



UNIVERSIDAD DE  
CONCEPCIÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



**ESTUDIO TRANSITORIO MEDIANTE OPERANDO-DRIFTS DE LA  
OXIDACIÓN PARCIAL DE METANOL EN CATALIZADORES DE  
 $V_2O_5/TiO_2$**

POR  
**Matías Nicolás Benítez Espinoza**

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

Patrocinantes:

Dr. Alejandro Karelovic Burotto.

Ing. Bastián Fuentes Soto.

Comisión

Dra. Tatiana Bustamante Betancur

Agosto 2025

Concepción

(Chile)

© 2025 Matías Nicolás Benítez Espinoza

© 2025 Matías Nicolás Benítez Espinoza

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

## **Dedicatoria**

*Para mi padre, madre y hermano  
que me permitieron soñar  
que me enseñaron que todo es posible  
que, sin ellos, no hubiera podido.*

## **Agradecimientos**

Finalizando este proceso universitario, quiero agradecer a todas aquellas personas que me acompañaron.

A mis padres, que me educaron, me guiaron cuando tan solo era un niño y que con incertidumbre me apoyaron con un objetivo claro, darme un mejor futuro.

A mi hermano con el cual guardo tantos recuerdos, que me ha apoyado e intentado guiar a pesar de mi terquedad, por su paciencia y comprensión, por las conversaciones interminables que, aunque absurdas, complejas y entretenidas.

A mis amigos incondicionales del colegio, Joaquín, Ignacio y Nicolas, a mis amigos que conocí en la adolescencia, Pedro González y Pedro Maldonado, a Javiera Moraga y finalmente a mis amigos que me acompañaron en la universidad, Felipe y Daniel. Sin ustedes estos procesos no hubieran tenido el color y felicidad que tuvieron.

Y finalmente, a todas aquellas personas que participaron en mi día a día, con una conversación con un consejo o una palabra de aliento que hicieron más a menos los días difíciles.

## Resumen

El formiato de metilo es un compuesto de amplio uso industrial, cuya producción convencional se realiza mediante catálisis homogénea en fase líquida. Este método presenta inconvenientes como la aglomeración y el arrastre del catalizador, lo que motiva la búsqueda de alternativas en fase gaseosa como la oxidación parcial del metanol en catalizadores de vanadio soportado en óxido de titanio.

La reacción para la producción de formiato de metilo en catalizadores de vanadio soportado en óxido de titanio ha sido estudiada ampliamente. En este proceso también se produce formaldehído y dimetoximetano, siendo estos compuestos importantes para la industria de resinas. La principal incógnita de esta reacción ha sido qué mecanismo es el que ocurre para la formación de productos y cuáles son los sitios activos involucrados.

Para dilucidar los mecanismos que ocurren en la reacción, se sintetizaron tres catalizadores a distintas cargas de vanadio. Los análisis de caracterización revelaron diferencias estructurales, mientras que las pruebas cinéticas confirmaron variaciones en el rendimiento hacia los distintos productos.

Finalmente, se estudió la producción de formiato de metilo y dimetoximetano parcialmente deuterados con experimentos transitorios mediante la técnica Operando-DRIFTS, donde se realizaron variaciones en la alimentación, alternando entre metanol hidrogenado y deuterado. En conjunto, se estudió la superficie de los catalizadores y la reactividad de los intermediarios superficiales, con estos resultados se concluyó que las vías factibles para la producción de formiato de metilo son; la vía a través de la esterificación de los grupos formiato y la vía mediante la oxidación del hemiformal. Por su parte, la vía mediante la reacción de Tishchenko se descarta. Además, se relacionaron las vías de formación con los sitios activos, donde la vía mediante la esterificación de grupos formiatos se produce en oxígenos interfaciales mientras que, la oxidación del hemiformal ocurre en los oxígenos reticulares del vanadio.

## **Abstract**

Methyl formate is a compound widely used in industry, conventionally produced by homogeneous catalysis in the liquid phase. This method has drawbacks such as agglomeration and catalyst carryover, which has led to the search for alternatives in the gas phase, such as the partial oxidation of methanol on vanadium catalysts supported on titanium oxide.

The reaction to produce methyl formate on titanium oxide-supported vanadium catalysts has been extensively studied. This process also produces formaldehyde and dimethoxymethane, which are important compounds for the resin industry. The main unknown in this reaction has been the mechanism involved in the formation of products and the active sites involved.

To elucidate the mechanisms involved in the reaction, three catalysts with different vanadium loadings were synthesized. Characterization analyses revealed structural differences, while kinetic tests confirmed variations in the yield of the different products.

Finally, the production of partially deuterated methyl formate and dimethoxymethane was studied with transient experiments using the Operando-DRIFTS technique, where variations in the feed were made, alternating between hydrogenated and deuterated methanol. Overall, the surface of the catalysts and the reactivity of the surface intermediates were studied, and these results led to the conclusion that the feasible pathways to produce methyl formate are the pathway through the esterification of formate groups and the pathway through the oxidation of hemiformal. On the other hand, the pathway through the Tishchenko reaction is ruled out. In addition, the formation pathways were related to the active sites, where the pathway through the esterification of formate groups occurs at interfacial oxygens, while the oxidation of hemiformal occurs at lattice oxygens of the vanadium.

# Índice

1	Introducción .....	1
2	Objetivos .....	4
2.1	Objetivo general .....	4
2.2	Objetivos específicos.....	4
3	Materiales y métodos .....	5
3.1	Síntesis de catalizadores.....	5
3.1.1	Preparación de catalizadores .....	5
3.2	Caracterización de catalizadores .....	6
3.2.1	Difracción de rayos X .....	6
3.2.2	Fisorción de N <sub>2</sub> .....	6
3.2.3	Reducción a temperatura programada con H <sub>2</sub> (TPR- H <sub>2</sub> ) .....	6
3.2.4	Adsorción de metanol.....	7
3.3	Pruebas en reactor de lecho fijo .....	7
3.4	Experimentos transitorios en Operando-DRIFTS .....	9
3.4.1	Experimento transitorio 1 (TS1) .....	10
3.4.2	Experimento transitorio 2 (TS2) .....	10
4	Resultados y discusión .....	12
4.1	Caracterización de catalizadores .....	12
4.1.1	Reducción a temperatura programada con H <sub>2</sub> (TPR- H <sub>2</sub> ) .....	12
4.1.2	Adsorción de metanol.....	14
4.2	Pruebas en reactor de lecho fijo .....	19
4.3	Experimentos transitorios.....	23
4.3.1	Experimento transitorio 1 .....	24
4.3.2	Experimento transitorio 2.....	29
5	Conclusiones .....	32

6	Bibliografía.....	34
7	Anexo .....	37
7.1	Síntesis de catalizadores.....	37
7.2	Cálculo para la alimentación de metanol en sistema.....	37
7.3	Difracción de rayos X .....	38
7.4	Fisorción de N <sub>2</sub> .....	39
7.5	Cálculo de moles de hidrógeno consumido.....	40
7.6	Adsorción de metanol.....	41
7.6.1	Cuantificación de metanol adsorbido.....	41
7.6.2	Cálculo de metanol adsorbido por nanómetro cuadrado.....	43
7.6.3	Cálculo de densidad de óxido de titanio superficial.....	43
7.6.4	Cálculo de porcentaje de óxido de titanio en superficie.....	44
7.6.5	Cálculo de densidad de enlaces VO <sub>x</sub> .....	44
7.6.6	Cálculo de densidad de las estructuras.....	45
7.6.7	Cálculo de densidad los oxígenos reticulares.....	47
7.7	Cálculo de rendimientos y conversión .....	47
7.8	Detección de bandas en espectros infrarrojos .....	48
7.9	Experimentos transitorios.....	51

## Lista de figuras

Figura 1.1 Esquema de reacción para la formación de formiato de metilo (MF) y dimetoximetano (DMM) en un catalizador de vanadio soportado en óxido de titanio. <sup>[10]</sup> .....	2
Figura 3.1 Rampa de temperaturas para experimentos de prueba de lecho fijo.....	8
Figura 3.2 Esquematación del sistema de reacción para experimentos transitorios. ....	9
Figura 4.1 Curvas de consumo de H <sub>2</sub> en TPR-H <sub>2</sub> aplicado a catalizadores de 2,5V, 15V y 25V en función de la temperatura.....	13
Figura 4.2 Curvas de adsorción de metanol para TiO <sub>2</sub> , 2,5V, 15V y 25V a 150°C.....	15
Figura 4.3 Relación entre el porcentaje en peso de vanadio en los catalizadores y su capacidad de adsorción de metanol para los catalizadores de 2,5V, 15V y 25V ajustado a una recta.....	16
Figura 4.4 Ilustración esquematizada de la dispersión de VOx, monómero (marrón), polímero (rojo) y cristalino (amarillo) y el número de átomos activos de oxígeno por catión de V <sup>5+</sup> expuesto. <sup>[10]</sup> ..	18
Figura 4.5 Gráfica de conversión según la temperatura para los catalizadores de 2,5V, 15V y 25V. Condición: 0,12 gramos para cada catalizador y un flujo de 50 ml/min con una concentración de 4% vol. de MeOH y 9% vol. O <sub>2</sub> . ....	20
Figura 4.6 Rendimientos a DMM para los catalizadores de 2,5V, 15V y 25V en función de la temperatura. Condición: 0,12 gramos para cada catalizador y un flujo de 50 ml/min con una concentración de 4% vol. de MeOH y 9% vol. O <sub>2</sub> .....	21
Figura 4.7 Rendimientos a MF para los catalizadores de 2,5V, 15V y 25V en función de la temperatura. Condición: 0,12 gramos para cada catalizador y un flujo de 50 ml/min con una concentración de 4% vol. de MeOH y 9% vol. O <sub>2</sub> . ....	22
Figura 4.8 Rendimientos a FA para los catalizadores de 2,5V, 15V y 25V en función de la temperatura. Condición: 0,12 gramos para cada catalizador y un flujo de 50 ml/min con una concentración de 4% vol. de MeOH y 9% vol. O <sub>2</sub> . ....	23

Figura 4.9 Transición H→D en el catalizador 2,5V a 225°C y flujo de 40 ml/min con una concentración de 0,1% vol. de D <sub>4</sub> -MeOH y 9% vol. O <sub>2</sub> en experimento TS1. A) Señal del MS normalizada con seguimiento a productos MF. B) Señal del MS normalizada con seguimiento a productos DMM. C) Señal del IR normalizada con seguimiento de intermediarios en superficie....	25
Figura 4.10 Transición D→H en el catalizador 2,5V a 225°C y flujo de 40 ml/min con una concentración de 0,1% vol. de H-MeOH y 9% vol. O <sub>2</sub> en experimento TS1. A) Señal del MS normalizada con seguimiento a productos MF. B) Señal del MS normalizada con seguimiento a productos DMM. C) Señal del IR normalizada con seguimiento de intermediarios en superficie....	27
Figura 4.11 Transición D→H en el catalizador 15V a 225°C y flujo de 40 ml/min con una concentración de 0,1% vol. de H-MeOH y 9% vol. O <sub>2</sub> en experimento TS1. A) Señal del MS normalizada con seguimiento a productos MF. B) Señal del MS normalizada con seguimiento a productos DMM. C) Señal del IR normalizada con seguimiento de intermediarios en superficie....	28
Figura 4.12 Experimento TS2 en el catalizador 15V a 175°C y flujo de 40 ml/min con una concentración de 0,1% vol. de H <sub>4</sub> -MeOH y 9% vol. O <sub>2</sub> (en etapa 2), 100% de N <sub>2</sub> (en etapa 3), 0,1% vol. D <sub>4</sub> -MeOH y ausencia de O <sub>2</sub> (en etapa 4) en experimento TS2. A) Señal del MS con seguimiento a productos MF y DMM en etapas 2,3 y 4. C) Señal del MS con seguimiento a productos MF y DMM en etapa 4.....	30
Figura 4.13 Experimento TS2 en el catalizador 25V a 255°C con seguimiento a productos DMM y MF en la etapa 4. Flujo de 40 ml/min con concentración de 0,1% D <sub>4</sub> -MeOH en ausencia de O <sub>2</sub> .....	31
Figura 7.1 Difractograma de catalizadores 2,5V, 15V y 25V. Picos de difracción atribuidos a fases cristalinas del óxido de vanadio denotados por ★, y picos atribuidos a la fase cristalina del óxido de titanio denotados por ●.....	39
Figura 7.2 Integral de curva se consumió de H <sub>2</sub> en TPR-H <sub>2</sub> del catalizador 25V en tiempo. ....	40
Figura 7.3 Curva de adsorción de metanol en óxido de titanio en unidades de flujo y tiempo. ....	42

Figura 7.4 Espectros infrarrojos a través del tiempo en un medio oxidante en catalizador 2,5V. ....	50
Figura 7.5 Espectros infrarrojos a través del tiempo en un medio oxidante en catalizador 15V .....	50
Figura 7.6 Espectros infrarrojos a través del tiempo en un medio oxidante en catalizador 25V .....	51
Figura.7.7 Transición D→H a 225°C y flujo de 40 ml/min con concentración de 0,1% D <sub>4</sub> -MeOH en ausencia de O <sub>2</sub> en la etapa 4 del experimento TS2 con seguimiento a productos DMM y MF. ....	52
Figura 7.8 Transición D→H a 225°C y flujo de 40 ml/min con concentración de 0,1% D <sub>4</sub> -MeOH en ausencia de O <sub>2</sub> en la etapa 4 del experimento TS2 con seguimiento a productos DMM y MF posterior al cambio de válvula.....	53
Figura 7.9 Transición N→D en el catalizador 2,5V a 225°C y flujo de 40 ml/min con concentración de 0,1% D <sub>4</sub> -MeOH en ausencia de O <sub>2</sub> en la etapa 4 del experimento TS2 A) Señal del MS normalizada con seguimiento a productos MF y DMM. B) Señal del IR normalizada con seguimiento de intermediarios en superficie .....	54

## Lista de tablas

Tabla 3.1 Dominio de vanadio y porcentaje en peso de cada catalizador. ....	5
Tabla 3.2 Masas seguidas en experimentos transitorios y compuestos relacionados a ellas.....	11
Tabla 4.1 Relación de consumo de H <sub>2</sub> respecto al vanadio en cada catalizador. ....	14
Tabla 4.2 Metanol adsorbido y porcentaje superficial de óxido de titanio expuesto para 2,5V, 15V, 25V y TiO <sub>2</sub> . ....	15
Tabla 4.3 Densidad superficial de las distintas estructuras presentes en los catalizadores 2,5V, 15V y 25V .....	17
Tabla 4.4 Densidad de los oxígenos reticulares para catalizadores de 2,5V, 15V y 25V.....	19
Tabla 7.1 Cantidades de precursores utilizado. ....	37
Tabla 7.2 Constantes de Antoine para presión de vapor de metanol en bar y °C.....	38
Tabla 7.3 Área superficial para los catalizadores de 2,5V, 15V y 25V.....	40
Tabla 7.4 Moles de metanol adsorbido en catalizadores 2,5V, 15V, 25V y TiO <sub>2</sub> .....	42
Tabla 7.5 Moléculas de metanol adsorbidas por nanómetro cuadrado en catalizadores 2,5V, 15V, 25V y TiO <sub>2</sub> .....	43
Tabla 7.6 Densidad superficial del óxido de titanio en los catalizadores 2,5V, 15V y 25V y oxido de titanio.....	44
Tabla 7.7 Densidad superficial de VO <sub>x</sub> en los catalizadores 2,5V, 15V y 25V .....	45
Tabla 7.8 Resultados de las densidades superficiales de los distintos oxígenos reticulares en los catalizadores 2,5V, 15V y 25V .....	47
Tabla 7.9 Factores de calibración para cada compuesto .....	48

## **Glosario**

- H-MeOH: Metanol
- D<sub>4</sub>-MeOH: Metanol deuterado
- MF: Formiato de metilo
- DMM: Dimetoximetano
- FA: Formaldehído
- HF: Hemiformal
- TS1: Experimento transitorio 1
- TS2: Experimento transitorio 2
- MS: Espectrómetro de masas
- IR: Infrarrojo
- XRD: Difracción de rayos X
- TPR: Reducción a temperatura programada

## **Nomenclatura.**

- X: Conversión
- Y: Rendimiento
- $\dot{n}$ : Flujo molar

## 1 Introducción

El metanol ha sido un compuesto ampliamente utilizado en la industria. Posee usos variados, desde la síntesis de otros compuestos como formaldehído (FA) y ácido acético,<sup>[1]</sup> su uso como reemplazo al combustible tradicional<sup>[2]</sup> y actualmente se evalúa su capacidad como carrier energético para la descarbonización de la energía.<sup>[3]</sup>

Además, el metanol es utilizado para la fabricación de formiato de metilo (MF) y dimetoximetano (DMM), en conjunto con el formaldehído. En general, el formaldehído es producido en fase gas mediante oxidación parcial de metanol, el cual posteriormente es utilizado en una síntesis catalítica en fase líquida para obtener dimetoximetano.<sup>[4]</sup> Por otro lado, el método comercial de la producción de formiato de metilo ocurre mediante la esterificación del metanol y ácido fórmico, también en fase líquida.<sup>[5]</sup>

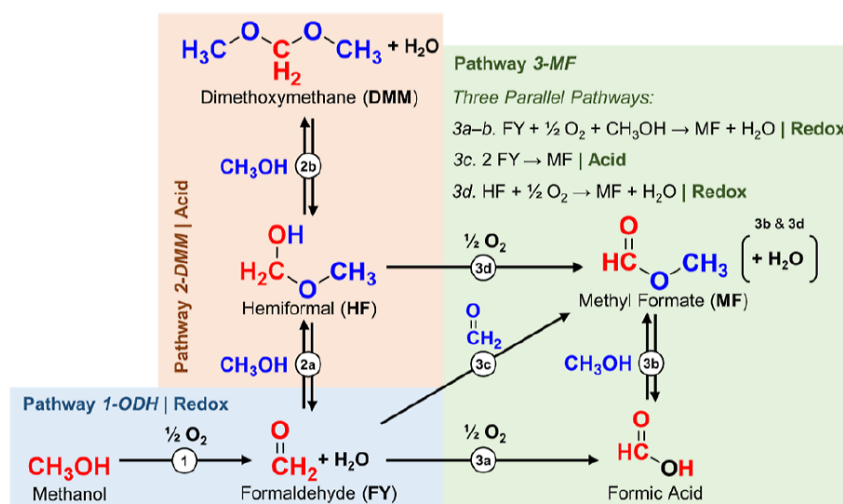
Las reacciones catalíticas en fase líquida presentan inconvenientes como el arrastre de catalizador y la separación de este una vez terminado el proceso<sup>[6]</sup>, por lo cual, existe una motivación por la síntesis de DMM y MF mediante fase gas, a través de la oxidación parcial del metanol<sup>[7]</sup>. Entre los catalizadores que realizan este proceso se encuentra el vanadio soportado en óxido de titanio que ha sido ampliamente estudiado<sup>[8][9][10]</sup>, pero sigue con una interrogante, ¿cuál es el mecanismo de reacción?

Al analizar el estado del arte, se encuentra el trabajo de Broomhead et al.,<sup>[10]</sup> en donde se expone un panorama general de los mecanismos por los cuales se producen los distintos compuestos y los sitios activos que participan, la cual se presenta en la Figura 1.1.

Se observa que, inicialmente, se produce la oxidación parcial del metanol para producir FA en sitios redox del óxido de vanadio. Posterior a ello, el FA participa como engranaje central para la formación de DMM y MF. Por un lado, está la vía de formación de DMM mediante hemiformal (HF) como intermediario (un complejo entre un metanol y un formaldehído<sup>[11]</sup>), en los sitios ácidos de Brønsted pertenecientes al óxido de vanadio. Por su parte, el MF presenta tres posibles vías, las cuales, han sido discutidas por los diferentes autores que han estudiado esta reacción. Kaichev et al.<sup>[7]</sup> y Busca et al.<sup>[12]</sup> explican que la vía de formación sigue el camino 3a y 3b, que mediante formiatos superficiales como intermediarios se llega a la formación de MF en sitios redox del vanadio, a través de experimentos utilizando celdas de IR. Tatibouët & Lauron-Pernot,<sup>[13]</sup> mencionan que el formiato de metilo se

produce en una reacción paralela a la formación de DMM, al oxidar el HF siguiendo la vía 3d mediante sitios redox del vanadio, esta afirmación se basa en los resultados que obtuvieron en experimentos transitorios con isótopos de metanol. Por otro lado, Broomhead et al.,<sup>[10]</sup> en el mismo trabajo en donde se presenta el panorama general, expone finalmente que la vía de formación predominante en la reacción es el camino 3c el cual, mediante la reacción de Tishchenko en sitios Lewis del óxido de titanio, se produce el formiato de metilo. Lo anterior, se basa en resultados que obtuvieron estos investigadores al estudiar la cinética de la reacción con formaldehído en la alimentación.

Sin embargo, Galdames et al.<sup>[14]</sup>, en su trabajo más reciente, señala que la reacción de Tishchenko no puede ocurrir si solo se alimenta metanol y oxígeno, y destaca que la vía mediante formiatos o hemiformal son las predominantes bajo estas condiciones.



**Figura 1.1** Esquema de reacción para la formación de formiato de metilo (MF) y dimetoximetano (DMM) en un catalizador de vanadio soportado en óxido de titanio.<sup>[10]</sup>

La importancia de conocer el mecanismo de producción del formiato de metilo queda evidenciado en palabras de Dmitry Yu y Murzin:

*“Los modelos mecanísticos basados en el conocimiento de procesos elementales (adsorción, desorción, reacciones superficiales) permiten una extrapolación confiable fuera del intervalo estudiado, lo que contribuye a una mejor comprensión intelectual de una reacción particular.”*<sup>[15]</sup>

Es así como, en consideración de la importancia de saber los mecanismos y las discrepancias entre autores respecto a los mismos, esta investigación tendrá como enfoque el dilucidar mediante cuáles vías se produce el formiato de metilo y así, lograr obtener un mayor conocimiento respecto a la

reacción, al combinar distintos argumentos claves de cada mecanismo propuesto como el uso de celdas IR y experimentos transitorios en catalizadores de vanadio.

Con dicho objetivo, se sintetizaron tres catalizadores con distintas cargas de vanadio, obteniendo diferentes estructuras. Según el tipo de estructura, los catalizadores presentan diferentes dominancias en los sitios activos en la superficie del catalizador. Para comprobar las diferencias estructurales, se realizaron pruebas de caracterización sumadas a pruebas cinéticas, las cuales muestran las distintas selectividades y actividad de cada catalizador dependiendo de su estructura.

Con la certeza de haber sintetizado catalizadores con distintas estructuras, selectividades y actividad, se realizaron experimentos transitorios mediante la técnica Operando-DRIFTS, en donde se analiza lo ocurrido en superficie y los productos generados.

El principio de los experimentos transitorios radica en cambios abruptos en los flujos de entrada al reactor, donde se reemplaza por flujos idénticos, en este caso, cambiar el metanol hidrogenado a metanol deuterado y viceversa. Con ello se reemplaza el gas circundante mientras que las especies intermediarias siguen presentes en la superficie, esto conduce a la formación de productos hidrogenados, deuterados y parcialmente deuterados. Debido a lo anterior, el uso de metanol deuterado resulta fundamental, dado que el deuterio actúa como trazador de los distintos mecanismos de reacción, permitiendo identificar cómo ocurre la formación de MF.

El estudio de los productos parcialmente deuterados en conjunto al análisis de la superficie, variando las concentraciones de vanadio en los catalizadores, es lo que permite una mayor comprensión respecto a los mecanismos que gobiernan la reacción y que a su vez, diferencia este estudio de los previamente mencionados.

## **2 Objetivos**

### **2.1 Objetivo general**

Estudiar el mecanismo de la oxidación parcial de metanol en catalizadores de vanadio soportado en óxido de titanio.

### **2.2 Objetivos específicos**

- 1) Analizar la estructura de los catalizadores  $V_2O_5/TiO_2$  mediante pruebas de caracterización y correlacionarla con la actividad y selección de productos.
- 2) Estudiar el mecanismo de la reacción mediante estudios transitorios e identificar intermediarios de reacción involucrados.
- 3) Relacionar los sitios activos del catalizador con los mecanismos propuestos.

### 3 Materiales y métodos

#### 3.1 Síntesis de catalizadores

Para el desarrollo del estudio, se prepararon tres catalizadores por impregnación húmeda con distinta carga de vanadio en el catalizador. Se siguió la metodología descrita por Santander et al.,<sup>[16]</sup> la cual será detallada a continuación.

##### 3.1.1 Preparación de catalizadores

El precursor para la síntesis de los catalizadores fue el metavanadato de amonio de fórmula  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , pureza 99% (Merk, CAS No.: 7803-55-6), el cual fue mezclado con ácido oxálico dihidratado de fórmula  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , pureza  $\geq 99\%$  (Merk, CAS No.: 6153-56-6), en razón 1:2 en agua destilada, con el fin de aumentar la dispersión del metal en el soporte. Posteriormente, se añadió óxido de titanio de fórmula  $\text{TiO}_2$ , pureza 99,5% (Merk, CAS No.: 13463-67-7) a la mezcla anterior y se dejó en agitación constante de 400 RPM durante una hora. Luego, la mezcla se llevó a un rotavapor a  $75^\circ\text{C}$  y condiciones de vacío, luego pasa a un segundo proceso de secado, en el cual se deja en una estufa a  $105^\circ\text{C}$  durante la noche para, finalmente, ser calcinado en un horno a  $500^\circ\text{C}$  durante 4 horas con una rampa de temperatura de  $10^\circ\text{C}$  por minuto.

De esta forma se sintetizaron tres catalizadores variando el dominio del vanadio en el catalizador, los cuales son descritas en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1** Dominio de vanadio y porcentaje en peso de cada catalizador.

Átomos V $\text{nm}^{-2}$	Carga de $\text{V}_2\text{O}_5$ (% en peso)
2,5	1,85
15	10,17
25	15,88

Según el dominio de cada catalizador, se les referencia en adelante como 2,5V, 15V y 25V respectivamente. Para mayores detalles respecto a la sinterización de los catalizadores, dirigirse al anexo 7.1.

## 3.2 Caracterización de catalizadores

### 3.2.1 Difracción de rayos X

Se utilizó la difracción de rayos X (XRD), con el fin de identificar fases cristalinas en el catalizador mediante los parámetros estructurales de la red, lo cual ocurre por la dispersión elástica de los fotones de rayos X por átomos de una red periódica. Estos rayos dispersados producen una interferencia constructiva, dichas interferencias generan picos correspondientes a las fases cristalinas.<sup>[17]</sup>

El análisis XRD se realizó en el Instituto de Geología Económica Aplicada (GEA) de la Universidad de Concepción en el difractor Bruker® D4 de Endeavor. Para cada muestra, se utiliza radiación  $Cu-K\alpha$  en un rango de  $5^\circ < 2\theta < 90^\circ$  a una velocidad de barrido de  $0.4^\circ/min$  con 20 segundos de acumulación en cada punto.

### 3.2.2 Fisisorción de $N_2$

La caracterización mediante fisisorción de  $N_2$  se realizó con el fin de obtener el área superficial del catalizador mediante la ecuación BET. Esta caracterización se llevó a cabo en el equipo Micromeritics Gemini VII 2390t. Las muestras fueron desgasificadas con  $N_2$  a  $300^\circ C$  durante 2 horas para posteriormente realizar la adsorción y desorción de  $N_2$  a 77K en el mismo equipo.

### 3.2.3 Reducción a temperatura programada con $H_2$ (TPR- $H_2$ )

La reducción a temperatura programada es un experimento donde se monitorea la reducción de óxidos del metal mientras la temperatura aumenta linealmente en el tiempo. Para este estudio, se utilizó  $H_2$  como agente reductor, el cual reacciona con el catalizador.

La estequiometría de la reducción del óxido de vanadio es la siguiente:<sup>[18]</sup>



Donde, según Besselmann et al.,<sup>[18]</sup> este proceso ocurre mediante distintas etapas, pero para fines prácticos, se consideró la reacción global.

En este estudio, la reducción a temperatura programada se llevó a cabo en el equipo ChemBet TPR/TPD de Quantachrome. Las muestras de cada catalizador se tamizaron entre un tamaño de 106 a  $250 \mu m$ , las cuales fueron depositadas en un reactor de cuarzo en forma de U, que se introdujo en el horno del equipo.

Inicialmente, se realizó un pretratamiento para eliminar la humedad de la superficie del catalizador con un flujo de 30 ml/min de argón (Ar, Air Liquide 99,999%), llevando la muestra desde temperatura ambiente hasta 150°C. Posteriormente, se pasó un flujo de H<sub>2</sub> (9,94 vol % H<sub>2</sub> Linde) diluido en Ar, efectuando una rampa de temperatura de 5°C por minuto desde la condición ambiente hasta los 800°C. El consumo de H<sub>2</sub> es detectado por el TCD del equipo y su cuantificación se detalla en el anexo 7.5.

### **3.2.4 Adsorción de metanol**

La adsorción de metanol es una prueba de caracterización realizada por Broomhead et al.,<sup>[10]</sup> con la finalidad de obtener el porcentaje de óxido de titanio superficial en cada catalizador. Para ello, se realizó la prueba en un reactor de lecho fijo, utilizando una mezcla de 0,12 gramos de catalizador y arena de cuarzo a una razón másica de 1:10. La incorporación de arena de cuarzo tuvo como finalidad evitar puntos calientes. Se operó a condiciones de 150°C y un flujo de 60 ml/min con una concentración de 0,1% de metanol, estas condiciones fueron escogidas debido a que presentan condiciones adversas para la oxidación parcial de metanol, evitando el consumo, lo que asegura que las mediciones corresponden a la adsorción en superficie. Por otro lado, la baja concentración permite una lectura gradual por parte del espectrómetro de masa (MS), con lo cual se pudo medir la cantidad de metanol adsorbido en el óxido de titanio superficial.

Este experimento se basó en la premisa de que la adsorción ocurre predominantemente en los sitios Lewis del óxido de titanio, por lo que la contribución del óxido de vanadio es despreciable, estas suposiciones son verificadas en el mismo trabajo de Broomhead et al.,<sup>[10]</sup> en su material suplementario se presenta que, las constantes de equilibrio para la adsorción de metanol derivadas de un modelo Langmuiriano tienen tres órdenes de magnitud menos que las obtenidas para el caso de óxido de titanio (>103 kPa<sup>-1</sup> para óxido de titanio y 4 kPa<sup>-1</sup> para óxido de vanadio bulk)

El cálculo del área superficial de óxido de titanio expuesto se realizó mediante la cuantificación del metanol adsorbido en cada caso, comparado con una muestra blanco de TiO<sub>2</sub> puro.

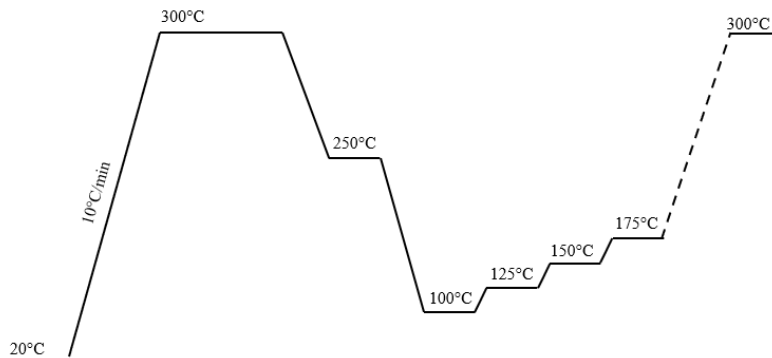
La metodología detallada y los cálculos se presenta en el anexo 7.6.

### **3.3 Pruebas en reactor de lecho fijo**

Para analizar el comportamiento del catalizador, se midió la actividad en un rango de temperaturas a los tres catalizadores en un reactor tubular de lecho fijo de acero inoxidable y diámetro 3/8". Los

lechos se conformaron aproximadamente por 0,16 gramos de catalizador y arena de cuarzo en una proporción 1:10 en peso respectivamente.

Las condiciones de reacción fueron un flujo de 50 ml/min a 4% vol. de metanol y 9% vol. de oxígeno a 1 atm para lo cual se utilizó aire seco (Airliquide 99,999%) en condiciones volumétricas estándar (21% O<sub>2</sub> y 79% N<sub>2</sub>) y N<sub>2</sub> (Airliquide 99,999%), las cuales fueron reguladas por controladores de flujo dependiendo de las condiciones de operación de la reacción. El N<sub>2</sub> tiene dos funciones: diluir el porcentaje de oxígeno en el flujo de aire y burbujear metanol líquido que se encuentra en una botella de saturación dentro de un baño térmico, mantenido a 25°C, para incorporar este reactivo al sistema. Para evitar la condensación de MeOH en las líneas del sistema, estas se mantienen calefaccionadas en todo momento tanto en la entrada como salida del reactor. Los cálculos correspondientes para determinar los set points de los controladores y obtener los flujos necesarios de operación se encuentran en el anexo 7.2. Las temperaturas utilizadas son las presentadas en la Figura 3.1.



**Figura 3.1** Rampa de temperaturas para experimentos de prueba de lecho fijo.

Cabe mencionar que, una vez la rampa de calentamiento a 10°C/min alcanzó los 300°C se mantiene el catalizador en un ambiente oxidante durante 1 hora. Posteriormente, se realizó bypass al reactor con el flujo de reacción con la finalidad de medir la condición de entrada. Luego se descendió a 250°C para iniciar el proceso de reacción. Se midió la condición de reacción a 250°C dos veces (al inicio y cerca del final del experimento) para analizar la estabilidad del catalizador.

Finalmente, se calculó la conversión (X) para cada catalizador y el rendimiento (Y) de cada producto; dimetoximetano (DMM), formiato de metilo (MF) y formaldehído (FA) con las siguientes ecuaciones.

$$X_{CH_3OH} = \frac{\dot{n}_{CH_3OH-in} - \dot{n}_{CH_3OH-out}}{\dot{n}_{CH_3OH-IN}} \times 100 \quad 3.2$$

$$Y_{DMM} = \frac{3 \cdot \dot{n}_{DMM-out}}{\dot{n}_{CH_3OH-in}} \times 100 \quad 3.3$$

$$Y_{MF} = \frac{2 \cdot \dot{n}_{MF-out}}{\dot{n}_{CH_3OH-IN}} \times 100 \quad 3.4$$

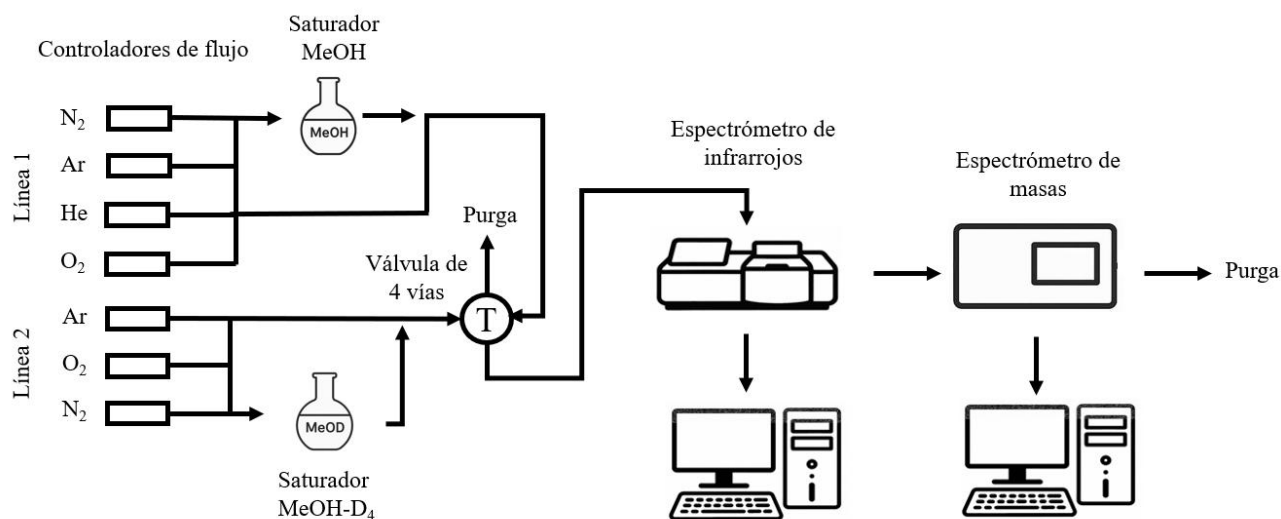
$$Y_{FA} = \frac{\dot{n}_{FA-out}}{\dot{n}_{CH_3OH-IN}} \times 100 \quad 3.5$$

La metodología utilizada es expuesta en el anexo 7.7

### 3.4 Experimentos transitorios en Operando-DRIFTS

Los experimentos fueron realizados en el sistema de la Figura 3.2. Por ambas líneas se ingresó nitrógeno, cumpliendo una función de dilución y gas de burbujeador de metanol en los saturadores, aire seco de su respectiva bombona, para realizar la reacción y argón como estándar interno. Por otra parte, en la línea 1 se ingresa helio, el cual cumple una función de trazador al momento de realizar cambios en la válvula de 4 vías.

Los flujos ingresan a la celda Praying Mantis System con ventanas de ZnSe, instalado en el equipo Thermo Scientific Nicolet IS20 para posteriormente ingresar al espectrómetro de masas y finalmente ser purgados.



**Figura 3.2** Esquemización del sistema de reacción para experimentos transitorios.

Se realizaron dos tipos de experimentos transitorios, los cuales serán detallados a continuación.

### 3.4.1 Experimento transitorio 1 (TS1)

El experimento transitorio 1, sigue la metodología propuesta por Tatibouët & Lauron-Pernot<sup>[13]</sup>, la que consta de cuatro etapas:

1. Oxidación del catalizador
2. Reacción en condiciones estándar con H-MeOH
3. Reacción en condiciones estándar con D<sub>4</sub>-MeOH
4. Reacción en condiciones estándar con H-MeOH

Donde en la etapa 1 se ingresa un flujo de 40 ml/min a una condición de 9% O<sub>2</sub> diluido en N<sub>2</sub> durante 30 minutos a 300°C. Las etapas 2 y 4, son llevadas a cabo mediante la línea 1, donde se tienen condiciones de 40 ml/min con 1% MeOH, 9% O<sub>2</sub>, 10% He, 10% Ar y el resto N<sub>2</sub>, mientras que la etapa 3 es realizada mediante la línea 2, con un mismo flujo y concentraciones, a excepción del reemplazo de H-MeOH a D<sub>4</sub>-MeOH y la ausencia del He, cuyo aporte es reemplazado por un aumento en el N<sub>2</sub>.

Las etapas 2, 3 y 4 se realizan a las mismas condiciones de presión y temperatura. Para cada catalizador, se aplicó el TS1 a 175°C y 225°C, dichas temperaturas fueron escogidas ya que como se analiza más adelante, los catalizadores tienden a favorecer más la formación de un producto u otro.

### 3.4.2 Experimento transitorio 2 (TS2)

El experimento transitorio 2, corresponde a una modificación del experimento de Tatibouët & Lauron-Pernot<sup>[13]</sup>, donde la diferencia radica en que no existen cambios bruscos entre H-MeOH y D<sub>4</sub>-MeOH. La finalidad es analizar en profundidad los intermediarios de reacción, ya que, el hemiformal es un intermediario inestable en superficie<sup>[19]</sup> a diferencia de los formiatos<sup>[7]</sup>, que son estables, con lo cual el principio que gobierna este experimento es que luego de ocurrir una reacción, ya sea con metanol hidrogenado o deuterado, se realiza una limpieza del metanol (ya sea deuterado o hidrogenado) circundante antes de ingresar nuevamente metanol. Así, solo los intermediarios estables (formiatos) se encuentran en superficie. Finalmente, si el formiato de metilo sigue la vía de los formiatos, se observarán compuestos parcialmente deuterados.

El experimento consta de las siguientes etapas:

1. Oxidación del catalizador

2. Reacción con H-MeOH en condiciones estándar
3. Limpieza del metanol en fase gas con N<sub>2</sub>
4. Ingreso de D<sub>4</sub>-MeOH en ausencia de O<sub>2</sub>
5. Oxidación de la superficie
6. Ingreso de H-MeOH en ausencia de O<sub>2</sub>

Al igual que en el TS1, las etapas 1 y 2 ocurren bajo las mismas condiciones de flujo, presión y temperatura.

Las etapas 4 y 6 ocurren de forma similar, flujo de 40 ml/min con una concentración de 1% de MeOH y D<sub>4</sub>-MeOH, respectivamente, 10% Ar en ambas y solo en la etapa 4, 10% de He ya que corresponde a la línea 1, completando ambos flujos con N<sub>2</sub>. Destacando que, a diferencia del TS1, ocurre en ausencia de O<sub>2</sub>.

La etapa 5, al igual que la etapa 3, se realizó con concentraciones de 9% O<sub>2</sub>, 10% Ar y 10% de He en la línea 1 y el resto en N<sub>2</sub>.

Finalmente, las masas seguidas en el espectrómetro de masas son las presentadas en la Tabla 3.2.

**Tabla 3.2** Masas seguidas en experimentos transitorios y compuestos relacionados a ellas.

Masas	Dimetoximetano	Masas	Formiato de metilo
75	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	60	HCOOCH <sub>3</sub>
76	CH <sub>3</sub> OCD <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	61	DCOOCH <sub>3</sub>
78	CD <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	62	DCOCDH <sub>2</sub> // HCOOCHD <sub>2</sub>
79	CD <sub>3</sub> OCD <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	63	HCOOCD <sub>3</sub>
81	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> OCD <sub>3</sub>	64	DCOCD <sub>3</sub>
82	CD <sub>3</sub> OCD <sub>2</sub> OCD <sub>3</sub>		

## 4 Resultados y discusión

### 4.1 Caracterización de catalizadores

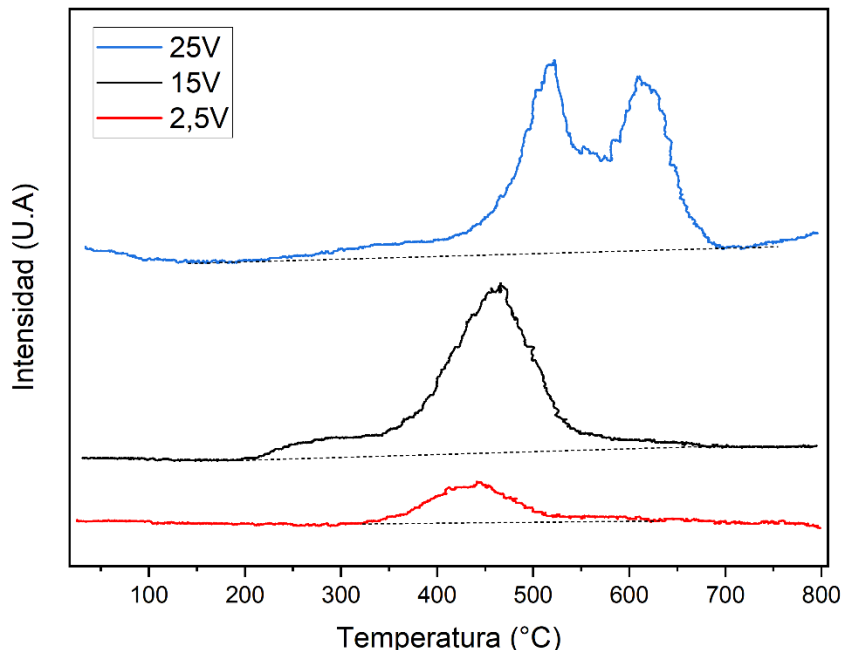
Los resultados de difracción de rayos X y fisiorción de N<sub>2</sub> son discutidos en el anexo 7.3 y 7.4 correspondientemente. Cabe destacar que, en cuanto a los difractogramas, en el catalizador 25V se observaron cristales de óxido de vanadio, mientras que los catalizadores de 2,5V y 15V no se detectaron. Por su parte, los resultados del área superficial son de 8 m<sup>2</sup>/g para catalizador de 25V, 43 m<sup>2</sup>/g para el 15V y 53 m<sup>2</sup>/g para el 2,5V.

#### 4.1.1 Reducción a temperatura programada con H<sub>2</sub> (TPR- H<sub>2</sub>)

En la Figura 4.1 se presentan los perfiles del TPR-H<sub>2</sub> de los tres catalizadores en función de la temperatura. A las curvas se les añadió una línea base, con el fin de evidenciar de forma clara los picos relacionados con la reducción, además de que estas mismas líneas base fueron utilizadas para posteriormente, cuantificar el hidrógeno consumido.

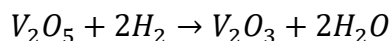
Se observa un desplazamiento de los picos según aumenta el dominio del vanadio en el catalizador, siendo los máximos a 440°C para el 2,5V, 450°C para 15V y el 25V presenta dos picos de reducción a los 520°C y 610°C. El desplazamiento de los picos de reducción hacia temperaturas más altas a medida que aumenta la carga de vanadio se explica por el hecho de que las especies cristalinas de vanadio son más difíciles de reducir que las monoméricas, como reporta Besselmann et al.,<sup>[18]</sup> donde se expone que el vanadio cristalino es más difícil de reducir en H<sub>2</sub> a diferencia de las especies monoméricas. Por su parte, la presencia de dos picos de reducción para el catalizador de 25V ha sido reportado previamente por Besselmann et al.<sup>[18]</sup> y Briand et al.,<sup>[20]</sup> quienes relacionan estos picos a un mayor porcentaje de vanadio en la estructura del catalizador.

A pesar del desplazamiento de los picos a mayores temperaturas, se observa que el catalizador de 15V presenta el inicio de la reducción a menor temperatura, aproximadamente a los 215°C mientras que el catalizador de 25V presenta una reducción a los 260°C aproximadamente, finalizando con el 2,5V que inicia la reducción a los 330°C. La temperatura de inicio de la reducción es un indicador de actividad catalítica<sup>[21]</sup>. El catalizador 15V debería ser el más activo, ya que comienza a reducirse a la temperatura más baja. Por otro lado, el catalizador 2,5V, si bien requiere una temperatura de inicio mayor que el 25V, presenta una mayor reducción a temperaturas más bajas, demostrando así una mayor actividad global en comparación con el 25V.



**Figura 4.1** Curvas de consumo de  $H_2$  en TPR- $H_2$  aplicado a catalizadores de 2,5V, 15V y 25V en función de la temperatura.

El cálculo de consumo de hidrógeno para cada catalizador es presentado en el anexo 7.5. El consumo se relaciona con la estequiometría de la reacción



De ella, se puede notar que la relación de consumo de mol de hidrógeno respecto a moles de vanadio es 2:1. Con el fin de estudiar cómo se comporta cada catalizador y qué especies están reaccionando junto al hidrógeno, se calcularon los moles consumidos en cada TPR- $H_2$  y se relacionó respecto a la cantidad de moles de vanadio en cada experimento, los resultados son expuestos en la Tabla 4.1 donde se observan los moles de vanadio en cada catalizador, los moles de hidrógeno consumidos y finalmente, la relación entre ellos, que corresponde a la división entre moles consumidos y moles de vanadio.

De las relaciones calculadas, solo el catalizador de 25V se acerca al valor estequiométrico antes mencionado, a diferencia de 2,5V y 15V los cuales presentan un valor mayor. El aumento se debe a un comportamiento reportado por Weckhuysen & Keller<sup>[9]</sup> quienes mencionan que durante la oxidación del metanol, el soporte se reduce parcialmente debido al ambiente de reacción. Además, Broomhead et al.,<sup>[10]</sup> mencionan que el ciclo redox sigue un mecanismo Mars-Van Krevelen, donde el

vanadio se reduce y la reoxidación ocurre mediante la transferencia de oxígenos de la reducción del óxido de titanio, pasando de  $Ti^{+4}$  a  $Ti^{+3}$ , es esto lo que permite una segunda reducción del vanadio.

Cabe destacar que la reoxidación provocada por la reducción del titanio solo ocurre en los vanadios con enlaces V-O-Ti. De lo anterior se postula que el catalizador 2,5V debe presentar en la mayoría de su superficie, vanadios con enlace V-O-Ti, permitiendo que cada mol de vanadio se reduzca dos veces entregando un valor teórico 4:1, explicando así el valor obtenido. Por su parte, el catalizador de 15V al presentar un valor de 2,4 se le atribuye que solo algunas zonas presentan superficialmente vanadios con enlaces V-O-Ti, mientras que en la mayoría de la superficie estos se encuentran cubiertos por enlaces V-O-V. Finalmente, en el catalizador de 25V se obtuvo un valor de 2,08, lo que indica que en general, no existen enlaces V-O-Ti superficiales, esto es congruente con lo visto en el XRD donde se observan formas cristalinas.

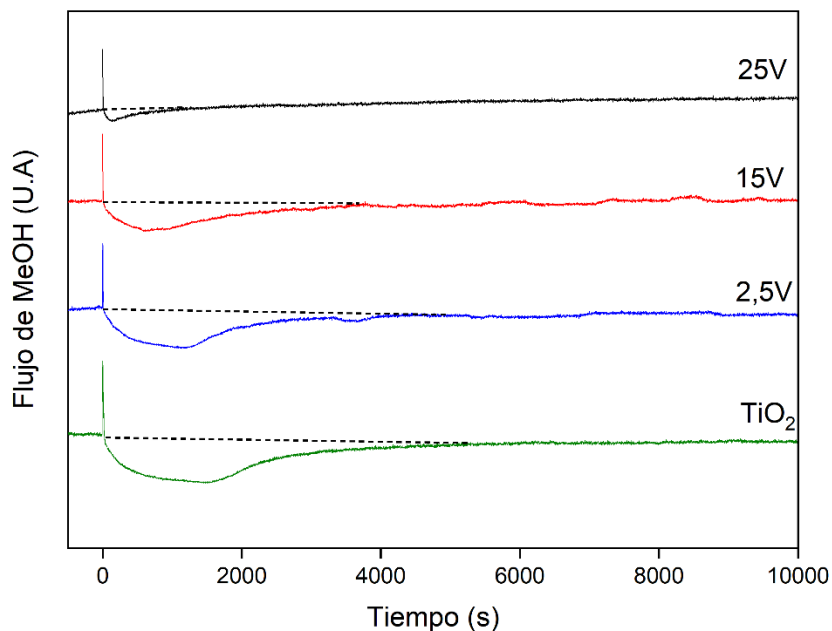
**Tabla 4.1** Relación de consumo de  $H_2$  respecto al vanadio en cada catalizador.

Catalizador	2,5V	15V	25V
$V_2O_5$ ( $\mu mol$ )	15	96	155
$H_2$ ( $\mu mol$ )	60	234	324
Relación ( $\mu mol/\mu mol$ )	3,97	2,45	2,08

#### 4.1.2 Adsorción de metanol

En la Figura 4.2, se presentan las curvas de adsorción de metanol para cada catalizador y del óxido de titanio puro en función del flujo de metanol adsorbido en el tiempo. Se añadió una línea segmentada con el fin de evidenciar claramente las concavidades asociadas a la adsorción del metanol en cada caso.

En primera instancia, es evidente la disminución de las concavidades asociadas a la adsorción en función al aumento del contenido de vanadio, lo cual concuerda con la suposición de que el metanol se adsorbe en el óxido de titanio.



**Figura 4.2** Curvas de adsorción de metanol para TiO<sub>2</sub>, 2,5V, 15V y 25V a 150°C.

Luego, se realizó una integración de acuerdo con las líneas base presentadas en el gráfico para cuantificar el metanol adsorbido cuyos cálculos son presentados en los anexos 7.6.1 y 7.6.2. Con ello y siguiendo la metodología propuesta por Broomhead et al.,<sup>[10]</sup> se obtuvo el porcentaje de óxido de titanio expuesto. La metodología utilizada se presenta en los anexos 7.6.3 y 7.6.4. Los resultados son expuestos en la Tabla 4.2.

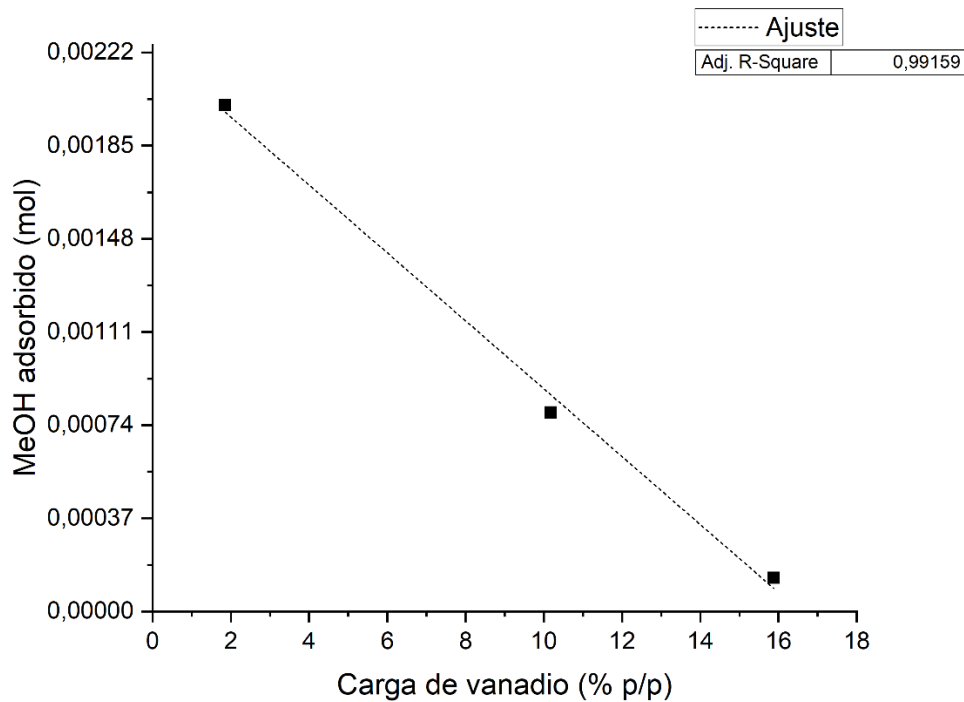
Los resultados presentan una disminución en la cantidad de metanol adsorbida aproximada de 20%, 70% y 95% en los catalizadores 2,5V, 15V y 25V respectivamente, en relación con el metanol adsorbido por el óxido de titanio. Esta disminución se asocia a la cobertura del vanadio en superficie.

**Tabla 4.2** Metanol adsorbido y porcentaje superficial de óxido de titanio expuesto para 2,5V, 15V, 25V y TiO<sub>2</sub>.

Catalizador	TiO <sub>2</sub>	2,5V	15V	25V
MeOH adsorbido (mol)	$2,5 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$	$7,9 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-4}$
Porcentaje superficial de Titania expuesta (%)	100	79,6	31,2	5,2

Por otro lado, se calculó la relación entre el MeOH adsorbido y la carga de vanadio en peso. Esto se realizó solo para los catalizadores, ya que se buscó analizar el recubrimiento de la superficie por el vanadio. En la Figura 4.3 donde se observan los datos graficados y un ajuste lineal cercano al valor 1.

Este comportamiento, dentro del rango estudiado, sugiere que se logró una adecuada dispersión del vanadio durante la síntesis de los catalizadores. Lo anterior se justifica con el argumento de que, de haberse producido aglomeraciones por una dispersión incorrecta, la superficie del catalizador contendría zonas cristalinas junto a zonas con baja o nula densidad de vanadio. Esta heterogeneidad permitiría una adsorción de metanol significativa en las zonas libres de vanadio, lo que haría que la curva se desvíe de la relación lineal. No obstante, este comportamiento es solo analizable en el rango mostrado y requiere de más puntos para estudiar el desempeño general del catalizador, esto debido a que es improbable que a una carga de 17% p/p la superficie sea totalmente cubierta por vanadio y no haya adsorción de metanol, se presume un comportamiento asintótico al eje X a mayores cargas.



**Figura 4.3** Relación entre el porcentaje en peso de vanadio en los catalizadores y su capacidad de adsorción de metanol para los catalizadores de 2,5V, 15V y 25V ajustado a una recta.

Posteriormente, se calculó la densidad superficial de las fases en que se encuentran los  $VO_x$  (monómero, polímero y cristal). La metodología utilizada se presenta en los anexos 7.6.5 7.6.6 y los resultados se presentan en la Tabla 4.3.

Se evidencian diferencias estructurales en los catalizadores congruentes con lo analizado en la reducción a temperatura programada. El catalizador de 2,5V presenta una estructura monomérica teniendo una baja densidad polimérica, la que se atribuye a disposición de monocapa, siendo en general, vanadios superficiales con enlaces V-O-Ti. Por su parte, el catalizador de 15V presenta una estructura principalmente cristalina con un porcentaje de polímeros en monocapa siendo estos los vanadios que aportan al aumento de la relación de consumo de hidrógeno en la reducción a temperatura programada. Finalmente, el catalizador de 25V presenta una estructura totalmente cristalina, por lo cual, no existen superficialmente vanadios con enlaces V-O-Ti al ser cubiertos por enlaces V-O-V, explicando la aproximación al valor teórico en el consumo de hidrógeno del experimento de reducción.

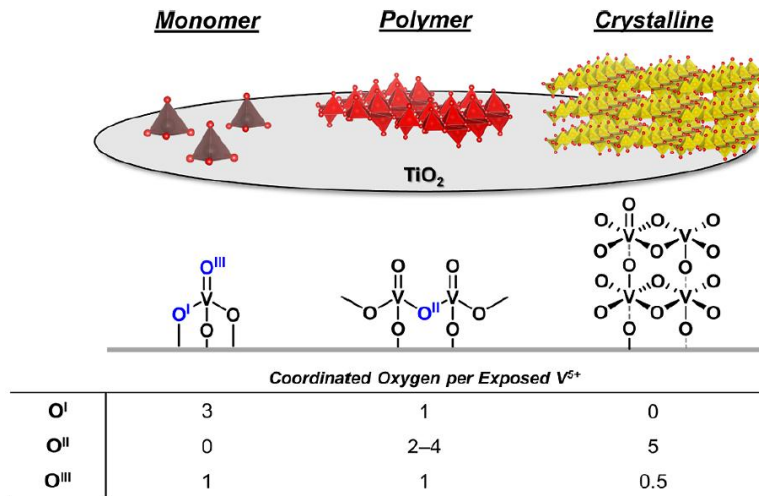
Por otra parte, lo observado en los difractogramas permite identificar al catalizador de 25V como cristalino, mientras que, en los catalizadores de 2,5V y 15V no se evidencia presencia de cristales. No obstante, este experimento y la reducción a temperatura programada indican que el catalizador 15V presenta cristales en su estructura, pero estos deben tener un tamaño inferior a 5 nm, que es el límite de detección del equipo.

**Tabla 4.3** Densidad superficial de las distintas estructuras presentes en los catalizadores 2,5V, 15V y 25V

Catalizador	2,5V	15V	25V
Densidad de monómeros (VO <sub>x</sub> /nm <sup>2</sup> )	3,22	0	0
Densidad de polímeros (VO <sub>x</sub> /nm <sup>2</sup> )	0,62	0,60	0
Densidad de cristales (VO <sub>x</sub> /nm <sup>2</sup> )	0	11,09	115,9

Finalizando con la metodología propuesta por Broomhead et al.,<sup>[10]</sup> se realizó el cálculo de los oxígenos reticulares superficiales, los cuales tienen una directa relación con respecto al tipo de estructura. Existen tres tipos de oxígenos, nombrados como O<sup>I</sup>, O<sup>II</sup> y O<sup>III</sup>, a los cuales se determina su posición dentro de las estructuras en la Figura 4.4.

Se observa que, superficialmente, la estructura monomérica presenta la mayor cantidad de O<sup>I</sup>, los cuales son los oxígenos interfaciales. La estructura polimérica presenta los tres tipos de oxígenos, mientras que la fase cristalina presenta en su mayoría O<sup>II</sup>.



**Figura 4.4** Ilustración esquematizada de la dispersión de VO<sub>x</sub>, monómero (marrón), polímero (rojo) y cristalino (amarillo) y el número de átomos activos de oxígeno por catión de V<sup>5+</sup> expuesto.<sup>[10]</sup>

En la tabla 4.4 se presentan los resultados de la densidad de los oxígenos reticulares en superficie, cuya metodología se desarrolla en el anexo 7.6.7. Se puede observar que a medida que aumenta la carga de vanadio en el catalizador, existe una disminución abrupta de los oxígenos reticulares tipo O<sup>I</sup>, los cuales corresponden a los pertenecientes a la interfase, esta característica es analizada en las pruebas en reactor de lecho fijo, en donde se relaciona con la actividad del catalizador y sus rendimientos.

En línea con lo anterior, se puede observar un aumento drástico de la densidad de los oxígenos reticulares tipo O<sup>II</sup> entre los catalizadores 15V y 25V, estos oxígenos ubicados entre enlaces de vanadio se pueden relacionar directamente con el tamaño de los cristales generados, siendo aproximadamente 10 veces mayor en el de 25V, lo cual, nuevamente, explica por qué en la difracción de rayos X, son apreciables los cristales en el catalizador 25V y no los del 15V. Por otro lado, en la comparación entre el catalizador 2,5V y 15V podemos observar un gran aumento en los oxígenos reticulares tipo O<sup>II</sup> lo que también indica que sus tipos de estructuras distan en gran medida siendo 20 veces mayor aproximadamente.

**Tabla 4.4** Densidad de los oxígenos reticulares para catalizadores de 2,5V, 15V y 25V

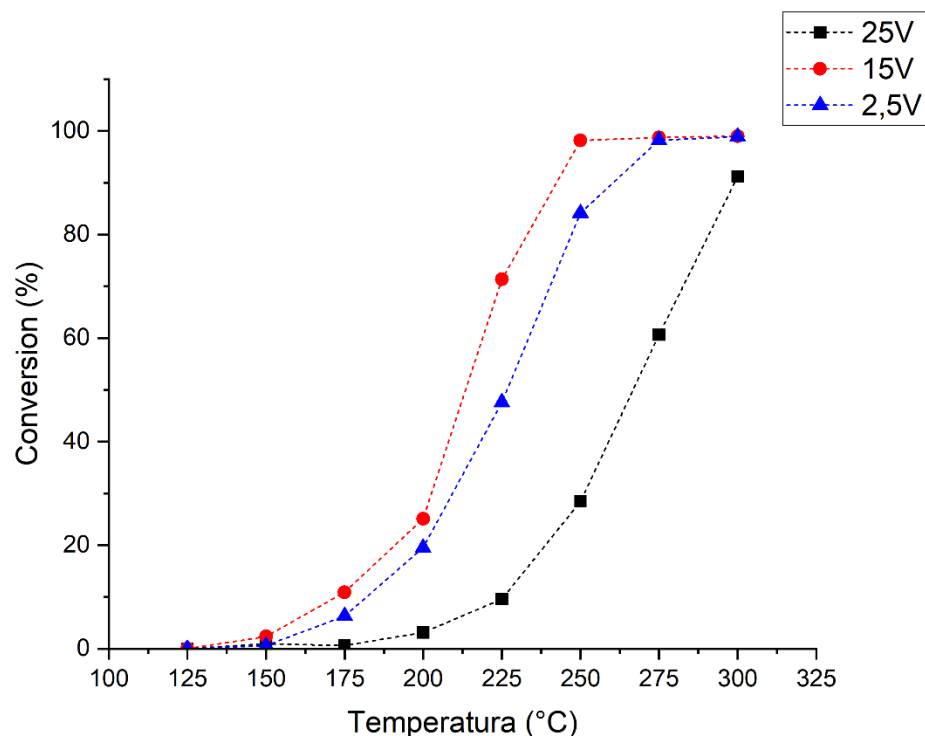
Catalizador	2,5V	15V	25V
$\rho_{s-O^I} (O^I/nm^2)$	10,3	0,6	0
$\rho_{s-O^{II}} (O^{II}/nm^2)$	2,4	57,8	576,5
$\rho_{s-O^{III}} (O^{III}/nm^2)$	3,8	6,1	57,9

Los cálculos teóricos realizados en este apartado junto a los datos experimentales obtenidos por la reducción a temperatura programada son complementarios y entregan certezas respecto a las estructuras presentes en los catalizadores. Con los experimentos en conjunto se determina el tipo de estructura presente en cada uno. El catalizador 2,5V corresponde a óxido de vanadio monomérico con ciertas zonas polimerizadas, el catalizador 15V uno mayoritariamente cristalino (con cristales inferiores a 5 nm) que aún mantiene zonas polimerizadas, y el catalizador 25V siendo totalmente cristalino.

## 4.2 Pruebas en reactor de lecho fijo

En la Figura 4.5 se observa que, los catalizadores 2,5V y 15V alcanzan conversiones de metanol prácticamente completas a 300 °C (98,9% y 99,0%, respectivamente). Por otro lado, el catalizador 25V muestra un desempeño significativamente inferior, con una conversión máxima del 91,2%.

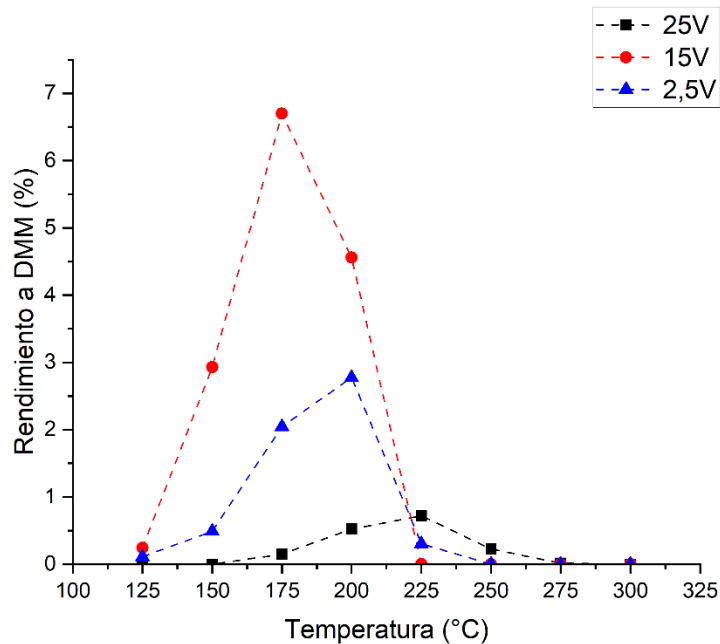
Por otro lado, se observa que el catalizador de 15V, es aquel que logra una conversión casi completa a menor temperatura y, además, es aquel que tiene mayores conversiones entre los 175°C y 250°C, en contraste al catalizador 25V que tiene las menores conversiones. Este comportamiento indica una mayor actividad por parte del catalizador de 15V, esto se relaciona con lo observado en el experimento de reducción a temperatura programada, en donde se observa el inicio a una menor temperatura.



**Figura 4.5** Gráfica de conversión según la temperatura para los catalizadores de 2,5V, 15V y 25V. Condición: 0,12 gramos para cada catalizador y un flujo de 50 ml/min con una concentración de 4% vol. de MeOH y 9% vol. O<sub>2</sub>.

Siguiendo la línea investigativa, a partir de los barridos de temperatura se analizaron los rendimientos de los compuestos obtenidos en la oxidación parcial de metanol, específicamente dimetoximetano (DMM), formiato de metilo (MF) y formaldehído (FA).

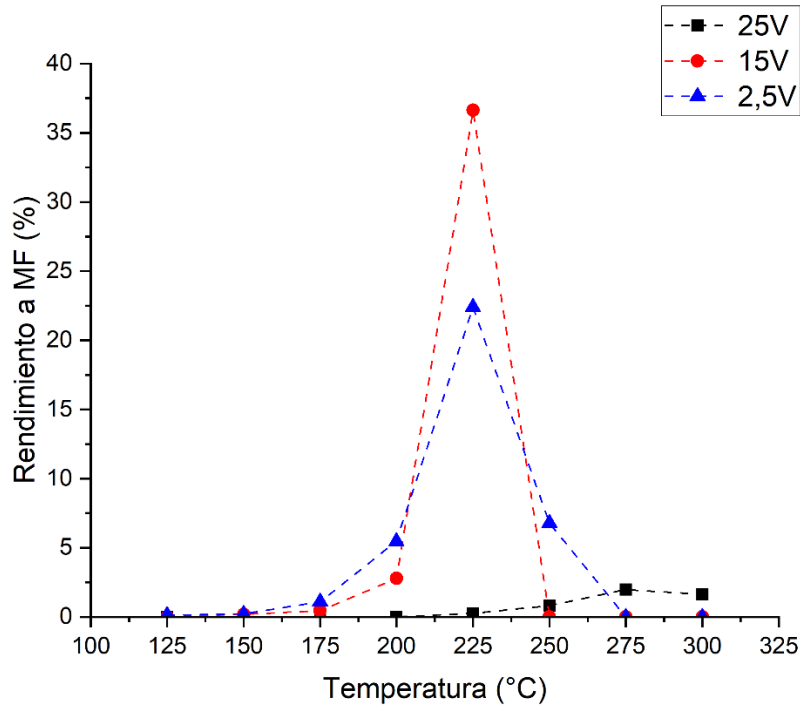
En la Figura 4.6 se presentan los rendimientos de cada catalizador al producto DMM, en donde se observa un desplazamiento en las temperaturas que se producen los máximos para cada caso, siendo a 200°C para el catalizador de 2,5V, 175°C para el de 15V y 225°C para el caso de 25V, esto se atribuye a la actividad de cada catalizador observado en el TPR-H<sub>2</sub>.



**Figura 4.6** Rendimientos a DMM para los catalizadores de 2,5V, 15V y 25V en función de la temperatura. Condición: 0,12 gramos para cada catalizador y un flujo de 50 ml/min con una concentración de 4% vol. de MeOH y 9% vol. O<sub>2</sub>.

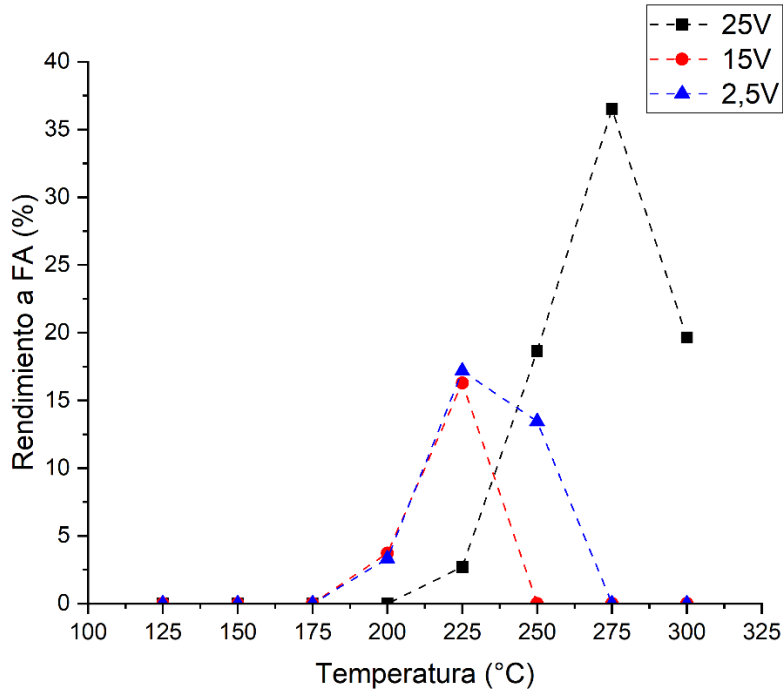
En la Figura 4.7, se presentan los rendimientos a MF para cada catalizador, que a diferencia del DMM, hay un mayor en el rendimiento hacia este producto, llegando hasta el 37% para el caso del 15V, además, en este caso, los catalizadores 2,5V y 15V presentan un comportamiento similar con un máximo a 225°C en ambos casos. Por otro lado, se tiene que el catalizador de 15V a 250°C cae súbitamente a 0 a diferencia del catalizador 2,5V que cae de forma paulatina, llegando a 0 a los 275°C, esto se debe a que, al ser el catalizador 15V más activo, a temperaturas mayores se produce una oxidación completa de metanol formando CO y CO<sub>2</sub><sup>[8]</sup>.

Por otro lado, el paso de la formación de DMM hacia MF a mayores temperaturas está asociado con el desplazamiento del equilibrio termodinámico. A mayor temperatura se favorece la obtención de productos oxidados<sup>[10]</sup>, tanto la formación de MF como finalmente CO y CO<sub>2</sub>.



**Figura 4.7** Rendimientos a MF para los catalizadores de 2,5V, 15V y 25V en función de la temperatura. Condición: 0,12 gramos para cada catalizador y un flujo de 50 ml/min con una concentración de 4% vol. de MeOH y 9% vol. O<sub>2</sub>.

De las Figuras 4.6 y 4.7 observa que el catalizador de 25V presenta los rendimientos más bajos a DMM y MF, con valores máximos de 0,15% y 2% respectivamente. No obstante, en la Figura 4.8 se observa que este comportamiento no se debe a una baja actividad sino a una baja selectividad a dichos compuestos, ya que posee el mayor rendimiento a FA con un 36% siendo aproximadamente, el doble de los catalizadores de 2,5V y 15V. Este comportamiento del catalizador de 25V se atribuye a su baja área superficial, lo que favorece la desorción del formaldehído y evita la producción de DMM y MF.



**Figura 4.8** Rendimientos a FA para los catalizadores de 2,5V, 15V y 25V en función de la temperatura. Condición: 0,12 gramos para cada catalizador y un flujo de 50 ml/min con una concentración de 4% vol. de MeOH y 9% vol. O<sub>2</sub>.

Las diferencias de rendimiento entre los catalizadores son atribuibles a la disponibilidad de los distintos oxígenos reticulares y ciertamente, el tipo de estructura que presenta cada uno, ya que, como se observa en la adsorción de metanol, existe cierta similitud entre los catalizadores 2,5V y 15V, los que presentan los tres tipos de oxígenos reticulares superficialmente, lo que se le puede correlacionar con sus similares rendimientos, mientras que, el catalizador 25V presenta diferencias sustanciales tanto en su disposición de oxígenos reticulares como en los rendimientos.

La metodología utilizada para el cálculo de rendimientos y conversión es expuesta en el anexo 7.7

### 4.3 Experimentos transitorios

Como es mencionado en la metodología, los experimentos fueron realizados a 175°C y 225°C, dichas temperaturas se justifican con lo expuesto en las pruebas en reactor de lecho fijo, en donde se observa que para los catalizadores 2,5V y 15V se presentan los mejores rendimientos para DMM y MF a las temperaturas antes mencionadas. Esta decisión fue considerada a pesar de que el catalizador de 25V presenta un comportamiento diferente, ya que, de no evaluarse a igual temperatura, existe el problema de que los experimentos no sean comparables al estar a distintas condiciones.

Por otro lado, de los espectros entregados por los IR, se obtuvo que los picos de  $2930\text{ cm}^{-1}$  son metoxilos adsorbidos<sup>[22]</sup> y en la banda de  $1373\text{ cm}^{-1}$  corresponde a formiatos adsorbidos<sup>[22]</sup> siendo ambos compuestos totalmente hidrogenados. Respecto a los compuestos deuterados, se detectó que el pico de la banda  $2060\text{ cm}^{-1}$  corresponde a metoxilos<sup>[23]</sup>, mientras que en  $1330\text{ cm}^{-1}$  se detectan los formiatos<sup>[23]</sup>. Si bien, existen más bandas asociadas a estos compuestos, por simplicidad solo se estudió una, ya que, las demás presentan los mismos comportamientos.

Para más información respecto a la selección de picos dirigirse al anexo 7.8.

### 4.3.1 Experimento transitorio 1

En la Figura 4.9 se presentan los datos obtenidos en el espectrómetro de masas (MS) para el catalizador  $2,5\text{V}$  a  $225^\circ\text{C}$  en el cambio de metanol  $H \rightarrow D$  para los productos formiato de metilo (MF) y dimetoximetano (DMM) normalizados de 0 a 1 en función del tiempo. Además, se presentan los compuestos superficiales detectados por IR en la misma condición.

En la gráfica 4.9.A se observa inicialmente la caída de  $\text{HCOOCH}_3$  y una rápida subida de  $\text{HCOOCD}_3$ , para posteriormente decaer progresivamente. El comportamiento del  $\text{HCOOCD}_3$  se correlaciona directamente con las mediciones de los espectros infrarrojos en la gráfica 4.9.C donde se aprecia que la aparición de  $\text{CD}_3\text{O}^*$  en superficie coincide con la de  $\text{HCOOCD}_3$  y su caída se relaciona con el consumo de  $\text{HCOO}^*$  en superficie. Así mismo, posterior a la aparición de  $\text{HCOOCD}_3$  se observa la generación  $\text{DCOOCD}_3$  que mantiene un aumento progresivo conforme a la subida de  $\text{DCOO}^*$  en el gráfico 4.9.C, cabe destacar que el comportamiento de  $\text{DCOO}^*$  antes de los 100 segundos es atribuido a un rápido consumo y vaciado de la superficie, ya que,  $\text{DCOOCD}_3$  es detectado aproximadamente en el segundo 75, tiempo en el que ocurre la caída de los formiatos deuterados.

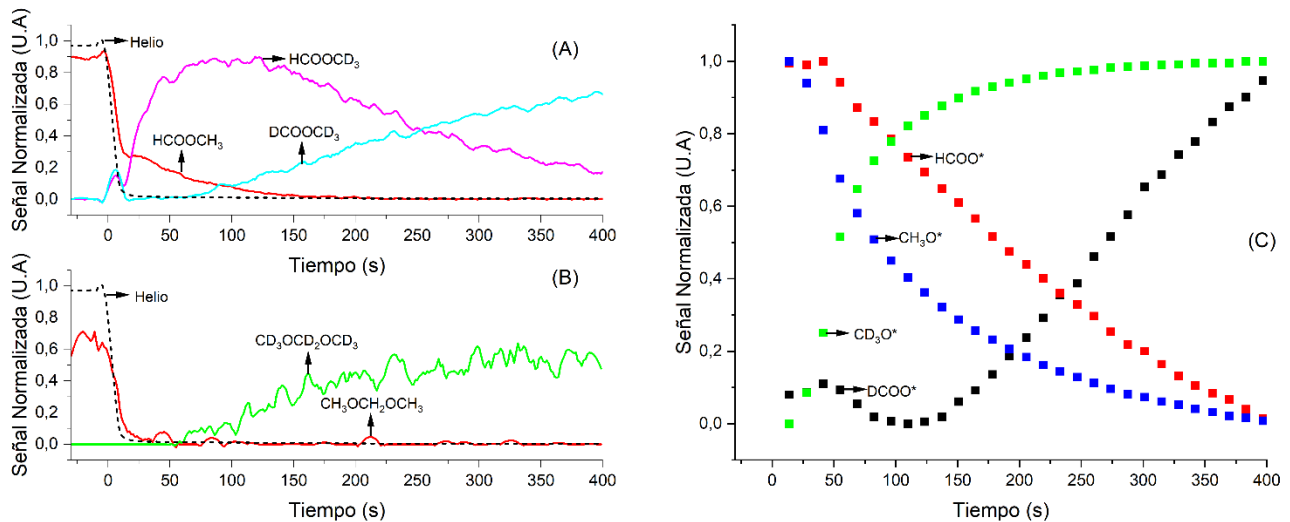
La presencia de  $\text{HCOO}^*$  y  $\text{DCOO}^*$  en superficie y su relación con MF parcial y totalmente deuterados avala el mecanismo propuesto por Kaichev et al.<sup>[7]</sup> y Busca et al.,<sup>[12]</sup> quienes mencionan que la vía de formación de MF es mediante este intermediario.

Por otro lado, en la gráfica 4.9.B se observa una rápida caída de  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_3$  seguida de la aparición de  $\text{CD}_2\text{OCD}_2\text{OCD}_3$ , sin intermediarios parcialmente deuterados. Al estudiar el mecanismo de reacción para la formación de DMM, Galdames et al.<sup>[8]</sup> menciona el intermediario  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OH}$  (hemiformal/HF) reacciona con el metanol circundante mediante un mecanismo tipo Eley-Rideal, con lo cual, la no formación de compuestos parcialmente deuterados, teniendo en cuenta la rápida

aparición de  $CD_3O^*$ , indica que el  $CH_3OCH_2OH$  que se encontraban en superficie al momento de realizar el cambio de metanol, no produjo DMM, siguió la vía de la oxidación para la formación de MF. Este comportamiento afirma la vía paralela a la formación de DMM para la producción de MF propuesta por Galdames et al.<sup>[8]</sup> y Tatibouët & Lauron-Pernot<sup>[13]</sup>.

Que no exista una contribución considerable sobre la formación de  $HCOOCD_3$ , a partir de  $CH_3OCH_2OH$  se justifica teniendo en cuenta que la formación de DMM a esta temperatura se ve desfavorecida, además de que el rendimiento a MF siempre es considerablemente mayor.

Finalmente, de la diferencia de tiempo entre la aparición de  $DCOOCD_3$  respecto a  $CD_2OCD_2OCD_3$  se postula que las reacciones ocurren en sitios distintos. La discusión de esta hipótesis se realiza más adelante.



**Figura 4.9** Transición H→D en el catalizador 2,5V a 225°C y flujo de 40 ml/min con una concentración de 0,1% vol. de D<sub>4</sub>-MeOH y 9% vol. O<sub>2</sub> en experimento TS1. A) Señal del MS normalizada con seguimiento a productos MF. B) Señal del MS normalizada con seguimiento a productos DMM. C) Señal del IR normalizada con seguimiento de intermediarios en superficie

En la Figura 4.10 se presentan los datos obtenidos en el espectrómetro de masas (MS) para el catalizador 2,5V a 225°C en el cambio de metanol  $D \rightarrow H$  para los productos formiato de metilo (MF) y dimetoximetano (DMM) normalizados de 0 a 1 en función del tiempo. Además, se presentan los compuestos superficiales detectados por IR en la misma condición.

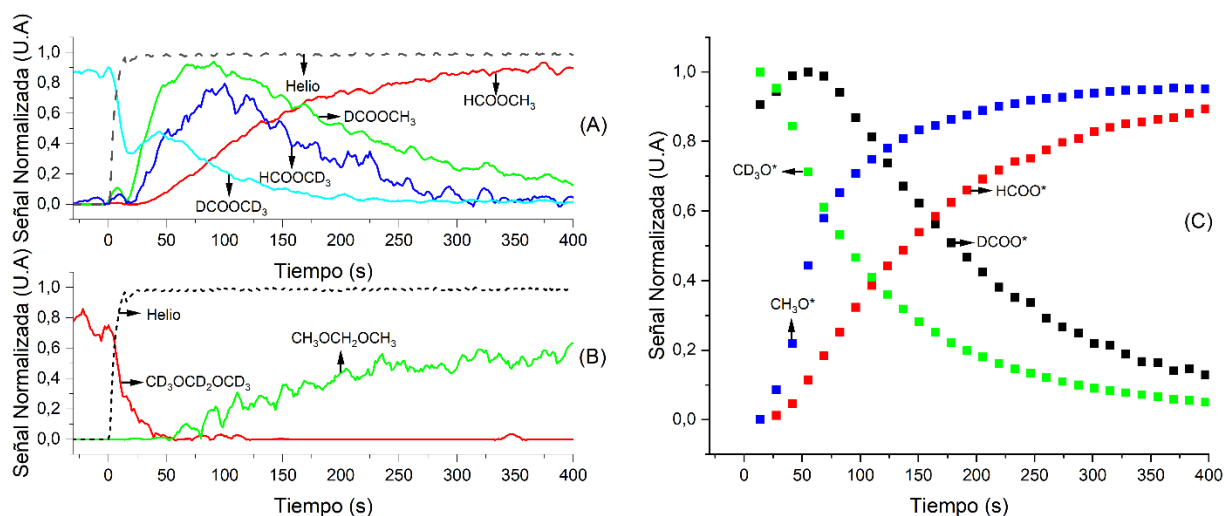
Se observan inicialmente comportamientos anómalos hasta los 20 segundos aproximadamente, los cuales son atribuidos a la inestabilidad del sistema provocada por el cambio de válvulas. Posterior a

los 20 segundos, se observa una rápida subida de  $\text{DCOOCH}_3$ , apareciendo aproximadamente al mismo tiempo en que aparece  $\text{CH}_3\text{O}^*$  en superficie, lo que se observa en el gráfico 4.10.C, esto también ocurre en la figura 4.9.A, lo cual sugiere que esta reacción sigue un mecanismo tipo Langmuir-Hinshelwood, ya que sería necesario que el metanol se adsorba en la superficie para reaccionar con los formiatos.

Por otro lado, se detecta primero  $\text{DCOOCH}_3$  y posteriormente  $\text{HCOOCD}_3$ , que es consecuente con lo que se observa en el gráfico 4.9.C donde inicialmente aparece  $\text{CH}_3\text{O}^*$  y seguido se detectan  $\text{HCOO}^*$  con una diferencia de tiempo similar a la de los productos. Posteriormente, surge el compuesto  $\text{HCOOCH}_3$  que tiene una tendencia semejante a la de los  $\text{HCOO}^*$ , lo que nuevamente afirma la existencia de una relación entre los formiatos y los productos MF.

En la gráfica 4.10.B nuevamente no se observan productos parcialmente deuterados, a pesar de que en este caso la caída no es abrupta como en la gráfica 4.9.B lo que nuevamente se atribuye a la formación de MF mediante la oxidación de HF. Adicionalmente, se observa que cuando el  $\text{CD}_2\text{OCD}_2\text{OCD}_3$  desaparece totalmente, es cuando se detecta  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ , lo que indica que los sitios en donde se produce estaban saturados de productos deuterados y se tuvieron que desorber para producir los hidrogenados. Además, nuevamente se observan diferencias en el tiempo en que aparecen los productos MF y DMM, lo que soporta la hipótesis de que la reacción ocurre en sitios distintos.

Finalizando con la Figura 4.10, en la gráfica 4.10.C se observa que el  $\text{CD}_3\text{O}^*$  cae rápidamente mientras que los  $\text{DCOO}^*$  suben para posteriormente caer, esto se debe a que los  $\text{CD}_3\text{O}^*$  siguen reaccionando para formar los formiatos.



**Figura 4.10** Transición  $D \rightarrow H$  en el catalizador 2,5V a  $225^\circ\text{C}$  y flujo de 40 ml/min con una concentración de 0,1% vol. de H-MeOH y 9% vol.  $\text{O}_2$  en experimento TS1. A) Señal del MS normalizada con seguimiento a productos MF. B) Señal del MS normalizada con seguimiento a productos DMM. C) Señal del IR normalizada con seguimiento de intermediarios en superficie

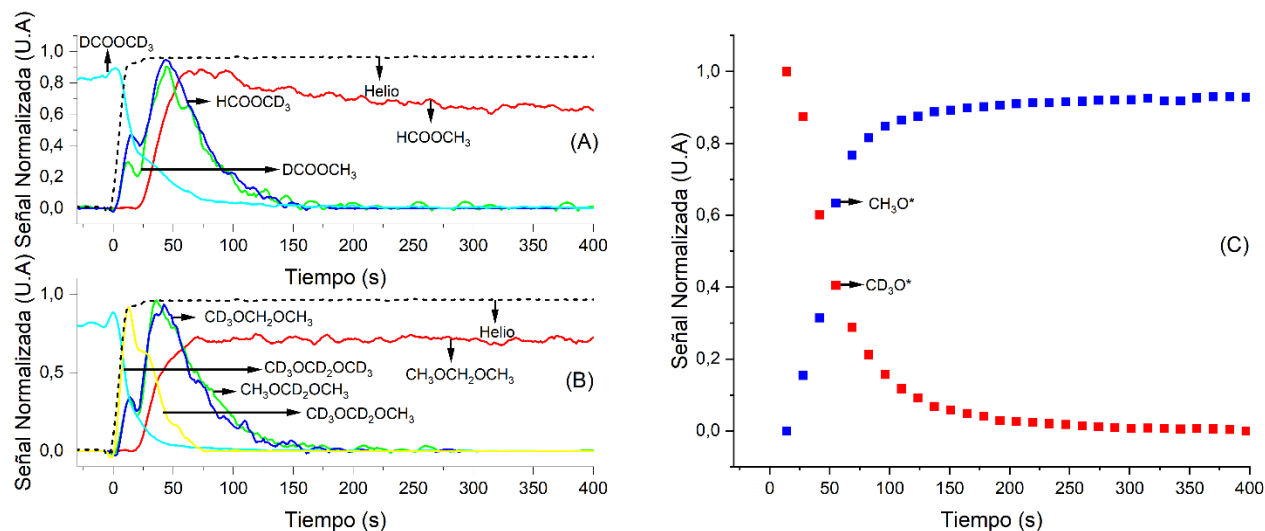
Por su parte, de los catalizadores 15V, se presenta la Figura 4.11, donde se observan la transición de metanol  $D \rightarrow H$  a  $225^\circ\text{C}$  para los productos MF y DMM normalizados de 0 a 1 en función del tiempo. Además, se presentan los compuestos superficiales detectados por IR en la misma condición.

Se observa que existe una mayor rapidez al momento de la aparición y posterior decaimiento de los compuestos parcialmente deuterados, lo que ocurre hasta aproximadamente el segundo 150, mientras que, para el caso del 2,5V hasta los 400 segundos aún se les es posible detectar. Este comportamiento se debe a que, como se discute previamente, el catalizador de 15V es más activo.

Por otro lado, que el catalizador de 15V sea más activo provoca que su oxidación parcial sea más rápida. En la gráfica 4.11.A se observa la aparición de  $\text{HCOOCD}_3$  pocos segundos después del cambio de válvula, incluso antes de la detección del  $\text{CH}_3\text{O}^*$  en superficie. No obstante, en la gráfica 4.11.B se observa que el compuesto  $\text{CD}_2\text{OCD}_2\text{OCH}_3$  presenta una subida idéntica a la del helio, esta rapidez de formación indica que efectivamente presenta un mecanismo tipo Eley-Rideal, ya que, en cuanto hay  $\text{D}_4\text{-MeOH}$  circundante, se produce la formación de  $\text{CD}_2\text{OCD}_2\text{OCH}_3$ , a diferencia de los compuestos MF parcialmente deuterados que tardan unos segundos, los cuales se asocian al tiempo en que se adsorben los  $\text{D}_4\text{-MeOH}$  y pueden reaccionar con los formiatos, congruente con un mecanismo tipo Langmuir-Hinshelwood.

De la similitud de las curvas de  $\text{CD}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{OCD}_2\text{OCH}_3$ ,  $\text{HCOOCD}_3$  y  $\text{DCOOCH}_3$ , tanto en su aparición como forma, se deduce que ambos compuestos se están formando en un mismo sitio e intermediario, siendo esta la vía de formación mediante HF. De este modo se concluye que la vía predominante en la formación de MF ya no es mediante formiatos, sino mediante HF, lo que explica la aparición de compuestos parcialmente deuterados en el gráfico 4.11.B y a su vez, el que en la gráfica 4.11.C no se detecten formiatos (aunque no se deben descartar del todo, ya que su no detección no significa que no exista). El cambio de la predominancia de la vía de los formiatos a la de HF como intermediario se relaciona con el cambio de estructura del catalizador.

En el catalizador 2,5V se calculó una densidad de 10,3 y 2,4 para los oxígenos reticulares tipo  $\text{O}^{\text{I}}$  y  $\text{O}^{\text{II}}$ , mientras que en el de 15V se obtuvieron densidades de 0,6 y 57,8 para los mismos oxígenos reticulares. El cambio de dominancia de oxígenos reticulares superficiales tipo  $\text{O}^{\text{I}}$  a tipo  $\text{O}^{\text{II}}$  ocasiona el cambio en el mecanismo predominante en la reacción de formación de MF, siendo los oxígenos tipo  $\text{O}^{\text{II}}$  los que producen la reacción mediante  $\text{HF}^{[7]}$  que es observado en la Figura 4.11. En contraste, en las Figuras 4.9 y 4.10, donde se analiza el catalizador 2,5V, predominan los oxígenos reticulares tipo  $\text{O}^{\text{I}}$ . Estos oxígenos son responsables de la formación de MF mediante formiatos, lo que confirma la hipótesis propuesta de que, en este catalizador, las reacciones de formación de DMM y MF ocurren en sitios distintos



**Figura 4.11** Transición D→H en el catalizador 15V a 225°C y flujo de 40 ml/min con una concentración de 0,1% vol. de H-MeOH y 9% vol.  $\text{O}_2$  en experimento TS1. A) Señal del MS normalizada con seguimiento a productos MF. B) Señal del MS normalizada con seguimiento a productos DMM. C) Señal del IR normalizada con seguimiento de intermediarios en superficie.

Por otro lado, en el trabajo de Tatibouët & Lauron-Pernot<sup>[13]</sup>, se presentan las transiciones D→H para el vanadio bulk a 200°C para la formación de MF y a 185°C para DMM. A pesar de estas diferencias, el comportamiento presenta similitudes a lo que ocurre en el catalizador de 15V, en donde se observan los mismos productos parcialmente deuterados para DMM y MF. Además, la rápida aparición de  $\text{CD}_2\text{OCD}_2\text{OCH}_3$  en la gráfica 4.11.B, también es reportada en su trabajo, lo que valida la aparición de este compuesto en reacción.

Por su parte, el catalizador de 25V presenta un comportamiento similar a lo exhibido por el de 15V por lo cual, sus resultados y discusiones se muestran en el anexo 7.9. Destacando que, como era de esperar, es el que más tiempo tarda en terminar la transición de productos totalmente hidrogenados a deuterados y viceversa, siendo detectable compuestos parcialmente deuterados más allá de los 600 segundos posteriores a los cambios de válvula, lo que reafirma su menor actividad. Por otro lado, que su comportamiento sea similar al presentado por el de 15V respalda la hipótesis de que un catalizador con una superficie dominada por oxígenos reticulares tipo  $\text{O}^{\text{II}}$ , produce MF mediante la oxidación de HF predominantemente.

Es importante destacar que en ningún caso se observan compuestos del tipo  $\text{HCOOCHD}_2$  ni variantes que presenten el grupo metilo parcialmente deuterado. Estos compuestos son productos teóricos característicos de la reacción de Tishchenko<sup>[10]</sup>. Por lo tanto, la ausencia de estas especies deuteradas descarta la reacción de Tishchenko como una vía de formación de formiato de metilo bajo las condiciones estudiadas.

### 4.3.2 Experimento transitorio 2

Al ser el hemiformal un intermediario inestable en la superficie<sup>[19]</sup>, no debería permanecer en el catalizador posterior al flujo de nitrógeno (etapa de purga), con lo cual, de existir compuestos parcialmente deuterados, estos deben ser producidos a partir de formiatos los cuales son estables en la superficie<sup>[7]</sup>. Es este principio el que utiliza el TS2 para analizar los intermediarios.

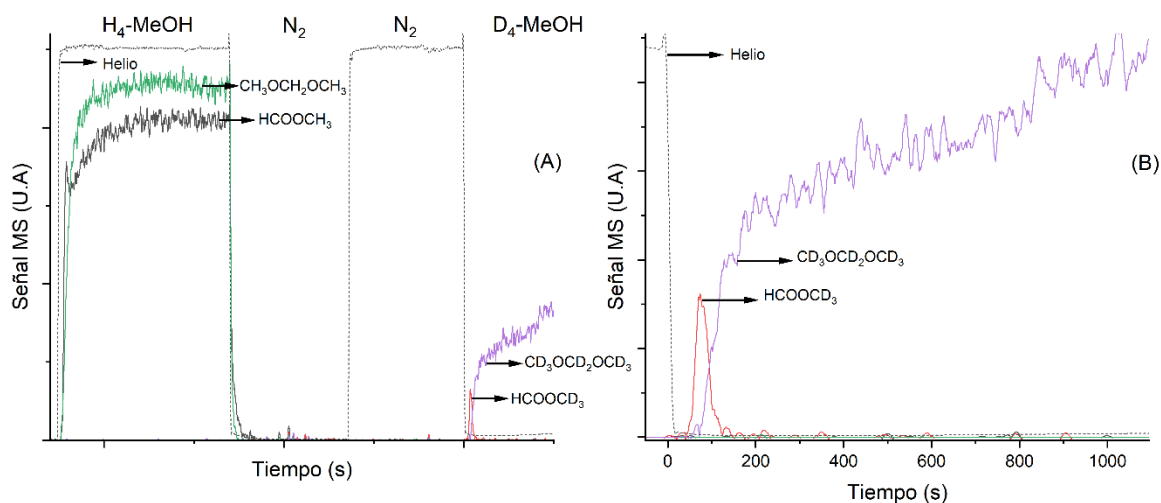
En la Figura 4.12 se presentan la gráfica 4.12.A, que corresponde a la señal del MS en función del tiempo para los productos DMM y MF en el experimento TS2, exhibiendo las etapas 2, 3 y 4 para el catalizador de 15V a 175°C. La gráfica 4.12.B es un zoom de lo que ocurre en la etapa 4 de la gráfica 4.12.A.

Se observa que, en la gráfica 4.12.A en la etapa 2 del TS2, se detectan los compuestos DMM y MF totalmente hidrogenados con aparición y comportamiento similar, lo que avala la hipótesis de que para

este catalizador produce principalmente MF mediante la oxidación de HF. Posteriormente, se realiza el cambio de la válvula para el ingreso de nitrógeno, donde se observa una rápida caída de los productos para que, conforme avanza el tiempo, ya no sean detectados. Finalmente, se ingresa D<sub>4</sub>-MeOH en ausencia de oxígeno, lo que es observado en la gráfica 4.12.B, mostrando que los únicos compuestos detectados son CD<sub>2</sub>OCD<sub>2</sub>OCD<sub>3</sub> y HCOOCD<sub>3</sub>, esto implica que, al no detectar DMM parcialmente deuterado, los intermediarios HF hidrogenados no se mantuvieron en superficie, lo que afirma su inestabilidad. Por otro lado, la aparición de HCOOCD<sub>3</sub> evidencia que los formiatos son estables en superficie y se mantienen hasta reaccionar. Además, la presencia de estos en el catalizador de 15V indica que, si bien la reacción predominante para la formación de MF es mediante HF como intermediario, la reacción mediante formiatos sigue ocurriendo, aunque con una menor relevancia. La ausencia de formiatos en superficie observada en IR es consistente la baja contribución de esta vía respecto a la formación de MF.

Por otro lado, el tiempo que tarda en aparecer HCOOCD<sub>3</sub>, afirma que es necesaria la adsorción del metanol para reaccionar, ya que fuera un mecanismo tipo Eley-Rideal, los formiatos en superficie reaccionarían rápidamente con el metanol circundante.

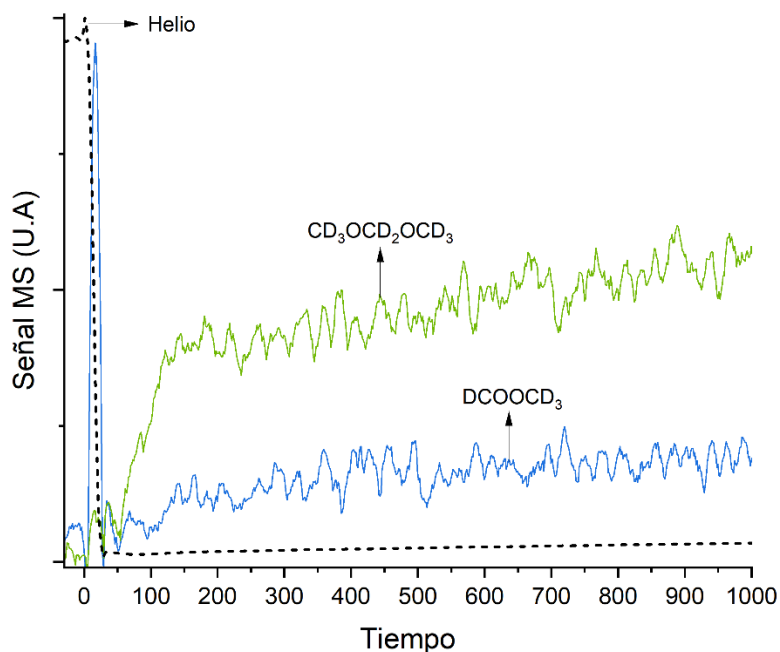
Finalmente, la ausencia de DCOOCD<sub>3</sub> en la etapa 4 resulta previsible considerando que ocurre en ausencia de oxígeno, lo que desfavorece la oxidación.



**Figura 4.12** Experimento TS2 en el catalizador 15V a 175°C y flujo de 40 ml/min con una concentración de 0,1% vol. de H<sub>4</sub>-MeOH y 9% vol. O<sub>2</sub> (en etapa 2), 100% de N<sub>2</sub> (en etapa 3), 0,1% vol. D<sub>4</sub>-MeOH y ausencia de O<sub>2</sub> (en etapa 4) en experimento TS2. A) Señal del MS con seguimiento a productos MF y DMM en etapas 2,3 y 4. B) Señal del MS con seguimiento a productos MF y DMM en etapa 4.

La Figura 4.13 corresponde la señal del MS en función del tiempo para los productos DMM y MF en el experimento TS2 exhibiendo la etapa 4 para el catalizador de 25V a 225°C. Se observa que solo se detectaron los compuestos  $\text{CD}_2\text{OCD}_2\text{OCD}_3$  y  $\text{DCOOCD}_3$  los que aparecen en tiempos similares, siendo indicador que ambos ocurren mediante HF. El hecho de que no existan compuestos MF parcialmente deuterados indica que no hay formiatos en superficie remanentes de la etapa 2.

Por otro lado, el catalizador de 25V presenta una densidad superficial de 0 y 576,5 para los oxígenos reticulares tipo  $\text{O}^{\text{I}}$  y  $\text{O}^{\text{II}}$  respectivamente. La ausencia de oxígenos reticulares tipo  $\text{O}^{\text{I}}$  explica que no se hayan detectado MF parcialmente deuterado, ya que, como se hipotetiza previamente, la vía de formación mediante formiatos requiere este tipo de oxígenos superficialmente.



**Figura 4.13** Experimento TS2 en el catalizador 25V a 255°C con seguimiento a productos DMM y MF en la etapa 4.

Flujo de 40 ml/min con concentración de 0,1%  $\text{D}_4\text{-MeOH}$  en ausencia de  $\text{O}_2$ .

Finalmente, el catalizador de 2,5V es analizado en el anexo 7.9. Cabe destacar que al igual que en el TS1, se observan formiatos en superficie. Además, congruente con lo discutido, se detectó  $\text{HCOOCD}_3$  y  $\text{DCOOCD}_3$  en la transición  $N \rightarrow D$  a 225°C.

## 5 Conclusiones

De acuerdo con el trabajo realizado se concluye que, se sintetizaron correctamente tres catalizadores  $V_2O_5/TiO_2$  con diferencias en la estructura de los óxidos de vanadio soportados, siendo el 2,5V uno principalmente monomérico con ciertas zonas polimerizadas, el de 15V uno principalmente cristalino que presenta aún zonas polimerizadas y el de 25V uno totalmente cristalino.

La estructura de cada catalizador influyó directamente en su actividad. El catalizador 15V fue el más activo, debido a su alta densidad superficial de vanadio sin una reducción severa del área superficial. En segundo lugar, el catalizador de 2,5V mostró una menor actividad comparada con el catalizador de 15V, atribuida a su bajo contenido de vanadio en superficie y a que conserva aproximadamente un 80% de óxido de titanio superficial, lo que implica una menor cantidad de sitios activos disponibles. Finalmente, el catalizador de 25V evidenció la menor actividad, debido a que su elevado contenido de vanadio favorece la formación de grandes cristales en la superficie que bloquean los sitios activos, reflejado en su baja área superficial.

Por otro lado, los rendimientos muestran similitudes entre los catalizadores de 2,5V y 15V, ya que presentan comportamientos semejantes a las mismas temperaturas. En contraste, el catalizador 25V exhibe conductas opuestas, caracterizado por un desplazamiento en la temperatura requerida para alcanzar los máximos de formación. Además, es el catalizador que genera la mayor cantidad de FA, pero con los menores rendimientos hacia los demás compuestos.

Sin embargo, a pesar de los rendimientos similares, se demostró que el mecanismo predominante para la formación de MF difieren entre los catalizadores de 2,5V y 15V. En el caso del 2,5V se detectaron formiatos en superficie que se relacionaron directamente con la producción de MF. Además, se establece que la formación de MF a partir de formiatos sigue un mecanismo tipo Langmuir-Hinshelwood, siendo necesaria la adsorción de metanol para llevar a cabo la reacción. Por otro lado, en los catalizadores de 15V y 25V predominó el mecanismo de formación de HF. Además, se afirma que esta vía ocurre mediante un mecanismo tipo Eley-Rideal. Sin embargo, a pesar de la predominancia del mecanismo mediante HF en el catalizador de 15V, la vía de los formiatos sigue siendo activa, a diferencia del 25V donde no se detectaron formiatos descartando dicha vía.

Las diferencias en la predominancia de los mecanismos se deben a la relación existente entre cada catalizador y la densidad superficial de los oxígenos reticulares. Se estableció que el mecanismo mediado por formiatos ocurre en los oxígenos interfaciales, también denominados oxígenos tipo  $O^I$ .

En este sentido, se observó que el catalizador de 2,5V, al presentar la mayor densidad de oxígenos interfaciales, favorece la vía de los formiatos como mecanismo predominante. En el caso del catalizador de 15V, que exhibe una baja densidad de este tipo de oxígenos, fue posible detectar formiatos en superficie, aunque ya no constituían la vía principal de reacción. Finalmente, el catalizador de 25V no mostró presencia de formiatos, lo que se atribuye a la ausencia de oxígenos interfaciales en su superficie.

Por otra parte, los oxígenos reticulares del vanadio u oxígenos tipo  $O^{II}$ , se identificaron como responsables de la formación de MF a través del mecanismo mediado por HF. A medida que aumentó la densidad superficial de estos oxígenos, se produjo un cambio en la predominancia desde la vía de los formiatos hacia la vía del hemiformal.

Finalmente, la ausencia de productos MF con su grupo metilo parcialmente deuterado en los experimentos transitorios, indica que la vía de formación mediante la reacción de Tishchenko no ocurre.

## 6 Bibliografía

- [1] «Essential-Methanol-Methanol-Institute-Infographic.pdf». Accedido: 4 de agosto de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://www.methanol.org/wp-content/uploads/2020/04/Essential-Methanol-Methanol-Institute-Infographic.pdf>
- [2] G. A. Olah, «Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy», *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 44, n.º 18, pp. 2636-2639, abr. 2005, doi: 10.1002/anie.200462121.
- [3] A. Kumar, P. Daw, y D. Milstein, «Homogeneous Catalysis for Sustainable Energy: Hydrogen and Methanol Economies, Fuels from Biomass, and Related Topics», *Chem. Rev.*, vol. 122, n.º 1, pp. 385-441, ene. 2022, doi: 10.1021/acs.chemrev.1c00412.
- [4] R. Sun, I. Delidovich, y R. Palkovits, «Dimethoxymethane as a Cleaner Synthetic Fuel: Synthetic Methods, Catalysts, and Reaction Mechanism», *ACS Catal.*, vol. 9, n.º 2, pp. 1298-1318, feb. 2019, doi: 10.1021/acscatal.8b04441.
- [5] L. Rong, Z. Xu, J. Sun, y G. Guo, «New methyl formate synthesis method: Coal to methyl formate», *J. Energy Chem.*, vol. 27, n.º 1, pp. 238-242, ene. 2018, doi: 10.1016/j.jechem.2017.07.015.
- [6] D. Nair, S. S. Luthra, J. T. Scarpello, L. S. White, L. M. Freitas Dos Santos, y A. G. Livingston, «Homogeneous catalyst separation and re-use through nanofiltration of organic solvents», *Desalination*, vol. 147, n.º 1-3, pp. 301-306, sep. 2002, doi: 10.1016/S0011-9164(02)00556-8.
- [7] 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.
- [8] G. Galdames, P. Santander, R. Jiménez, y A. Karelovic, «A detailed kinetic model for the methanol oxidative dehydrogenation on vanadia-based catalysts: Aggregation state role and active site requirements», *Appl. Catal. Gen.*, vol. 682, p. 119807, jul. 2024, doi: 10.1016/j.apcata.2024.119807.
- [9] B. M. Weckhuysen y D. E. Keller, «Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis».
- [10] W. T. Broomhead, W. Tian, J. E. Herrera, y Y.-H. C. Chin, «Kinetic Coupling of Redox and Acid Chemistry in Methanol Partial Oxidation on Vanadium Oxide Catalysts», *ACS Catal.*, vol. 12, n.º 19, pp. 11801-11820, oct. 2022, doi: 10.1021/acscatal.2c01852.

- [11] I. E. Wachs y R. J. Madix, «The oxidation of methanol on a silver (110) catalyst», *Surf. Sci.*, vol. 76, n.º 2, pp. 531-558, sep. 1978, doi: 10.1016/0039-6028(78)90113-9.
- [12] Guido. Busca, A. S. Elmi, y Pio. Forzatti, «Mechanism of selective methanol oxidation over vanadium oxide-titanium oxide catalysts: a FT-IR and flow reactor study», *J. Phys. Chem.*, vol. 91, n.º 20, pp. 5263-5269, sep. 1987, doi: 10.1021/j100304a026.
- [13] J.-M. Tatibouët y H. Lauron-Pernot, «Transient isotopic study of methanol oxidation on unsupported V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Mechanism of methylal formation».
- [14] G. Galdames, B. Fuentes, D. Gómez, P. Concepción, R. Jiménez, y A. Karelavic, «Unveiling the pathways and site requirements of methanol oxidative dehydrogenation on MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts: An operando-FTIR study», *J. Catal.*, vol. 447, p. 116094, jul. 2025, doi: 10.1016/j.jcat.2025.116094.
- [15] D. Yu. Murzin, «Evolution of heterogeneous catalytic reactions kinetics with time», *Comptes Rendus Chim.*, vol. 17, n.º 7-8, pp. 612-614, mar. 2014, doi: 10.1016/j.crci.2013.12.002.
- [16] P. Santander, L. Bravo, G. Pecchi, y A. Karelavic, «The consequences of support identity on the oxidative conversion of furfural to maleic anhydride on vanadia catalysts», *Appl. Catal. Gen.*, vol. 595, p. 117513, abr. 2020, doi: 10.1016/j.apcata.2020.117513.
- [17] I. Chorkendorff y J. W. Niemantsverdriet, «Concepts of Modern Catalysis and Kinetics».
- [18] S. Besselmann, C. Freitag, O. Hinrichsen, y M. Muhler, «Temperature-programmed reduction and oxidation experiments with V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts», *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 3, n.º 21, pp. 4633-4638, oct. 2001, doi: 10.1039/b105466j.
- [19] W. Li, H. Liu, y E. Iglesia, «Structures and Properties of Zirconia-Supported Ruthenium Oxide Catalysts for the Selective Oxidation of Methanol to Methyl Formate», *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, n.º 46, pp. 23337-23342, nov. 2006, doi: 10.1021/jp0648689.
- [20] L. E. Briand, L. Gambaro, y H. Thomas, «TEMPERATURE-PROGRAMMED REDUCTION OF V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>», 1995.
- [21] I. E. Wachs y B. M. Weckhuysen, «Structure and reactivity of surface vanadium oxide species on oxide supports», *Appl. Catal. Gen.*, vol. 157, n.º 1-2, pp. 67-90, sep. 1997, doi: 10.1016/S0926-860X(97)00021-5.
- [22] L. J. Burcham, M. Badlani, y I. E. Wachs, «The Origin of the Ligand Effect in Metal Oxide Catalysts: Novel Fixed-Bed in Situ Infrared and Kinetic Studies during Methanol Oxidation», *J. Catal.*, vol. 203, n.º 1, pp. 104-121, oct. 2001, doi: 10.1006/jcat.2001.3312.

[23] F. Ouyang, J. N. Kondo, K. Maruya, y K. Domen, «IR study on H/D isotope exchange reactions of formate and methoxy species with D<sub>2</sub> on ZrO<sub>2</sub>», *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 93, n.º 1, pp. 169-174, 1997, doi: 10.1039/a604962a.

## 7 Anexo

### 7.1 Síntesis de catalizadores

Para la síntesis de los catalizadores, se utilizó una masa constante de óxido de titanio en cada caso, variando únicamente la cantidad de vanadio. Para la cantidad de ácido oxálico a utilizar, se utilizó una relación 1:2 de moles de vanadio y de ácido oxálico respectivamente. Las cantidades utilizadas son presentadas en la Tabla 7.1.

**Tabla 7.1** Cantidades de precursores utilizado.

Catalizador	Meta vanadato de amonio	Ácido Oxálico	Oxido de Titania
2,5V	0,122 g	0,260 g	5,009 g
15V	0,729 g	1,569 g	5,001 g
25V	1,214 g	2,619 g	5,000 g

Para la solución de ácido oxálico se utilizaron 20 ml de agua destilada, sometida a 200 rpm y 60°C por una placa calefactora, una vez disuelto se le añadió el metavanadato de amonio esperando 30 minutos bajo las mismas condiciones. Por otro lado, se realizó una solución de óxido de titanio en 200 ml de agua destilada y se sometió a 200 rpm y temperatura ambiente. Finalmente, se mezclan estas soluciones a 200 rpm durante 1 hora.

Posteriormente se tratan en un rotavapor a 75°C y condiciones de vacío para promover la evaporación del agua, una vez se haya reducido considerablemente el agua en la solución pasa a un segundo proceso de secado en el cual se deja en una estufa a 105°C durante la noche para luego, ser calcinado a un horno a 500°C durante 4 horas con una rampa de temperatura de 10°C por minuto.

### 7.2 Cálculo para la alimentación de metanol en sistema

Dado que el metanol se encuentra en estado líquido se hace uso de un saturador, por el que transcurre un flujo constante de N<sub>2</sub>, formando un equilibrio líquido – vapor y permitiendo el ingreso del reactivo al sistema en estado gaseoso. Para determinar la cantidad de N<sub>2</sub> para las condiciones requeridas de metanol, se utiliza la siguiente ecuación de diseño:

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

Donde:

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

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

**Tabla 7.2** Constantes de Antoine para presión de vapor de metanol en bar y °C.

Constantes	Valor
A	5.31301
B	1676.569
C	-21.728

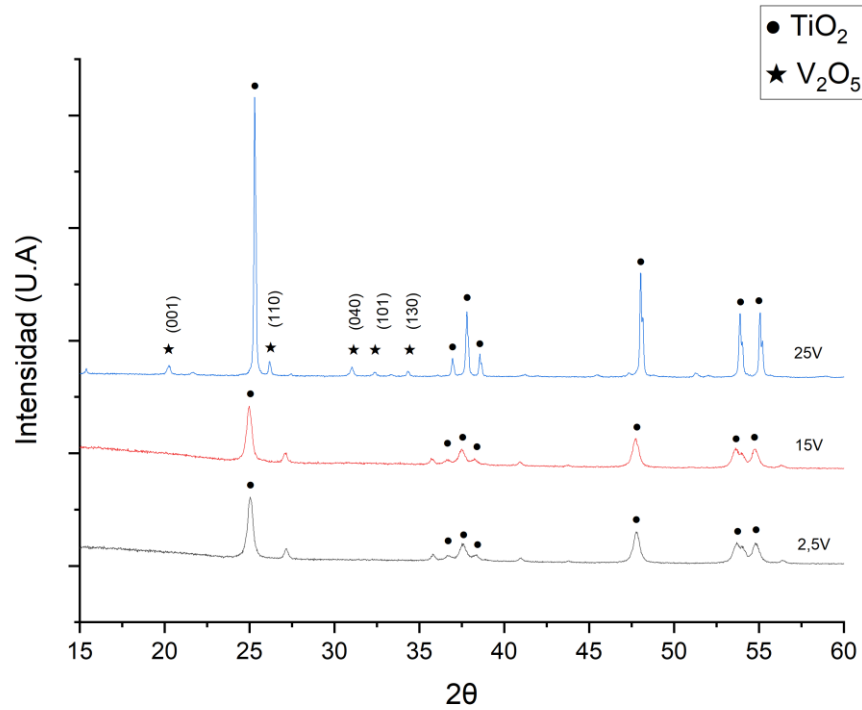
Y dado que la temperatura del saturador se encuentra controlada, para una temperatura de 25°C, la presión de metanol es 0.1698 Bar.

### 7.3 Difracción de rayos X

En la Figura 7.1 se presentan los difractogramas realizados a los catalizadores de 2,5V, 15V y 25V y para el caso del 25V, se muestra los planos cristalográficos asociados a su fase cristalina.<sup>[8]</sup>

Se observa que, en los catalizadores de 2,5V y 15V no presentan fases cristalinas observables por el equipo, mientras que, en el catalizador 25V se logran observar los picos característicos de una fase cristalina de vanadio.

Por otro lado, el pico de mayor relevancia en la fase cristalina del vanadio corresponde a la del plano cristalográfico 110.



**Figura 7.1** Difractograma de catalizadores 2,5V, 15V y 25V. Picos de difracción atribuidos a fases cristalinas del óxido de vanadio denotados por ★, y picos atribuidos a la fase cristalina del óxido de titanio denotados por ●

Si bien, en el difractograma de catalizador 25V se exhiben los picos característicos que indica una fase cristalina del vanadio, aun así, no se puede descartar totalmente la no existencia de cristales en el catalizador 15V, esto debido a que, según reportado en literatura,<sup>[10][8][7][16]</sup> un catalizador con un dominio de 15 V/nm<sup>2</sup> corresponde a uno de fases cristalinas y la ausencia de estos se atribuye a que el equipo no detecta cristales de tamaño menor a 5 nm.

Por otro lado, los picos asociados a las fases cristalinas de anatasa y rutilo del óxido de titanio presentan una menor intensidad en los catalizadores de 2,5V y 15V respecto al de 25V. El comportamiento de estas fases cristalinas se atribuye a que las muestras de 2,5V y 15V fueron tratadas al mismo tiempo y en porta muestras iguales mientras que, el catalizador de 25V fue analizado con meses de diferencia y en un porta muestras distinto a los anteriores

#### 7.4 Fisorción de N<sub>2</sub>

De la fisorción de N<sub>2</sub> se obtuvieron los valores del área superficial para cada catalizador los cuales de presentan en la Tabla 4.6, en donde se observa una drástica caída para el catalizador 25V, mientras que el catalizador 2,5V presenta un área similar al área del oxido de titanio reportada, por otro lado,

el catalizador 15V presenta una caída en su área superficial a comparación del catalizador 2,5V, aunque más medida que el catalizador 25V.

**Tabla 7.3** Área superficial para los catalizadores de 2,5V, 15V y 25V.

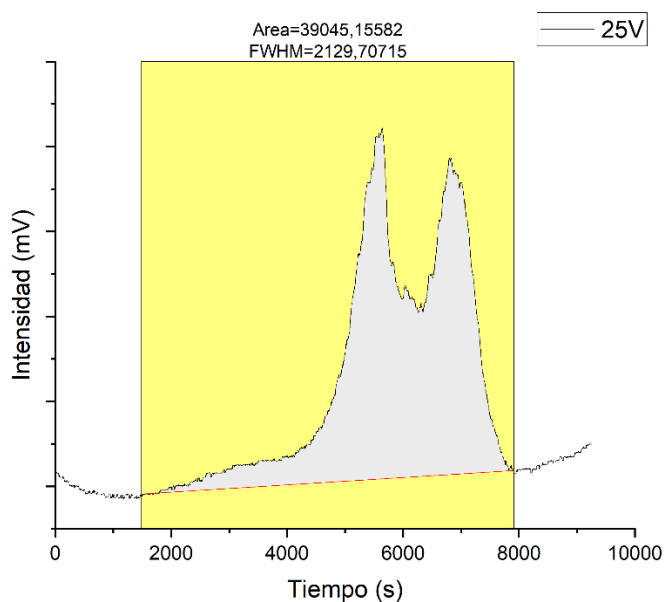
Catalizador	Área superficial (m <sup>2</sup> /g cat)
2,5V	52,6
15V	43,0
25V	8,0

Este comportamiento se adjudica a la obstrucción de los poros a medida que aumenta el vanadio en superficie, llegando a 8 m<sup>2</sup>/g en el caso del 25V el cual, debido a la formación de cristales.

### 7.5 Cálculo de moles de hidrógeno consumido

Con fines prácticos, se ejemplifican los cálculos realizados resolviendo para el caso del catalizador 25V. En la Figura 7.3 se presenta el grafico TPR-H<sub>2</sub> del catalizador 25V en función de intensidad y tiempo.

Se observa la integral de la curva generada por el consumo de hidrógeno, cuyo valor corresponde a 39045,15 [mV · s].



**Figura 7.2** Integral de curva se consumió de H<sub>2</sub> en TPR-H<sub>2</sub> del catalizador 25V en tiempo.

Luego, la señal entregada por el espectrómetro de masas fue calibrada, cuyo valor es:

$$\text{Factor de calibracion} = 8,3037 \cdot 10^{-6} \text{ mmol de H}_2 / \text{mV} \cdot \text{s}$$

Luego, se realizó el cálculo para así lograr obtener lo moles de H<sub>2</sub> consumidos:

$$\text{moles H}_2(\text{mol}) = \frac{\text{Area (mV} \cdot \text{s)} \cdot \text{Factor (mmol de H}_2 / \text{mV} \cdot \text{s)}}{\frac{1000 (\text{mmol})}{1 (\text{mol})}}$$

$$\text{moles H}_2(\text{mol}) = \frac{39045,15 \cdot 8,3037 \cdot 10^{-6}}{1000}$$

$$\text{moles H}_2(\text{mol}) = 3,24 \cdot 10^{-4}$$

Para los moles de vanadio, se tuvo que la muestra utilizada para el TPR-H<sub>2</sub> fue 0,178g, con lo cual sabiendo su masa molar de 181,88 g/mol, se obtuvo

$$\text{moles de Vanadio} = 1,55 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Con lo cual finalmente se obtuvo:

$$\text{Relacion} = \frac{\text{Mol H}_2}{\text{Mol Vanadio}}$$

$$\text{Relacion} = \frac{3,24 \cdot 10^{-4}}{1,55 \cdot 10^{-4}}$$

$$\text{Relacion} = 2,08$$

## 7.6 Adsorción de metanol

### 7.6.1 Cuantificación de metanol adsorbido

Debido a que las cuatro muestras fueron cuantificadas de igual forma, se ejemplificara con la adsorción de en el óxido de titanio.

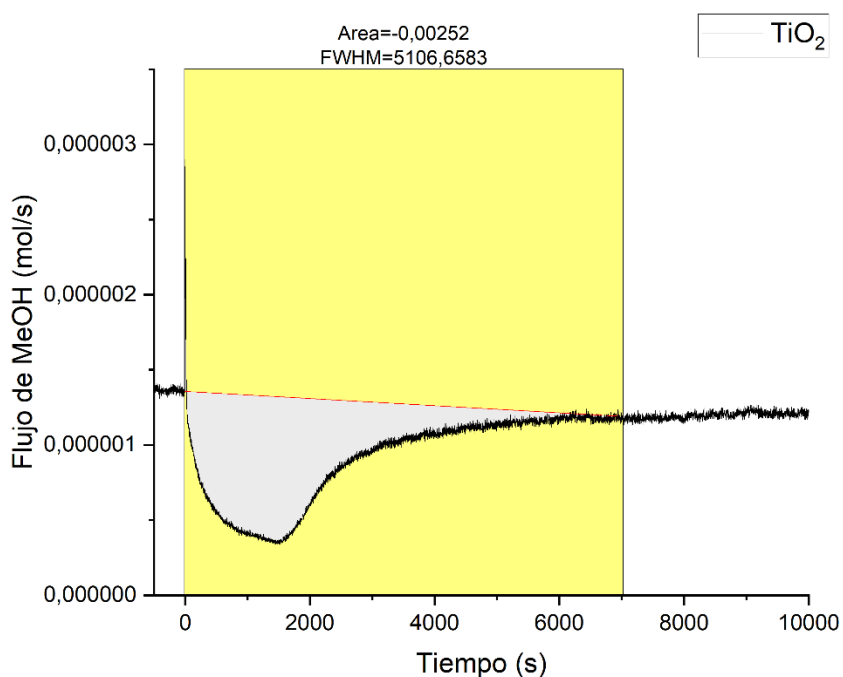
Se factor de calibración utilizado fue:

$$\text{factor} = 0,0368 \frac{\text{Señal MS (mV)}}{\% \text{ molar de MeOH}}$$

Luego, se realizó el siguiente cálculo para obtener la curva del metanol en el tiempo

$$\text{Mol de MeOH (mol/s)} = \frac{\text{Señal MS (mV)} \cdot \text{Flujo molar total (mol/min)} \cdot \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}}}{\text{factor} \left( \frac{\text{mV}}{\%} \text{ molar de MeOH} \right)}$$

Con la curva calibrada en mol/s, se integró respecto a línea base presentada en la Figura 4.2, cuyo valor absoluto representa los moles adsorbidos.



**Figura 7.3** Curva de adsorción de metanol en óxido de titanio en unidades de flujo y tiempo.

Finalmente, en la Tabla 7.4, se presentan los resultados obtenidos para cada caso.

**Tabla 7.4** Moles de metanol adsorbido en catalizadores 2,5V, 15V, 25V y TiO<sub>2</sub>

Muestra	MeOH adsorbido (mol)
2,5	$2,0 \times 10^{-3}$
15V	$7,9 \times 10^{-4}$
25V	$1,3 \times 10^{-4}$
TiO <sub>2</sub>	$2,5 \times 10^{-3}$

## 7.6.2 Cálculo de metanol adsorbido por nanómetro cuadrado

El cálculo de área superficial expuesta de óxido de titanio se ejemplifica utilizando el caso del catalizador 2,5V, ya que el proceso es igual para el resto de los catalizadores.

Con los resultados de cuanto metanol se adsorbe, los datos de área BET, con el número de Avogadro se tendrá que dimensionalmente se llegó a:

$$\frac{\frac{\text{mol}}{\text{gcat}} \cdot \frac{\text{moleculas}}{\text{mol}}}{\frac{\text{m}^2}{\text{gcat}}} \cdot \frac{1\text{m}^2}{1 \cdot 10^{18}\text{nm}^2} = \frac{\text{Moleculas de MeOH}}{\text{nm}^2}$$

$$\frac{\frac{\text{mol}}{\text{gcat}} \cdot Na}{S_{bet}} \cdot \frac{1\text{m}^2}{1 \cdot 10^{18}\text{nm}^2} = \frac{\text{Moleculas de MeOH}}{\text{nm}^2}$$

Así, reemplazando datos:

$$\frac{\text{Moleculas de MeOH}}{\text{nm}^2} = \frac{1,21 \cdot 10^{-4} \cdot 6,022 \cdot 10^{22}}{53,63} \cdot \frac{1\text{m}^2}{1 \cdot 10^{18}\text{nm}^2} = 1,36$$

En la Tabla 7.5, se presentan los datos de moléculas de metanol por nanómetro cuadrado en cada caso.

**Tabla 7.5** Moléculas de metanol adsorbidas por nanómetro cuadrado en catalizadores 2,5V, 15V, 25V y TiO<sub>2</sub>

Muestra	MeOH Adsorbido ( $Moleculas_{CH_3OH}/nm^2$ )
2,5V	$7,6 \times 10^{-3}$
15V	$3,7 \times 10^{-3}$
25V	$3,1 \times 10^{-3}$
TiO <sub>2</sub>	$1,0 \times 10^{-2}$

## 7.6.3 Cálculo de densidad de óxido de titanio superficial

Para el cálculo de Titania expuesta, se utilizó de referencia la ecuación propuesta por Broomhead et al.<sup>[10]</sup>:

$$[CH_3OH - \#] \left( \frac{Moleculas_{CH_3OH}}{nm^2} \right) \times \frac{1}{6,5} \left( \frac{Moleculas_{CH_3OH}}{nm^2} \right)^{-1} \times 5,5 \left( \frac{Ti}{nm^2} \right) = \rho_{s-TiO_2,m}$$

Donde el primer término, corresponde a las moléculas adsorbidas en cada catalizador, el segundo término corresponde a las moléculas adsorbidas por el óxido de titanio y el tercer termino corresponde a la densidad superficial del óxido de titanio puro. Como en este caso la muestra de óxido de titanio obtuvo una mayor adsorción, se reemplaza el valor obtenido en el segundo término, con lo cual se obtuvo:

$$[CH_3OH - \#] \left( \frac{Moleculas_{CH_3OH}}{nm^2} \right) \times \frac{1}{10,59} \left( \frac{Moleculas_{CH_3OH}}{nm^2} \right)^{-1} \times 5,5 \left( \frac{Ti}{nm^2} \right) = \rho_{s-TiO_2,m}$$

Así, se puede obtener la densidad superficial para cada caso, lo cual se presenta en la Tabla 7.6.

**Tabla 7.6** Densidad superficial del óxido de titanio en los catalizadores 2,5V, 15V y 25V y oxido de titanio.

Muestra	Densidad Superficial (Ti/nm <sup>2</sup> )
2,5V	4,08
15V	1,99
25V	1,67
TiO <sub>2</sub>	5,5

#### 7.6.4 Cálculo de porcentaje de óxido de titanio en superficie

Con el fin de obtener el valor del porcentaje de titanio en superficie, se realizó la suposición de que una superficie que en su totalidad es óxido de titanio, adsorberá el máximo metanol posible y al añadir vanadio, la perdida de óxido de titanio superficial tiene una directa relación con la menor capacidad de adsorción. Con ello, se realizó la división entre el de metanol adsorbido por cada catalizador con lo adsorbido por la muestra de óxido de titanio.

#### 7.6.5 Cálculo de densidad de enlaces VO<sub>x</sub>

Para el cálculo de las densidades de los distintos tipos de enlace, ya sea monómero, polímero o cristino, se siguió la metodología expuesta por Broomhead et al.<sup>[10]</sup>, en donde se presenta la siguiente ecuación:

$$\rho_{s-VO_x} \left( \frac{VO_x}{nm^2} \right) = \frac{2 \cdot \left( V_2O_5 \text{ wt\%} \left( \frac{g_{v_2o_5}}{g_{cat}} \right) \right) \cdot \left( \frac{1}{181,9} \cdot \frac{mol_{v_2o_5}}{g_{v_2o_5}} \right) \cdot N_A}{(1 - (\% TiO_2 \text{ superficial})) \cdot S_{BET} \left( \frac{m^2}{g_{cat}} \right) \cdot 10^{-18} \left( \frac{nm^2}{m^2} \right)}$$

Donde  $\rho_{s-VO_x}$  representa la densidad superficial de enlaces  $VO_x$ , en la Tabla, 7.7 se presentan los resultados obtenidos para cada caso.

**Tabla 7.7** Densidad superficial de  $VO_x$  en los catalizadores 2,5V, 15V y 25V

Muestra	Densidad Superficial de $VO_x$ ( $VO_x/nm^2$ )
2,5V	11,4
15V	22,7
25V	127,61

### 7.6.6 Cálculo de densidad de las estructuras

Continuando con la metodología propuesta por Broomhead et al.<sup>[10]</sup>, se presenta que los valores de  $VO_x$  son a su vez los valores de  $V/nm^2$  con lo cual, existen los siguientes casos:

1.  $V/nm^2 < 7,0$

En este caso, se asume que no existe una fase cristalina, con lo cual:

$$\rho_{s-VO_x} = \rho_{s-monomero} + \rho_{s-polimero}$$

Para resolver la ecuación propone una segunda

$$\rho_{s-VO_x} = \left( \frac{\rho_{s-monomero}}{\rho_{s-VO_x}} \cdot 2,3 \frac{V}{nm^2} \right) + \left( \frac{\rho_{s-polimero}}{\rho_{s-VO_x}} \cdot 7,0 \frac{V}{nm^2} \right)$$

Donde el valor de 2,3 corresponde al menor valor obtenido en sus propios catalizadores, en particular, el valor para el catalizador de 1% p/p, mientras que el segundo término, corresponde al límite teórico de formación de la monocapa. Al no poseer un valor inferior o similar al presentado en sus catalizadores, se tomó aquel valor como valor base, de igual manera se mantuvo el valor de 7,0 ya que es un valor teórico, con lo cual, resolviendo el sistema de ecuaciones, se obtuvieron los siguientes resultados

- $\rho_{s-monomero} = 3,22$

- $\rho_{s-polimero} = 0,62$

2.  $7,0 < V/nm^2 < 14$

En el escrito de Broomhead et al.<sup>[10]</sup>, se presenta que los valores mayores a 14 V/nm<sup>2</sup> la estructura será estrictamente cristalina, este valor no es al azar ya que corresponde al doble del valor del límite teórico de la monocapa, es aquí donde se marcó una diferencia respecto al trabajo propuesto por Broomhead et al.<sup>[10]</sup>.

Kaichev et al.<sup>[7]</sup> exponen que a valores menores de 11,7 V/nm<sup>2</sup> no se lograron detectar fases cristalinas, con lo cual, se consideró que el límite de la fase cristalina, en la que, en más, solo se detectaran cristales en superficie corresponderá al doble de este valor, es decir 23,4 V/nm<sup>2</sup>, con ello las ecuaciones para su resolución serán las siguientes

$$\rho_{s-cristal} = \rho_{s-VO_x} - 11,7 \frac{V}{nm^2}$$

$$\rho_{s-polimero} = 11,7 \frac{V}{nm^2} - \rho_{s-cristal}$$

Así, se considera que todo exceso de 11,7 V/nm<sup>2</sup> corresponde a una fase cristalina en superficie, mientras que, por debajo de este valor, aún continúa siendo fase polimérica superficial. El resultado de las ecuaciones es

- $\rho_{s-polimero} = 0,603$
- $\rho_{s-cristal} = 11,09$

Siendo estos los resultados para el catalizador de 15V

### 3. 23,4 < V/nm<sup>2</sup>

El último caso, se consideró simplemente la ecuación:

$$\rho_{s-cristal} = \rho_{s-VO_x} - 11,7 \frac{V}{nm^2}$$

Despreciando el termino polimérico, aunque si restando su contribución, esto debido a que suponemos que existe la posibilidad de que existan redes poliméricas, aunque estas estarán ocluidas por la formación de cristales, con lo cual para el catalizador 25V se tuvo que:

- $\rho_{s-cristal} = 115,9$

### 7.6.7 Cálculo de densidad los oxígenos reticulares

Para el cálculo de los oxígenos reticulares Broomhead et al.,<sup>[10]</sup> propone las siguientes ecuaciones:

$$\rho_{s-O^I} = (3 \cdot \rho_{s-monomero}) + (1 \cdot \rho_{s-polimero}) + (0 \cdot \rho_{s-cristal})$$

$$\rho_{s-O^{II}} = (0 \cdot \rho_{s-monomero}) + (4 \cdot \rho_{s-polimero}) + (5 \cdot \rho_{s-cristal})$$

$$\rho_{s-O^{III}} = (1 \cdot \rho_{s-monomero}) + (1 \cdot \rho_{s-polimero}) + (0,5 \cdot \rho_{s-cristal})$$

Donde dichas ecuaciones tienen directa relación con las geometrías de cada oxígeno, con los valores obtenidos en el apartado 7.6.6, se obtuvieron los resultados expuestos en la Tabla 7.8.

**Tabla 7.8** Resultados de las densidades superficiales de los distintos oxígenos reticulares en los catalizadores 2,5V, 15V y 25V

	$\rho_{s-O^I}$	$\rho_{s-O^{II}}$	$\rho_{s-O^{III}}$
2,5V	10,3	2,4	0
15V	0,6	57,8	11,0
25V	0	576,5	115,9

### 7.7 Cálculo de rendimientos y conversión

El cálculo realizado es ejemplificado para el metanol.

Inicialmente, se realizó una limpieza de las señales entregadas por el MS, ya que, en este caso, la señal obtenida se ve contribuida por las señales del DMM y MF. Esto se debe a que, al ionizar las moléculas para ser detectadas, algunas se rompen provocando una doble detección. Esto es realizado para el MeOH y FA. Para limpiar la señal, se utilizan los datos de electro ionización obtenidos de la base de datos Nist. Para el MeOH se tiene que:

$$\text{Señal de MeOH corregida} = \text{Señal MeOH}(31) - \frac{100}{39} \cdot \text{Señal DMM}(75) - \frac{16}{42} \cdot \text{Señal MF}(60)$$

Con ello, se obtiene una señal sin contribución de otros compuestos. Esta señal se calibra utilizando los factores de calibración expuestos en la Tabla 7.9.

**Tabla 7.9** Factores de calibración para cada compuesto

Compuesto	Factor (mV/% molar del compuesto)
MeOH	0,0368
DMM	0,039
MF	0,011
FA	0,0363

Con dichos factores, se realiza la siguiente multiplicación a las señales obtenidas.

$$\text{flujo molar de MeOH} = \text{Señal de MeOH corregida} \cdot \frac{\text{Flujo total de moles}}{\text{factor}}$$

Donde el flujo total de moles para todos los casos es 0,002 mol/min. Así, con la curva calibrada y en unidades de mol/min, se calcula el promedio de flujo para cada temperatura.

Con los promedios en cada temperatura, se calcula la conversión y rendimientos mediante las ecuaciones 3.2 a la 3.5 del texto principal.

## 7.8 Detección de bandas en espectros infrarrojos

La asignación de las bandas seguidas se ejemplifica para el caso de los productos deuterados ya que, a diferencia de los productos hidrogenados, existen menos referencias.

Para la obtención de las bandas las cuales corresponden a metoxilos y formiatos deuterados, se realizó un experimento en el cual, se realizaba una oxidación previa, posteriormente se ingresó un flujo de 40 ml/min con una concentración de 1% vol. D<sub>4</sub>-MeOH, 10% vol. Ar y el resto de N<sub>2</sub> a 200°C, finalizando con un flujo de 40 ml/min con 9% vol. de O<sub>2</sub>, 10% vol. Ar y completando con N<sub>2</sub> a 200°C. Este experimento fue realizado en sistema presentado en la figura 3.2.

Se analizó la superficie de cada catalizador posterior al cambio de flujos de la corriente con D<sub>4</sub>-MeOH a la con O<sub>2</sub>, se analizó en dicho momento ya que teóricamente lo que se tiene en superficie inicialmente corresponderá a metoxilos adsorbidos los cuales decaerán al reaccionar con el oxígeno generando formiatos en superficie.

En la Figura 7.4, se presentan los espectros para el catalizador 2,5V, en donde se exponen los datos obtenidos en los tiempos indicados por la leyenda, siguiendo el desplazamiento se concluye que en la

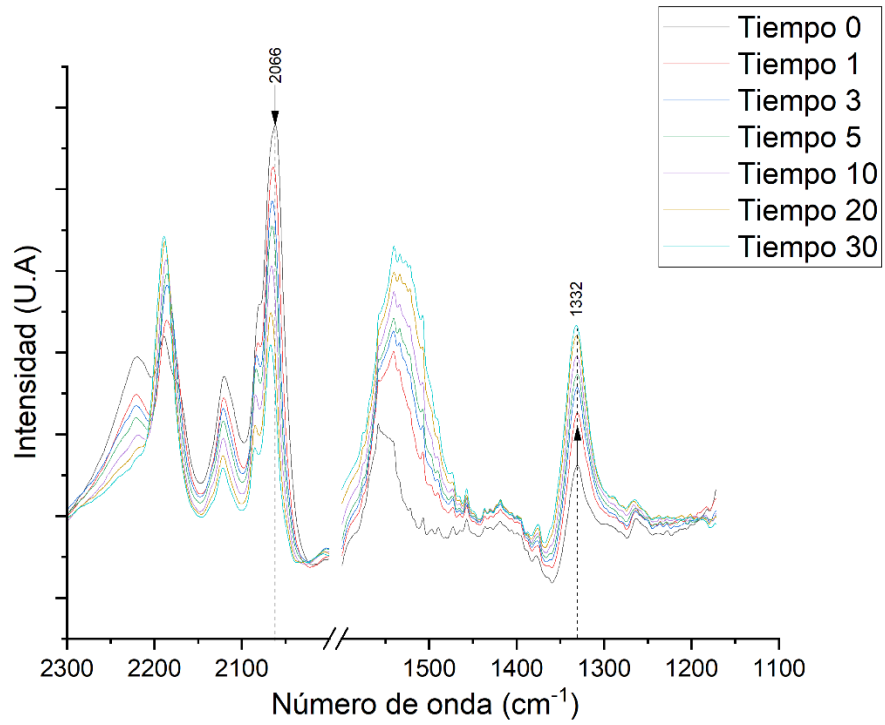
banda  $2066\text{ cm}^{-1}$ , se presenta una caída constante mientras que para la banda de  $1332\text{ cm}^{-1}$  se observa un aumento que se relaciona directamente con la caída de la banda  $2066\text{ cm}^{-1}$ . El comportamiento de la banda de  $2066\text{ cm}^{-1}$  se repite en la Figura 7.5 y 7.6, a pesar de que no es la única banda que presentan este tipo de conducta, se consideró esta ya que es el pico más alto.

Por otro lado, se observa que en el catalizador 15V que la banda de  $1332\text{ cm}^{-1}$  aparece el pico, pero a medida que avanza el tiempo este desaparece, esto se relaciona directamente con la actividad del catalizador, ya que estos fueron consumidos rápidamente formando, con el metanol circundante, formiato de metilo

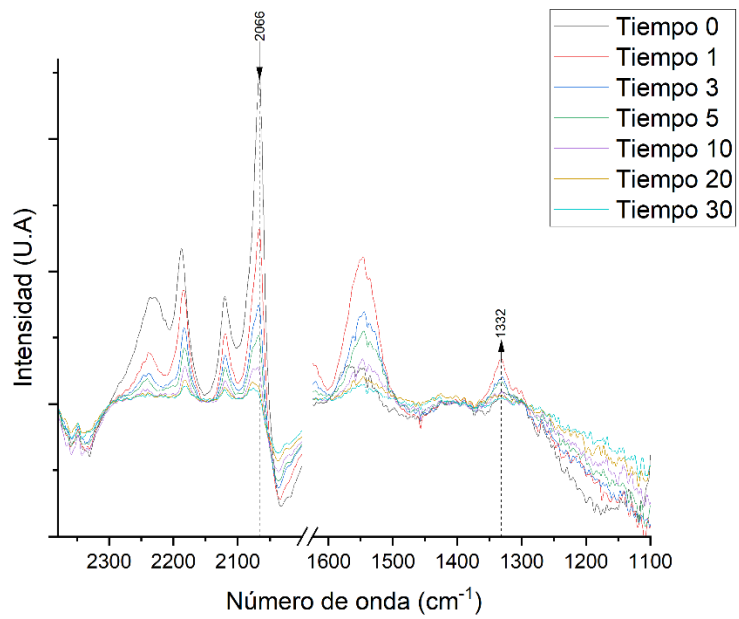
Del catalizador 15V se determinó el uso de la banda  $1332\text{ cm}^{-1}$  para el seguimiento del formiato deuterado, ya que se observa que, en las bandas de  $1500\text{ cm}^{-1}$ , se observa un comportamiento similar, aunque se tiene un comportamiento más ruidoso, a diferencia del  $1332\text{ cm}^{-1}$ , cuya evolución es más definida.

En, la Figura 7.7 correspondiente al catalizador 25V, no se observan formiatos en superficie, lo cual concuerda con la casi nula formación de compuestos generados a partir de la oxidación parcial de metanol.

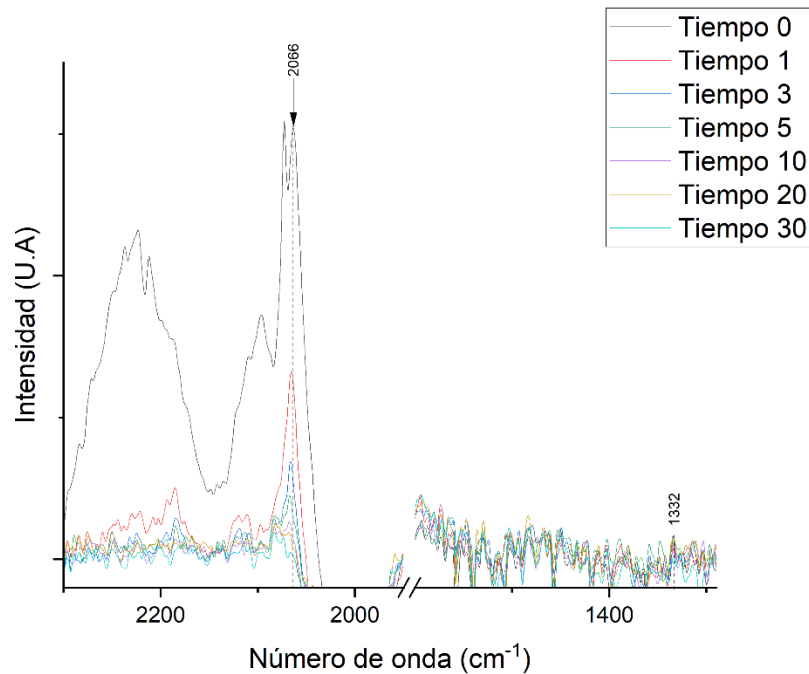
Finalmente, como se es analizado, las bandas seguidas son productos deuterados concordantes con la literatura<sup>[23]</sup> y por otro lado, se observa como el comportamiento de las demás bandas a las cuales se les puede asignar los compuestos deuterados, presentan un mismo comportamiento.



**Figura 7.4** Espectros infrarrojos a través del tiempo en un medio oxidante en catalizador 2,5V.



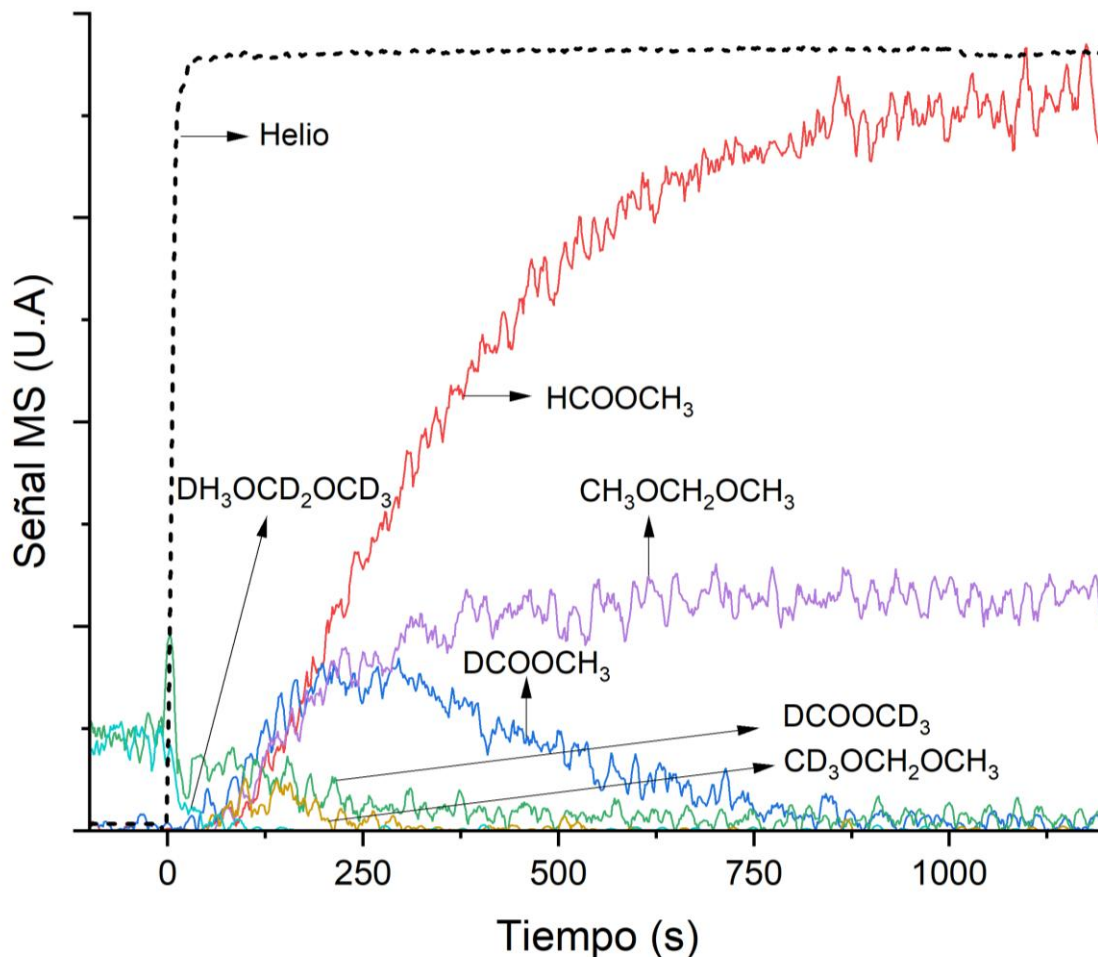
**Figura 7.5** Espectros infrarrojos a través del tiempo en un medio oxidante en catalizador 15V



**Figura 7.6** Espectros infrarrojos a través del tiempo en un medio oxidante en catalizador 25V

## 7.9 Experimentos transitorios.

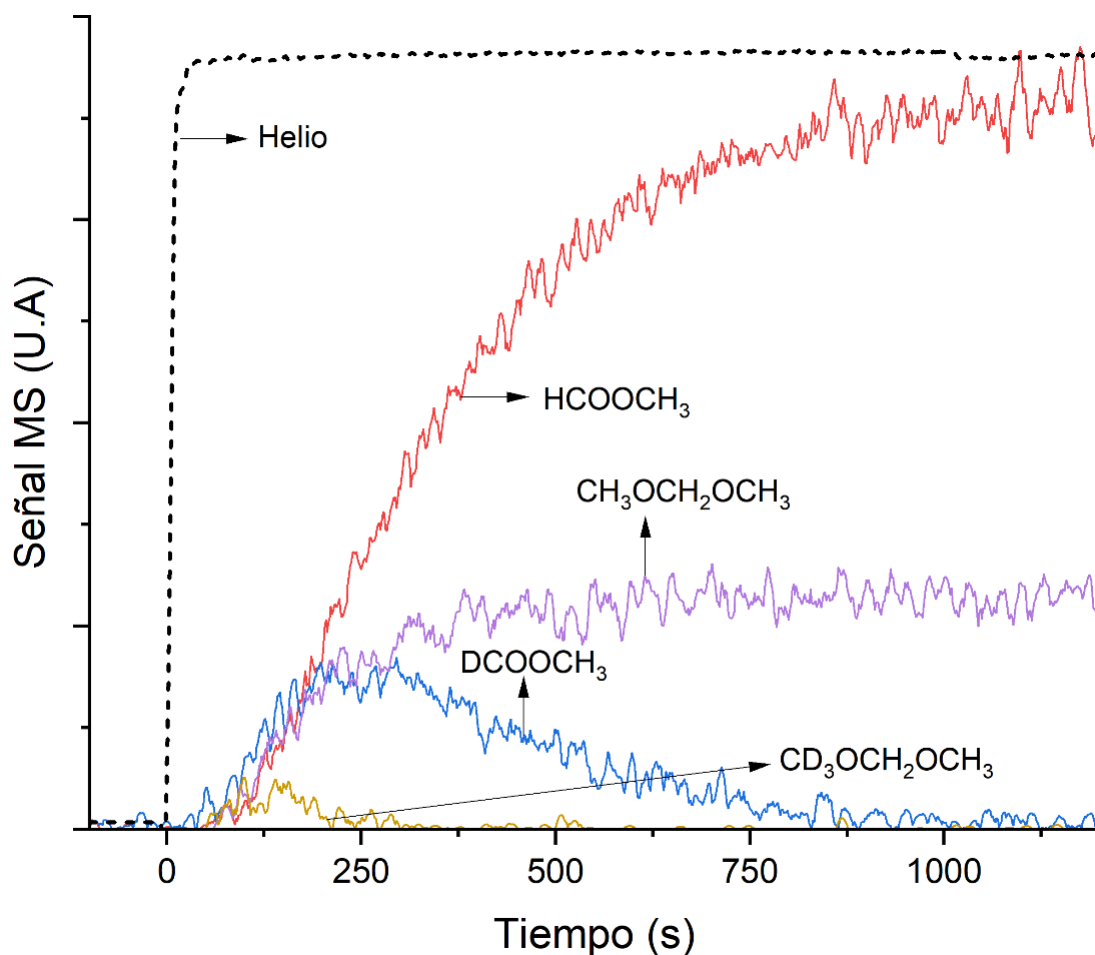
En la Figura 7.7 y 7.8 se observa la señal del MS en la transición de metanol D→H en el experimento TS1 a 225°C para el catalizador de 25V. En la Figura 7.7 se observan todos los productos detectados desde aproximadamente 100 segundos antes del cambio de válvula, estudiando desde los productos totalmente deuterados hasta los totalmente hidrogenados. Como es comentado en la sección de experimentos transitorios 1, la caída de del  $\text{DCOOCH}_3$  es muy lenta a comparación de los otros dos catalizadores, desapareciendo aproximadamente a los 900 segundos posterior al cambio de válvulas.



**Figura.7.7** Transición D→H a 225°C y flujo de 40 ml/min con concentración de 0,1% D<sub>4</sub>-MeOH en ausencia de O<sub>2</sub> en la etapa 4 del experimento TS2 con seguimiento a productos DMM y MF.

Por otro lado, en la Figura 7.8 se observa el mismo cambio, con la diferencia que no se presentan los compuestos totalmente deuterados provenientes de la etapa anterior, ya que, su omisión en la figura permite un mejor análisis de los productos parcialmente deuterados.

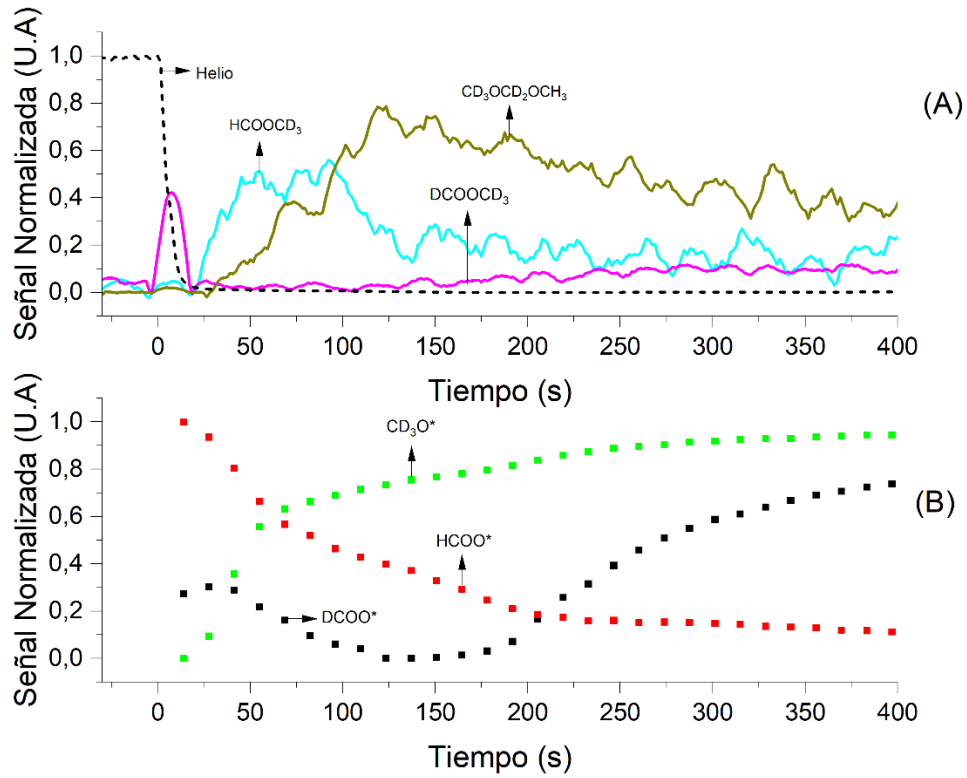
Se observa que el primer compuesto en aparecer es el DCOOCH<sub>3</sub>, para posteriormente aparecer al mismo tiempo, los compuestos HCOOCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> y CD<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, este comportamiento, como se es mencionado en el texto principal, es similar a lo observado en el catalizador de 15V, en donde inicialmente se tienen varios compuestos parcialmente deuterados para luego, al mismo tiempo, aparecer los compuestos totalmente hidrogenados. La tardanza en la aparición de los compuestos y que solo se observe un producto parcialmente deuterado es asociado a la actividad del catalizador, recordando que la magnitud de las señales no es representativa al ser escaladas para una mejor compresión.



**Figura 7.8** Transición D→H a 225°C y flujo de 40 ml/min con concentración de 0,1% D<sub>4</sub>-MeOH en ausencia de O<sub>2</sub> en la etapa 4 del experimento TS2 con seguimiento a productos DMM y MF posterior al cambio de válvula.

En la Figura 7.9, se observa lo ocurrido en el catalizador de 2,5V en la transición  $N \rightarrow D$  en el TS2. En la gráfica 7.9.A, se presentan los compuestos detectados posterior a la transición, donde solo se observa un compuesto parcialmente deuterado correspondiente a HCOOCD<sub>3</sub>. Por otro lado, en la gráfica 7.9.B se muestran los compuestos detectados en superficie.

Cabe destacar que lo observado en este experimento es similar a lo visto en la Figura 4.9, con lo cual, el análisis de la Figura 7.9 es igual a lo presentado en el texto principal para el caso de  $H \rightarrow D$  a 225°C en el catalizador de 2,5V.



**Figura 7.9** Transición N→D en el catalizador 2,5V a 225°C y flujo de 40 ml/min con concentración de 0,1% D<sub>4</sub>-MeOH en ausencia de O<sub>2</sub> en la etapa 4 del experimento TS2 A) Señal del MS normalizada con seguimiento a productos MF y DMM. B) Señal del IR normalizada con seguimiento de intermediarios en superficie