.04	0.26	0.14	0
175°C	0.45	0.33	0.36	0.63	0
200°C	0.81	0.67	0.54	1.30	0
225°C	1.11	1.35	0.78	2.56	0.58
250°C	1.41	1.37	2.05	4.81	1.47

Tabla A.7. Conversión de oxígeno variando el tiempo de residencia para catalizadores V/75Si y V/99Si.

Tiempo de residencia [ $g_{cat} \cdot min/L$ ]	V/75Si	V/99Si
2	1.53	0.76
3.08	1.78	1.45
4	2.35	2.37
5	2.85	3.18
6.6	4.92	4.32
10	6.64	5.56

#### A.7. Cálculo de la selectividad

Un ejemplo de cálculo de la selectividad hacia DMM para el catalizador V/95Si a una temperatura de 200°C se presenta a continuación. Los flujos de productos que contienen al menos un átomo de carbono para esta condición son los siguientes:

- Flujo molar FA:  $0.0002 \left[ \frac{mol}{h} \right]$
- Flujo molar MF:  $0 \left[ \frac{mol}{h} \right]$
- Flujo molar DMM:  $0.00006631 \left[ \frac{mol}{h} \right]$
- Flujo molar CO:  $0 \left[ \frac{mol}{h} \right]$

- Flujo molar CO<sub>2</sub>: 0  $\left[\frac{mol}{h}\right]$

Entonces, la selectividad se calcula como sigue:

$$S_{DMM} = \frac{3 \cdot 0.00006631}{1 \cdot 0.0002 + 2 \cdot 0 + 3 \cdot 0.00006631 + 1 \cdot 0 + 1 \cdot 0} \cdot 100 = 51.90\%$$

Se realizaron los cálculos de selectividad correspondientes a los experimentos de barrido de temperaturas para cada catalizador de la misma manera. Las selectividades obtenidas hacia cada producto se encuentran a continuación.

Tabla A.8. Selectividades del catalizador V/75Si en barrido de temperaturas.

Temperatura	$S_{FA}$ [%]	$S_{MF}$ [%]	$S_{DMM}$ [%]	$S_{CO}$ [%]	$S_{CO_2}$ [%]
100°C	0	0	0	0	0
125°C	100	0	0	0	0
150°C	64.58	0	35.42	0	0
175°C	67.79	0	32.21	0	0
200°C	80.48	0	19.52	0	0
225°C	94.42	1.48	4.10	0	0
250°C	97.55	2.11	0	0.34	0

Tabla A.9. Selectividades del catalizador V/85Si en barrido de temperaturas.

Temperatura	$S_{FA}$ [%]	$S_{MF}$ [%]	$S_{DMM}$ [%]	$S_{CO}$ [%]	$S_{CO_2}$ [%]
100°C	0	0	0	0	0
125°C	100	0	0	0	0
150°C	56.78	0	43.22	0	0
175°C	59.59	0	40.41	0	0
200°C	75.04	0	24.96	0	0
225°C	92.79	2.17	5.04	0	0
250°C	97.02	2.50	0	0.48	0

Tabla A.10. Selectividades del catalizador V/95Si en barrido de temperaturas.

Temperatura	$S_{FA}$ [%]	$S_{MF}$ [%]	$S_{DMM}$ [%]	$S_{CO}$ [%]	$S_{CO_2}$ [%]
-------------	--------------	--------------	---------------	--------------	----------------

100°C	0	0	0	0	0
125°C	0	0	0	0	0
150°C	35.29	0	64.71	0	0
175°C	36.34	0	63.66	0	0
200°C	48.10	0	51.90	0	0
225°C	77.26	12.83	9.92	0	0
250°C	90.07	9.34	0	0.58	0

Tabla A.11. Selectividades del catalizador V/99Si en barrido de temperaturas.

Temperatura	$S_{FA}$ [%]	$S_{MF}$ [%]	$S_{DMM}$ [%]	$S_{CO}$ [%]	$S_{CO_2}$ [%]
100°C	0	0	0	0	0
125°C	0	0	100	0	0
150°C	23.64	0	76.36	0	0
175°C	29.32	0	70.68	0	0
200°C	54.20	14.26	31.54	0	0
225°C	80.54	16.69	0	2.77	0
250°C	89.09	4.44	0	6.34	0.12

Tabla A.12. Selectividades del catalizador V/100Si en barrido de temperaturas.

Temperatura	$S_{FA}$ [%]	$S_{MF}$ [%]	$S_{DMM}$ [%]	$S_{CO}$ [%]	$S_{CO_2}$ [%]
100°C	0	0	0	0	0
125°C	0	0	0	0	0
150°C	0	0	0	0	0
175°C	0	0	0	0	0
200°C	0	0	0	0	0
225°C	0	39.55	60.45	0	0
250°C	13.04	86.01	0	0	0.95

Luego, se realizaron los cálculos de selectividad correspondientes a los experimentos de tiempo de residencia para los catalizadores V/75Si y V/99Si. Las selectividades obtenidas se encuentran a continuación.

Tabla A.13. Selectividades del catalizador V/75Si variando el tiempo de residencia.

<b>Tiempo de residencia</b> [ $g_{cat} \cdot min/L$ ]	$S_{FA}$ [%]	$S_{MF}$ [%]	$S_{DMM}$ [%]	$S_{CO}$ [%]	$S_{CO_2}$ [%]
2	91.73	3.20	5.07	0	0
3.08	92.81	3.20	3.99	0	0
4	93.82	3.13	3.05	0	0
5	94.56	3.08	2.36	0	0
6.6	95.72	2.79	1.49	0	0
10	96.65	3.26	0	0.09	0

Tabla A.14. Selectividades del catalizador V/99Si variando el tiempo de residencia.

<b>Tiempo de residencia</b> [ $g_{cat} \cdot min/L$ ]	$S_{FA}$ [%]	$S_{MF}$ [%]	$S_{DMM}$ [%]	$S_{CO}$ [%]	$S_{CO_2}$ [%]
2	40.23	0	59.77	0	0
3.08	44.29	5.80	49.91	0	0
4	48.99	8.11	42.89	0	0
5	54.67	15.03	30.29	0	0
6.6	58.64	15.19	26.17	0	0
10	66.38	15.26	18.37	0	0

#### A.8. Cálculo del rendimiento

Un ejemplo de cálculo del rendimiento de DMM para el catalizador V/95Si a una temperatura de 200°C se presenta a continuación. Los flujos de alimentación de metanol y de salida de DMM para esta condición son los siguientes:

- Flujo molar de metanol a la entrada:  $0.0060 \left[ \frac{mol}{h} \right]$
- Flujo molar DMM:  $0.00006631 \left[ \frac{mol}{h} \right]$

Entonces, el rendimiento se calcula como sigue:

$$Y_{DMM} = \frac{0.00006631}{0.0060/3} \cdot 100 = 3.34\%$$

67



Se realizaron los cálculos de rendimiento correspondientes a los experimentos de barrido de temperaturas para cada catalizador de la misma manera. El rendimiento obtenido para cada producto se encuentra a continuación.

Tabla A.15. Rendimiento del catalizador V/75Si en barrido de temperaturas.

Temperatura	$Y_{FA}$ [%]	$Y_{MF}$ [%]	$Y_{DMM}$ [%]	$Y_{CO}$ [%]	$Y_{CO_2}$ [%]
100°C	0	0	0	0	0
125°C	0.28	0	0	0	0
150°C	1.03	0	0.56	0	0
175°C	3.18	0	1.51	0	0
200°C	9.00	0	2.18	0	0
225°C	22.66	0.36	0.98	0	0
250°C	47.40	1.02	0	0.16	0

Tabla A.16. Rendimiento del catalizador V/85Si en barrido de temperaturas.

Temperatura	$Y_{FA}$ [%]	$Y_{MF}$ [%]	$Y_{DMM}$ [%]	$Y_{CO}$ [%]	$Y_{CO_2}$ [%]
100°C	0	0	0	0	0
125°C	0.24	0	0	0	0
150°C	0.88	0	0.68	0	0
175°C	2.74	0	1.86	0	0
200°C	7.74	0	2.57	0	0
225°C	19.33	0.45	1.05	0	0
250°C	40.45	1.04	0	0.20	0

Tabla A.17. Rendimiento del catalizador V/95Si en barrido de temperaturas.

Temperatura	$Y_{FA}$ [%]	$Y_{MF}$ [%]	$Y_{DMM}$ [%]	$Y_{CO}$ [%]	$Y_{CO_2}$ [%]
100°C	0	0	0	0	0
125°C	0	0	0	0	0
150°C	0.37	0	0.69	0	0
175°C	1.10	0	1.93	0	0
200°C	3.09	0	3.34	0	0

225°C	7.92	1.32	1.02	0	0
250°C	18.79	1.95	0	0.12	0

Tabla A.18. Rendimiento del catalizador V/99Si en barrido de temperaturas.

Temperatura	$Y_{FA}$ [%]	$Y_{MF}$ [%]	$Y_{DMM}$ [%]	$Y_{CO}$ [%]	$Y_{CO_2}$ [%]
100°C	0	0	0	0	0
125°C	0	0	0.34	0	0
150°C	0.39	0	1.25	0	0
175°C	1.27	0	3.07	0	0
200°C	3.85	1.01	2.24	0	0
225°C	10.49	2.17	0	0.36	0
250°C	23.12	1.15	0	1.65	0.03

Tabla A.19. Rendimiento del catalizador V/100Si en barrido de temperaturas.

Temperatura	$Y_{FA}$ [%]	$Y_{MF}$ [%]	$Y_{DMM}$ [%]	$Y_{CO}$ [%]	$Y_{CO_2}$ [%]
100°C	0	0	0	0	0
125°C	0	0	0	0	0
150°C	0	0	0	0	0
175°C	0	0	0	0	0
200°C	0	0	0	0	0
225°C	0	0.16	0.24	0	0
250°C	0.35	2.29	0	0	0.03

Luego, se realizaron los cálculos de rendimiento correspondientes a los experimentos de tiempo de residencia para los catalizadores V/75Si y V/99Si. El rendimiento obtenido se encuentra a continuación.

Tabla A.20. Rendimiento del catalizador V/75Si variando el tiempo de residencia.

Tiempo de residencia [ $g_{cat} \cdot min/L$ ]	$Y_{FA}$ [%]	$Y_{MF}$ [%]	$Y_{DMM}$ [%]	$Y_{CO}$ [%]	$Y_{CO_2}$ [%]
2	12.68	0.44	0.70	0	0

3.08	15.08	0.52	0.65	0	0
4	18.99	0.63	0.62	0	0
5	23.12	0.75	0.58	0	0
6.6	29.59	0.86	0.46	0	0
10	41.21	1.39	0	0.04	0

Tabla A.21. Rendimiento del catalizador V/99Si variando el tiempo de residencia.

<b>Tiempo de residencia</b> [ $g_{cat} \cdot min/L$ ]	$Y_{FA}$ [%]	$Y_{MF}$ [%]	$Y_{DMM}$ [%]	$Y_{CO}$ [%]	$Y_{CO_2}$ [%]
2	2.01	0	2.99	0	0
3.08	2.36	0.31	2.66	0	0
4	2.92	0.48	2.55	0	0
5	3.61	0.99	1.99	0	0
6.6	4.74	1.23	2.11	0	0
10	7.11	1.63	1.97	0	0

#### A.9. Cálculo de velocidad de reacción

Para calcular las velocidades de formación de productos de la reacción y la velocidad de consumo de metanol se consideró el modelo de reactor diferencial, el cual puede aplicarse sólo para las condiciones a las que se obtuvo una conversión menor al 20%. Para este estudio se consideraron de igual manera algunas condiciones a las que se obtuvo una conversión ligeramente mayor a 20%.

La velocidad de reacción se obtiene de la siguiente manera:

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

Donde  $\Delta F_i$  es la diferencia entre el flujo de entrada y de salida correspondiente al componente  $i$  y  $W$  es la masa de catalizador depositado en el reactor en gramos.

Un ejemplo de cálculo de la velocidad de consumo de metanol para el catalizador V/95Si a una temperatura de 200°C se presenta a continuación con los siguientes valores:

- Flujo molar de metanol a la entrada:  $0.0060 \left[ \frac{mol}{h} \right]$
- Flujo molar de metanol a la salida:  $0.0053 \left[ \frac{mol}{h} \right]$
- Masa de catalizador: 0.2 [g]

Entonces, la velocidad de consumo de metanol se calcula como sigue:

$$r_{MeOH} = \frac{0.0060 - 0.0053}{0.2} = 0.0034 \left[ \frac{mol}{h \cdot g_{cat}} \right] = 0.94 \left[ \frac{\mu mol}{s \cdot g_{cat}} \right]$$

Este procedimiento se aplicó para los catalizadores V/75Si, V/85Si, V/95Si y V/99Si. El catalizador V/100Si se descartó debido a su baja conversión. Además, se consideraron las temperaturas 125°C hasta 225°C, ya que a los 100°C no hay conversión de metanol y a los 250°C se obtienen conversiones mayores a 20%. A continuación, se presentan los valores de velocidad de reacción de FA, MF, DMM y MeOH para los catalizadores mencionados.

Tabla A.22. Velocidades de reacción del catalizador V/75Si en barrido de temperaturas.

Temperatura	$r_{FA}$ $\left[ \frac{\mu mol}{s \cdot g_{cat}} \right]$	$r_{MF}$ $\left[ \frac{\mu mol}{s \cdot g_{cat}} \right]$	$r_{DMM}$ $\left[ \frac{\mu mol}{s \cdot g_{cat}} \right]$	$r_{MeOH}$ $\left[ \frac{\mu mol}{s \cdot g_{cat}} \right]$
125°C	0.02	-	-	0.19
150°C	0.09	-	0.02	0.40
175°C	0.27	-	0.04	0.73
200°C	0.76	-	0.06	0.96
225°C	1.92	0.02	0.03	1.51

Tabla A.23. Velocidades de reacción del catalizador V/85Si en barrido de temperaturas.

Temperatura	$r_{FA}$ $\left[ \frac{\mu mol}{s \cdot g_{cat}} \right]$	$r_{MF}$ $\left[ \frac{\mu mol}{s \cdot g_{cat}} \right]$	$r_{DMM}$ $\left[ \frac{\mu mol}{s \cdot g_{cat}} \right]$	$r_{MeOH}$ $\left[ \frac{\mu mol}{s \cdot g_{cat}} \right]$
125°C	0.02	-	-	0.06
150°C	0.08	-	0.02	0.50
175°C	0.26	-	0.06	1.14
200°C	0.72	-	0.08	1.99

225°C	1.80	0.02	0.03	2.75
-------	------	------	------	------

Tabla A.24. Velocidades de reacción del catalizador V/95Si en barrido de temperaturas.

Temperatura	$r_{FA}$ $\left[\frac{\mu\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{g}_{\text{cat}}}\right]$	$r_{MF}$ $\left[\frac{\mu\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{g}_{\text{cat}}}\right]$	$r_{DMM}$ $\left[\frac{\mu\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{g}_{\text{cat}}}\right]$	$r_{MeOH}$ $\left[\frac{\mu\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{g}_{\text{cat}}}\right]$
125°C	-	-	-	-
150°C	0.03	-	0.02	0.33
175°C	0.09	-	0.05	0.57
200°C	0.26	-	0.09	0.94
225°C	0.66	0.05	0.03	1.12

Tabla A.25. Velocidades de reacción del catalizador V/99Si en barrido de temperaturas.

Temperatura	$r_{FA}$ $\left[\frac{\mu\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{g}_{\text{cat}}}\right]$	$r_{MF}$ $\left[\frac{\mu\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{g}_{\text{cat}}}\right]$	$r_{DMM}$ $\left[\frac{\mu\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{g}_{\text{cat}}}\right]$	$r_{MeOH}$ $\left[\frac{\mu\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{g}_{\text{cat}}}\right]$
125°C	-	-	0.01	0.12
150°C	0.04	-	0.04	0.39
175°C	0.12	-	0.10	0.89
200°C	0.36	0.05	0.07	1.52
225°C	0.98	0.10	-	2.34

El mismo procedimiento se realizó para el experimento de tiempo de residencia, considerándose hasta el tiempo de residencia de 6.6  $[\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min}/\text{L}]$ . Las velocidades de reacción de FA, MF, DMM y MeOH en  $\left[\frac{\mu\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{g}_{\text{cat}}}\right]$  se encuentran a continuación.

Tabla A.26. Velocidades de reacción de catalizadores V/75Si y V/99Si variando el tiempo de residencia.

Tiempo de residencia $[\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min}/\text{L}]$	V/75Si				V/99Si			
	$r_{FA}$	$r_{MF}$	$r_{DMM}$	$r_{MeOH}$	$r_{FA}$	$r_{MF}$	$r_{DMM}$	$r_{MeOH}$
2	1.87	0.03	0.03	3.09	0.30	-	0.15	1.84

3.08	1.80	0.03	0.03	2.55	0.29	0.02	0.11	1.88
4	1.75	0.03	0.02	1.85	0.28	0.02	0.08	1.74
5	1.70	0.02	0.01	1.51	0.27	0.04	0.05	1.36
6.6	1.63	0.02	0.01	1.34	0.27	0.03	0.04	0.94

#### A.10. Procedimiento de cálculo de energía de activación aparente

Con los resultados de velocidad de reacción anteriores se puede realizar una linealización mediante un gráfico tipo Arrhenius, considerando la siguiente relación:

$$r = k \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

Con el logaritmo natural de la velocidad de reacción y el inverso de la temperatura en Kelvin se realiza un ajuste lineal en eje logarítmico, obteniéndose la constante  $k$  como el intercepto y el valor de  $\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$  como la pendiente de la recta ajustada. Con esto se puede despejar el valor de la energía de activación aparente.

Debido a la cantidad de datos de velocidad de reacción obtenidos, se realizó el ajuste con la velocidad de formación de FA y con la velocidad de consumo de MeOH.

#### A.11. Balance de carbono

Considerando la condición de estado estacionario del sistema, se debe corroborar el balance de materia del carbono, es decir, que la cantidad de átomos de C alimentados sea igual a la cantidad de átomos de C que salen del reactor. Por lo tanto, se realiza el balance para cada condición de reacción con todas las especies que contengan carbono en su composición, teniendo en cuenta su estequiometría.

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

De no cumplirse el balance, se cuantifica la diferencia de átomos de C con respecto a los moles de MeOH alimentados con un porcentaje de error.

A continuación, se encuentra el porcentaje de error absoluto del balance de carbono realizado para cada punto de los experimentos.

Tabla A.27. Porcentaje de error absoluto del balance de carbono en pruebas de barrido de temperaturas para cada catalizador.

<b>Temperatura</b>	<b>V/75Si</b> [%]	<b>V/85Si</b> [%]	<b>V/95Si</b> [%]	<b>V/99Si</b> [%]	<b>V/100Si</b> [%]
100°C	0.44	4.05	3.63	0.14	0.50
125°C	1.97	3.82	3.99	0.94	3.43
150°C	3.14	0.40	5.80	2.60	7.39
175°C	3.98	3.49	6.22	5.26	9.40
200°C	0.10	6.94	4.86	9.28	7.82
225°C	6.12	4.59	3.25	12.07	3.01
250°C	14.85	1.77	1.36	10.37	1.54

Tabla A.28. Porcentaje de error absoluto del balance de carbono en pruebas de tiempo de residencia para cada catalizador.

<b>Tiempo de residencia</b> [ $g_{cat} \cdot min/L$ ]	<b>V/75Si</b> [%]	<b>V/99Si</b> [%]
2	7.16	7.16
3.08	5.07	9.98
4	0.08	12.46
5	3.95	11.46
6.6	6.64	8.61
10	11.62	5.45

#### A.12. Determinación de limitaciones de transporte

Las limitaciones de transporte se calcularon para los catalizadores V/75Si, V/85Si, V/95Si y V/99Si considerando como condición límite la temperatura de 225°C, al igual que anteriormente para el modelo de reactor diferencial. Se utilizaron las ecuaciones detalladas en la sección 3.6. A continuación, se presenta el ejemplo de cálculo para el catalizador V/99Si.

Para la limitación difusional intrapartícula se utiliza el criterio de Weisz – Prater. En primer lugar, se calcula la velocidad media de las moléculas con el valor de la constante de Boltzmann de  $1.38 \times 10^{-16}$  [erg/K] y la masa molecular del metanol, 32.04 [g/mol]:

$$\bar{v} = \left( \frac{8 \cdot 1.38 \times 10^{-16} \cdot (225 + 273.15)}{\pi \cdot 32.04 \cdot 1.6605 \times 10^{-24}} \right)^{\frac{1}{2}} = 5.74 \times 10^4 \text{ [cm/s]}$$

Se considera el diámetro medio de los poros como el valor obtenido durante la caracterización y reportado en la sección 5.1.1, 6.83 nm. Así, la difusividad efectiva es:

$$D_{eff} \cong D_{Kn} = \frac{5.74 \times 10^4 \times 6.83 \times 10^{-7}}{3} = 0.0131 \text{ [cm}^2\text{/s]}$$

La concentración de MeOH en la superficie se estima a partir de la ley de gases ideales:

$$C_s = \frac{P_{MeOH}}{RT} = \frac{0.0067}{82.05746 \times (225 + 273.15)} = 0.1337 \times 10^{-5} \text{ [mol/cm}^3\text{]}$$

La velocidad de reacción observada corresponde a la suma de las velocidades de formación a esta temperatura, en unidades [mol/cm<sup>3</sup>·s]. Para esto se debe conocer la densidad del catalizador, considerando el porcentaje que contiene de óxido de vanadio, sílice y alúmina. La densidad del óxido de vanadio es 3.36 [g/cm<sup>3</sup>], 2.65 [g/cm<sup>3</sup>] para el sílice y 3.95 [g/cm<sup>3</sup>] para la alúmina, y para este catalizador los porcentajes de cada uno son 4.55%, 94.5% y 0.95% respectivamente.

$$\rho_{V/99Si} = 3.36 \cdot 0.0455 + 2.65 \cdot 0.945 + 3.95 \cdot 0.0095 = 2.6947 \text{ [g}_{cat}\text{/cm}^3\text{]}$$

$$r_{obs} = (r_{FA} + r_{MF} + r_{CO}) \cdot \rho_{V/99Si} = 0.2994 \times 10^{-5} \text{ [mol/cm}^3 \cdot \text{s]}$$

Para el radio de partícula, se considera el tamizado que se le hizo al catalizador previo a los experimentos entre 0.106-0.380 mm. Se usará el valor de 0.380 mm dado que es la condición menos favorable. Reemplazando:

$$N_{W-P,V/99Si} = \frac{0.2994 \times 10^{-5} \text{ [mol/cm}^3 \cdot \text{s}] \cdot (0.0190 \text{ cm})^2}{0.1337 \times 10^{-5} \text{ [mol/cm}^3\text{]} \cdot 0.0131 \text{ [cm}^2\text{/s]}} = 0.0619 \leq 0.3$$

Análogamente, se realizó este procedimiento para los demás catalizadores obteniéndose los siguientes resultados:



Tabla A.29. Número de Weisz - Prater para cada catalizador a su condición límite.

	V/75Si	V/85Si	V/95Si	V/99Si
$N_{W-P}$	0.1647	0.1488	0.0620	0.0619

Como se obtuvieron valores del número de Weisz – Prater menores a 0.3 en todos los casos, se determinó que no existen limitaciones difusionales intrapartícula para estos catalizadores. Sin embargo, no se puede afirmar su inexistencia para las condiciones fuera del límite establecido.

Para la limitación térmica se utiliza el criterio de Mears. Para esta ecuación se considerará la entalpía de reacción de formación de FA, los valores de energía de activación presentados en la sección 5.2.1.1, y los valores de  $r_{obs}$  y  $R_p$  utilizados en el criterio anterior.

Para obtener el coeficiente de transferencia de calor se hará uso del número de Nusselt:

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

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

Donde:

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

$$Pr = \frac{C_p \cdot \mu_f}{k_f}$$

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

Considerando todos los componentes presentes en el flujo, metanol, oxígeno y nitrógeno, a una temperatura de 225°C se obtuvo una masa molar de 28.57 [g/mol], por lo tanto:

$$\rho_f = 6.99 \times 10^{-4} [g/cm^3]$$

La velocidad en el lecho  $u$  se obtiene con la ecuación:

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

Siendo  $F_{rx}$  el flujo en condiciones de reacción,  $A_t$  el área transversal del reactor, que en este caso es  $1.23 \text{ [cm}^2\text{]}$ , y  $\epsilon$  es la porosidad del sólido, la cual fue calculada con el volumen de poro disponible en la sección 5.1.1 y la densidad para cada soporte. El flujo en condiciones de reacción se calcula con la siguiente relación:

$$F_{rx} = F_{amb} \cdot \frac{T_{rx}}{T_{amb}} = 1.3923 \text{ [cm}^3\text{/s]}$$

Por lo tanto:

$$u = \frac{1.3923 \text{ [cm}^3\text{/s]}}{1.73 \cdot 1.23 \text{ [cm}^2\text{]}} = 0.65 \text{ [cm/s]}$$

La viscosidad del fluido corresponde a la viscosidad de la mezcla de los gases presentes, obteniendo:

$$\mu_f = 2.59 \times 10^{-4} \text{ [g/cm} \cdot \text{s]}$$

Así, el número de Reynolds será:

$$Re = \frac{6.99 \times 10^{-4} \text{ [g/cm}^3\text{]} \cdot 0.65 \text{ [cm/s]} \cdot 0.0190 \text{ [cm]}}{2.59 \times 10^{-4} \text{ [g/cm} \cdot \text{s]}} = 0.0336$$

Con un número de Prandtl de 0.8089 para las mismas condiciones, el número de Nusselt será:

$$Nu = 2 + 0.6 \cdot 0.0336^{0.5} \cdot 0.8089^{0.33} = 2.1025$$

Con la conductividad térmica del metanol a  $225^\circ\text{C}$  y 1 atm,  $0.037981 \text{ [W/m} \cdot \text{K]}$ , se puede calcular el coeficiente de transferencia de calor:

$$h = \frac{Nu \cdot k_f}{d_p} = 0.0210 \text{ [J/s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{K]}$$

Reemplazando:

$$\frac{\left| -159000 \left[ \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right] \right| \cdot 0.29 \times 10^{-5} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \cdot \text{s} \right] \cdot (0.019 \text{ cm})^2 \cdot 48737 \left[ \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right]}{0.0210 \left[ \frac{\text{J}}{\text{s}} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{K} \right] \cdot (498.15 \text{ K})^2 \cdot 8.134 \left[ \frac{\text{J}}{\text{mol}} \cdot \text{K} \right]}$$

$$= 0.0104 \leq 0.15$$

Análogamente, se realizó este procedimiento para los demás catalizadores obteniéndose los siguientes resultados:

Tabla A.30. Valor de criterio de Mears para cada catalizador a su condición límite.

	<b>V/75Si</b>	<b>V/85Si</b>	<b>V/95Si</b>	<b>V/99Si</b>
<b>Criterio de Mears</b>	0.0124	0.0141	0.0015	0.0104

Como se obtuvieron valores del criterio de Mears menores a 0.15 en todos los casos, se determinó que no existen limitaciones térmicas para estos catalizadores. Sin embargo, no se puede afirmar su inexistencia para las condiciones fuera del límite establecido.