



**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPTO. DE INGENIERÍA QUÍMICA**



Síntesis, caracterización y evaluación cinética de un catalizador bifuncional InZr-Zeolita para la hidrogenación de CO₂ a olefinas ligeras

POR

Flavia Karina Troncozo Fuentes

**Memoria de Título presentada a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción
para optar al título profesional de Ingeniera Civil Química**

**Profesor Guía
Romel Jiménez**

**Profesora Comisión
Teresita Marzioletti**

**Ingeniera Supervisora
Yenisel Hernández**

**Agosto 2025
Concepción (Chile)
© 2025 Flavia Troncozo Fuentes**

© 2025 Flavia Troncozo Fuentes

Ninguna parte de esta tesis puede reproducirse o transmitirse bajo ninguna forma o por ningún medio o procedimiento, sin permiso por escrito del autor.

Agradecimientos

Me gustaría agradecerles a muchas personas que me han ayudado a lograr lo que he logrado hasta ahora, no solo esta memoria, pero obtener uno de mis mayores logros en la vida, mi carrera.

Primero, agradecerle a mi mamita, que amo con todo mi corazón, que estuvo conmigo todas esas noches de insomnio, ahí cerca del teléfono cuando yo necesitaba de un oído y una palabra de aliento. Mi papá, que de manera constante y silenciosa estuvo preocupado por mí. Les agradezco de todo corazón, pues no hay mayor apoyo que la presencia, sobre todo cuando uno está lejos de su casa. Agradezco a mis hermanas y mis sobrinos, que nunca dejaron de creer que lo podría lograr (sí, la guagua más pequeña logró terminar su carrera, contra todo pronóstico). Agradezco a toda mi familia, mi abuelita, mis tios y primos, todos fueron un pilar para lograr esto, a mi prima Tefi sobre todo, que si no fuese por ella no estaría acá.

A mis amigas, mis cotorras, que sin ellas los días en la universidad habrían sido aburridos, no habría aguantado la locura del estudio si no fuese por esos almuerzos juntas, esas salidas de relajación y su apoyo incondicional en tiempos de ansiedad y estrés. Muchos días fueron mi razón principal para ir a la U, para seguir y no abandonar, muchas gracias.

A mis mejores amigos a distancia, Stefa y Nico, que desde que salimos del liceo y nos fuimos tan lejos, están ahí, aunque no nos veamos, la vida no me pudo regalar mejores amigos, gracias.

Agradezco mi rommie, que, aunque ya no estemos cerca, los años que estuvimos juntas en esa pequeña pieza en el hogar, se hicieron más coloridos y felices a su lado. Agradezco a todas las niñas y a los tíos del hogar, que para una chica que se fue pequeña de casa a un lugar desconocido, lejos de su familia, tener a gente como ellos hicieron la lejanía de casa un poco menos notoria.

Agradezco el profesor Romel, a Yeny y al Carbocat, que me guiaron y recibieron como una familia, sin ellos esta memoria no hubiese sido posible.

Y finalmente, a todos los profesores y académicos del DIQ, cuya dedicación en mi formación cambiaron mi vida. No soy la misma que hace 5 años y medio atrás, y es gracias a todos los que conocí y me ayudaron a ser la profesional que soy hoy.

Se agradece el financiamiento de parte de la Agencia Nacional de Desarrollo e Innovación (ANID- Chile) mediante el proyecto FONDECYT regular 1231469

Resumen

La hidrogenación de CO₂ hacia olefinas ligeras representa una alternativa sustentable frente a la producción convencional basada en craqueo de hidrocarburos. Para ello, se requiere un diseño preciso e inteligente de acoplamiento entre fases en catalizadores bifuncionales. En este contexto, los sistemas In₂O₃–ZrO₂/SAPO-34 han demostrado ser prometedores debido a la sinergia entre las fases activas para transformar el CO₂ en metanol (In₂O₃–ZrO₂) y el metanol en olefinas (SAPO-34).

El presente trabajo muestra el efecto estructural y cinético de la síntesis de catalizadores bifuncionales compuestos por óxidos de indio (4,3 %p/p de In₂O₃), y óxido de circonio (ZrO₂) soportados sobre SAPO-34 sobre la conversión de la reacción de transformación de CO₂ en olefinas ligeras (etileno y propileno). Se sintetizaron dos catalizadores mediante impregnación húmeda incipiente (IWI) de SAPO-34 con solo In₂O₃ y otro con impregnación secuencial de ZrO₂ e In₂O₃, comparándolos con un lecho catalítico formado por mezclado físico de la fase ácida (SAPO-34) y la redox (In₂O₃-ZrO₂). Todos los materiales se caracterizaron por XRD, TGA, NH₃-TPD y H₂-TPR. Las pruebas de actividad fueron realizadas en un reactor de lecho fijo a presión absoluta de 8 bar, razón de flujo H₂/CO₂ igual a 4 y temperaturas entre 280°C y 350°C. Además, se evaluó el efecto del tiempo de residencia variando el flujo volumétrico entre 40 – 65 ml/min a una condición fija de 280°C, una presiones de H₂ de 640 kPa y variando la presión de CO₂ de 80 a 160 kPa.

Los análisis XRD confirmaron una alta dispersión de los óxidos, sin formación de fases cristalinas detectables. Los resultados de TPD-NH₃ revelaron una disminución significativa de la acidez Brønsted en los materiales impregnados (con respecto a SAPO-34), especialmente en In/SP-IWI, atribuida al intercambio iónico con In³⁺ con el sitio Brønsted. Además, los perfiles TPR mostraron especies redox similares en todos los catalizadores bifuncionales, con reducción cercana a los 400 °C, con una distribución de tamaños de cristal estrecha. Los resultados cinéticos mostraron que los catalizadores impregnados favorecen la formación de metano sobre metanol, limitando así la generación de olefinas ligeras. Este comportamiento se atribuye principalmente a una pérdida significativa de acidez Brønsted por intercambio iónico (In³⁺/H⁺). En contraste, el lecho catalítico de mezclado físico de la fase ácida con la redox presentó una mayor producción de olefinas, atribuida a una mayor producción, y por ende disponibilidad, del intermedio metanol y mayor densidad sitios ácidos. Se concluye que el método de síntesis y la proximidad espacial entre fases activas impactan directamente en la ruta de reacción, selectividad y rendimiento.

Abstract

The hydrogenation of CO₂ to light olefins represents a sustainable alternative to conventional hydrocarbon-cracking-based production. Achieving this requires a precise and intelligent design of phase coupling in bifunctional catalysts. In this context, In₂O₃–ZrO₂/SAPO-34 systems have proven to be promising due to the synergy between the active phases for converting CO₂ to methanol (In₂O₃–ZrO₂) and methanol to olefins (SAPO-34).

This work presents the structural and kinetic effects of the synthesis of bifunctional catalysts composed of indium oxide (4,3 wt% In₂O₃) and zirconium oxide (ZrO₂) supported on SAPO-34 on the conversion of CO₂ to light olefins (ethylene and propylene). Two catalysts were synthesized via incipient wetness impregnation (IWI) of SAPO-34: one with only In₂O₃ and another with sequential impregnation of ZrO₂ and In₂O₃ and were compared with a catalytic bed formed by the physical mixing of the acidic phase (SAPO-34) and the redox phase (In₂O₃–ZrO₂). All materials were characterized by XRD, TGA, NH₃-TPD, and H₂-TPR. Activity tests were carried out in a fixed-bed reactor at 8 bar absolute pressure, with an H₂/CO₂ feed ratio of 4 and temperatures between 280 °C and 350 °C. In addition, the effect of residence time was evaluated by varying the volumetric flow between 40–65 ml/min under fixed conditions of 280 °C, H₂ partial pressure of 640 kPa, and CO₂ partial pressure varying from 80 to 160 kPa.

XRD analyses confirmed a high dispersion of oxides, with no detectable crystalline phases. NH₃-TPD results revealed a significant decrease in Brønsted acidity in the impregnated materials (compared to SAPO-34), especially in In/SP-IWI, attributed to ion exchange between In³⁺ and Brønsted sites. Moreover, TPR profiles showed similar redox species in all bifunctional catalysts, with reduction occurring near 400 °C and a narrow crystal size distribution. Kinetic results indicated that the impregnated catalysts favor methane formation over methanol, thus limiting the generation of light olefins. This behavior is mainly attributed to a significant loss of Brønsted acidity due to ion exchange (In³⁺/H⁺). In contrast, the catalytic bed formed by physical mixing of the acidic and redox phases showed higher olefin production, attributed to greater methanol generation (and thus availability) and higher acid site density. It is concluded that the synthesis method and spatial proximity between active phases directly impact the reaction pathway, selectivity, and yield.

Índice

1. Introducción.....	10
2. Objetivos.....	14
2.1. Objetivo General	14
2.2. Objetivos Específicos	14
3. Materiales y métodos.....	15
3.1. Síntesis de los catalizadores.....	15
3.2. Caracterización de catalizadores	16
3.2.1. XRD	16
3.2.2. Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (FESEM) - EDS	17
3.2.3. Análisis termogravimétrico (TGA)	17
3.2.4. Desorción a temperatura programada de amoníaco (NH ₃ -TPD).....	17
3.2.5. Reducción a temperatura programada (H ₂ -TPR)	17
3.2.6. Área superficial específica: BET.....	18
3.2.7. Mediciones catalíticas	19
4. Resultados y discusión.....	22
4.1. Caracterización del catalizador.....	22
4.1.1. Difracción de Rayos X (XRD).....	22
4.1.2. Análisis termogravimétrico (TGA)	23
4.1.3. Desorción a temperatura programada de amoníaco (NH ₃ -TPD).....	24
4.1.4. Reducción a temperatura programada (H ₂ -TPR).....	26
4.2. Mediciones Cinéticas.....	27
4.2.1. Actividad catalítica	27
4.2.1. Efecto del tiempo de residencia.....	33
4.2.2. Selectividad de los productos	34
5. Conclusiones.....	35
6. Referencias	36
7. Anexos.....	38
7.1. Caracterizaciones.....	38
7.1.1. XRD- Acercamiento zona de desfase	38
7.1.2. XRD - Estimación tamaño de cristal.....	38
7.1.3. Imágenes FESEM – EDS	38

7.1.4. Integración curvas NH_3 -TPD	40
7.1.5. Cálculo de consumo de H_2 en H_2 -TPR.....	41
7.1.6. Curvas Área BET	42
7.2. Trabajo experimental	43
7.2.1. Estimación de cantidades de precursores para síntesis	43
7.2.2. Diagrama temperatura de reacción y medición de velocidad espacial.....	44
7.3. Mediciones cinéticas.....	45
7.3.1. Actividad catalítica.....	45

Índice de figuras

Figura 1. Esquema de síntesis de hidrocarburos y las rutas existentes [2].	10
Figura 2. Esquema del Sistema experimental para mediciones en reactor de lecho fijo.	20
Figura 3. a) XRD de zeolitas SAPO-34 y SAPO-34-TT y b) XRD de catalizadores bifuncionales. Se incluyen los patrones de $\text{ZrO}_2\text{-m}$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{-c}$ y estructura CHA.	23
Figura 4. Análisis TGA acoplado a MS. Se muestran las curvas de pérdida de masa por minuto (DTG) con respecto a la temperatura para las zeolitas SAPO-34 y SAPO-34-TT, además de la señal $m/z = 18$.	24
Figura 5. Curvas $\text{NH}_3\text{-TPD}$ en función de la temperatura, para a) la zeolita SAPO-34-TT, y los catalizadores b) InZr/SP-IWI y c) In/SP-IWI .	25
Figura 6. Curvas $\text{H}_2\text{-TPR}$ de los catalizadores InZr/SP-IWI , In/SP-IWI e In/Zr , en función de la temperatura.	27
Figura 7. Energía de activación para el lecho catalítico InZr/SP-MF (●) y los catalizadores InZr/SP-IWI (▲) e In/SP-IWI (◆). Figura a) monóxido de carbono y b) metano.	27
Figura 8. Velocidad de formación de a) etileno (C_2H_4) por mol de In_2O_3 , b) etileno (C_2H_4) por mol de H^+ , c) propileno (C_3H_6) por mol de In_2O_3 y d) propileno (C_3H_6) por mol de H^+ en función del tiempo en condiciones de reacción (time on stream, TOS) sobre el lecho catalítico InZr/SP-MF (●) y los catalizadores InZr/SP-IWI (▲) e In/SP-IWI (◆).	28
Figura 9. Energía de activación para el lecho catalítico InZr/SP-MF (●) y los catalizadores InZr/SP-IWI (▲) e In/SP-IWI (◆). Figura a) etileno normalizado por mol In_2O_3 , b) etileno normalizado por mol de H^+ , c) propileno normalizado por mol In_2O_3 y d) propileno normalizado por mol de H^+ .	30
Figura 10. Velocidad de formación de a) etileno (C_2H_4) por mol de In_2O_3 , b) etileno (C_2H_4) por mol de H^+ , c) propileno (C_3H_6) por mol de In_2O_3 y d) propileno (C_3H_6) por mol de H^+ en función del tiempo en condiciones de reacción (time on stream, TOS) sobre el lecho catalítico InZr/SP-MF (●) y los catalizadores InZr/SP-IWI (▲) e In/SP-IWI (◆).	31
Figura 11. Tiempo de residencia a 280°C , 640 kPa de H_2 , para flujos de 25, 40, 50 y 65 ml/min para a) monóxido de carbono (CO) a 160 kPa de CO_2 y b) 80 kPa de CO_2 , c) metano (CH_4) a 160 kPa de CO_2 y d) 80 kPa de CO_2 e) metanol (CH_3OH) a 160 kPa de CO_2 , para el lecho catalítico InZr/SP-MF (●) y los catalizadores InZr/SP-IWI (▲) e In/SP-IWI (◆).	33
Figura 12. Selectividad y conversión hacia los productos en la reacción de hidrogenación de CO_2 a hidrocarburos a 640 kPa H_2 , 160 kPa de CO_2 y un flujo total de 25 ml/min, para el lecho catalítico InZr/SP-MF y los catalizadores InZr/SP-IWI e In/SP-IWI .	34
Figura 13. Zona de planos cristalográficos (2 1 1), (2 2 0) y (4 0 1).	38
Figura 14. a) Micrografía FESEM de In/SP-IWI , b) Espectro EDS de In/SP-IWI , c) Micrografía FESEM de InZr/SP-IWI , d) Espectro EDS de InZr/SP-IWI , e) Mapa distribución elemental de In/SP-IWI y f) Mapa distribución elemental de InZr/SP-IWI .	40
Figura 15. Integración del pick de amoníaco para las curvas de análisis $\text{NH}_3\text{-TPD}$, para los catalizadores a) In/SP-IWI , b) InZr/SP-IWI y c) la zeolita SAPO-34-TT, en función del tiempo.	41
Figura 16. Consumo de H_2 para a) Catalizador InZr/SP-IWI y b) Catalizador In/SP-IWI	42
Figura 17. Curvas de adsorción BET de N_2 a 77K, para los catalizadores a) SAPO-34-TT, b) In/SP-IWI y c) InZr/SP-IWI .	43
Figura 18. Diagrama de temperatura de reacción utilizado en las mediciones cinéticas para todos los catalizadores.	44
Figura 19. Velocidad de formación de etano (C_2H_6) por mol de H^+ en función del tiempo en condiciones de reacción (time on stream, TOS) sobre el lecho catalítico InZr/SP-MF (●) y los	

catalizadores InZr/SP-IWI (▲) e In/SP-IWI (◆).....	45
Figura 20. Velocidad de formación de propano (C ₃ H ₈) por mol de H ⁺ en función del tiempo en condiciones de reacción (time on stream, TOS) sobre el lecho catalítico InZr/SP-MF (●) y los catalizadores InZr/SP-IWI (▲) e In/SP-IWI (◆).....	46

Índice de tablas

Tabla 1. Nomenclatura de los catalizadores en base al tipo de catalizador y su método de síntesis.	16
Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores.	26
Tabla 3. Energías de activación aparentes para la formación de productos, medida sobre todos los catalizadores estudiados a temperaturas entre 350 y 280°C	32
Tabla 4. Tabla de estimación de masa de ZrO ₂ para cubrir la superficie de la SAPO-34, para varios planos.	43
Tabla 5. Condiciones para mediciones de velocidad espacial en todos los catalizadores	45

Nomenclatura

Símbolo	Descripción	Unidad
ΔH_{298K}	Entalpía de reacción a 298 K	kJ mol^{-1}
L	Tamaño de cristal	nm
k	Factor de forma del cristal	Adimensional
λ	Longitud de rayos X	nm
β	Ancho en la mitad de la altura del pico máximo	Radianes
θ	Posición angular del pico máximo	Radianes
P	Presión parcial del gas adsorbido	Pa
P^0	Presión de saturación del gas adsorbido	Pa
V	Volumen de gas adsorbido	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
V_m	Volumen para formar una monocapa de gas	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
C	Constante de interacción	Adimensional
r_i	Velocidad de reacción neta del compuesto i	$\text{mol s}^{-1} \text{mol In}_2\text{O}_3^{-1}$
P_i	Presión parcial del compuesto i	kPa
Q	Flujo volumétrico total de alimentación	mL min^{-1}
X_{CO_2}	Conversión de CO ₂	%
F_i	Flujo molar del compuesto i	mol min^{-1}
S_i	Selectividad del producto i	%
S_A	Densidad de sitios ácidos	$\mu\text{mol NH}_3 \text{mg cat}^{-1}$
$C_{A,\text{surf}}$	Cantidad superficial de sitios ácidos	$\mu\text{mol NH}_3 \text{mg cat}^{-1}$
A_{BET}	Área superficial BET	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
Ea	Energía de activación aparente	kJ mol^{-1}

1. Introducción

El cambio climático al que se está enfrentando la Tierra es producto de la emisión de CO_2 a la atmósfera. En 2020, el CO_2 atmosférico alcanzó una concentración equivalente al 149 % del nivel preindustrial, principalmente debido a las emisiones procedentes de la quema de combustibles fósiles [1]. Una de las soluciones para poder mitigar el impacto, es utilizar el CO_2 como fuente de carbono para generar productos de valor comercial vía transformación catalítica.

Los principales productos de la activación y transformación del CO_2 son metano, metanol, dimetil éter (DME) y compuestos hidrocarbonados, tales como las olefinas, gas licuado de petróleo (GLP), gasolina y aromáticos [2]. El metanol es una materia prima fundamental para la industria química que actúa como intermediario en la producción de una variedad de compuestos como formaldehído, metil-terc-butil éter y ácido acético, entre otros [3]. Las olefinas ligeras, que corresponden a etileno y propileno, son los bloques de construcción de los polímeros más usados para la producción de vasos, envases y artículos quirúrgicos, polietileno y polipropileno [2]. En Chile, la producción de olefinas ligeras se centra principalmente en el craqueo de hidrocarburos, específicamente de nafta y gas licuado de petróleo [4], por lo que es de alto interés encontrar formas más sustentables para generarlas; una ruta de interés a nivel científico es la catálisis heterogénea de CO_2 para obtener las olefinas.

La producción de compuestos hidrocarbonados, como las olefinas, puede ocurrir vía diferentes rutas, la ruta de Fischer–Tropsch modificada (FTO) y la ruta mediada por metanol (MTO).

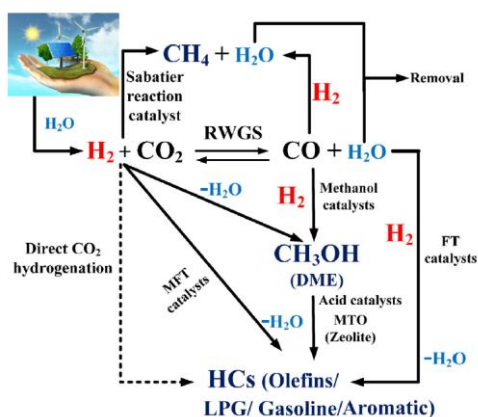
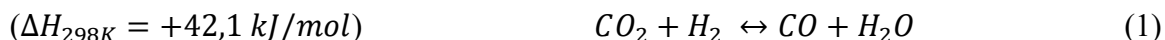


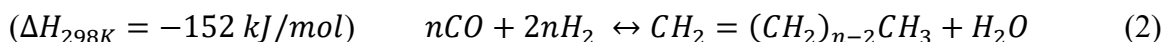
Figura 1. Esquema de síntesis de hidrocarburos y las rutas existentes [2].

La producción de olefinas a partir de CO_2 mediante la ruta FTO modificada ocurre a través de dos mecanismos de reacción diferentes:

La *Reverse Water Gas Shift* (RWGS), donde se forma CO por adsorción y activación de CO₂.



Luego ocurre un mecanismo asociativo, donde la reacción del hidrógeno con CO₂ lleva a la formación de diferentes especies intermedias superficiales, como formiato, carbonato o carboxilatos, que luego se descomponen en los productos finales [5].



En la vía mediada por metanol, la transformación de CO₂ a metanol (CTM) es una reacción exotérmica, lo que implica que termodinámicamente se ve favorecida a bajas temperaturas, mientras que cinéticamente es más lento. Además, ocurre una reacción en paralelo que compite con la producción de metanol, la reacción *Reverse Water Gas Shift* (RWGS), que es endotérmica, es decir, termodinámicamente se ve favorecida a altas temperaturas [2].

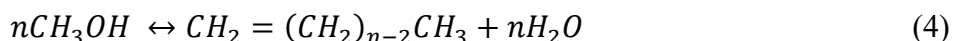


Para llevar a cabo la síntesis de metanol a partir de CO₂, se han estudiado diversos catalizadores. Tradicionalmente, los catalizadores basados en cobre (Cu) han sido los más utilizados, generalmente en sistemas Cu-ZnO-Al₂O₃, debido a su alta actividad y bajo costo. Sin embargo, a pesar de que para una alimentación de gas de síntesis siga siendo el catalizador más usado, para una alimentación de CO₂ y H₂ puro presenta limitaciones importantes como la desactivación por sinterización, la segregación de fases y la baja estabilidad en presencia de agua. Estas desventajas han motivado la búsqueda de nuevos materiales catalíticos más estables y eficientes [2].

En este contexto, el óxido de indio (In₂O₃) ha surgido como un catalizador prometedor para la hidrogenación de CO₂, destacando por su alta selectividad y estabilidad térmica. Estudios teóricos mediante DFT han demostrado que los sitios defectuosos de oxígeno, o vacancias de oxígeno, presentes en In₂O₃ juegan un papel clave en la ruptura del enlace C=O del CO₂ y en la posterior hidrogenación. Por otra parte, el uso de óxidos como soportes ha permitido mejorar la dispersión, estabilización y actividad de fases catalíticas, siendo Al₂O₃ y ZrO₂ los soportes más comunes [2]. En particular, la combinación de In₂O₃ con ZrO₂ ha demostrado tener un buen desempeño como sistema bifuncional y representa una vía atractiva para mejorar la eficiencia en la síntesis de metanol, debido a la sinergia entre el óxido de indio y el óxido de circonio. El In₂O₃ proporciona sitios activos para la activación de CO₂, mientras que el ZrO₂ mejora la dispersión del indio y contribuye a la

estabilidad térmica del catalizador [2].

La producción de olefinas a partir de metanol a través del proceso MTO ocurre a través de una serie de reacciones, como la deshidratación de metanol a DME y su posterior descomposición a olefinas ligeras. De manera general, la ecuación de la reacción de producción de olefinas es la siguiente.



Además de esta reacción principal, pueden ocurrir otras secundarias o indeseadas, tales como la RWGS, la formación de olefinas más pesadas, parafinas o aromáticos [6]. La reacción es exotérmica, a temperaturas sobre los 400°C presenta una elevada selectividad a olefinas, además de ser extremadamente rápida, alcanzando conversión total en milisegundos. Al usar tiempos de contacto cortos (~0,04 s), se minimizan reacciones secundarias y se mejora la selectividad hacia olefinas ligeras [7].

Los catalizadores más comunes para la síntesis de hidrocarburos (olefinas, alcanos, aromáticos) son las zeolitas. En los microporos de la zeolita, durante el proceso MTO, la formación de hidrocarburos ocurre a través de un mecanismo que incluye etapas de iniciación, propagación y terminación. En la fase de iniciación, el acoplamiento deshidratativo C-C del metanol (CH₃OH) sobre los sitios ácidos de Brønsted (BAS) de la zeolita forma dimetil-éter (DME) e hidrocarburos insaturados en los microporos. Estos hidrocarburos insaturados eventualmente desarrollan dos ciclos distintos, uno olefínico y otro aromático en la fase de propagación, dentro de un mecanismo conocido como “doble ciclo” o “pool de hidrocarburos”. La zeolita SAPO-34 (estructura tipo chabazita o CHA) presenta una acidez BAS moderada, lo que tiende a producir mayor proporción de olefinas ligeras y menos aromáticos o productos pesados como coque [8], además de que la estructura de poros pequeños de la SAPO-34 es ideal para la formación de olefinas ligeras debido a su capacidad para limitar la formación de hidrocarburos pesados y favorecer la difusión de los productos deseados.

Diseñar un catalizador capaz de acoplar ambas reacciones eficientemente es un desafío debido a su incompatibilidad de condiciones de operación óptimas y tipos de sitio activo (redox/ácidos). En los últimos años, se ha estudiado la posibilidad de lograr un mayor control sobre la ruta de reacción al acoplar dos reacciones secuenciales sobre un lecho catalítico con diferentes tipos de arreglos y arquitecturas [9]. La cercanía entre sitios influye directamente en transferencia y

consumo eficiente del compuesto intermedio CH_3OH , lo cual puede favorecer el rendimiento hacia olefinas al reducir la distancia entre los sitios redox y los BAS en el sistema bifuncional.

Sin embargo, a distancias nanométricas, el desempeño catalítico de los sistemas bifuncionales puede verse afectado por la migración de cationes y su intercambio con los BAS bajo condiciones de reacción severas, especialmente en mezclas de In_2O_3 y zeolitas. [10].

Los métodos de síntesis más comunes del catalizador In-Zr incluyen la coprecipitación, deposición-precipitación, impregnación húmeda (WI) e impregnación húmeda incipiente (IWI). Por su parte, la SAPO-34 es comúnmente sintetizada mediante un proceso hidrotermal (one-pot). En la mayoría de los casos, ambas fases se sintetizan por separado y luego se integran mediante distintos arreglos espaciales, tales como lechos en capas, mezclas interpellet (contacto débil) o intrapellet (contacto fuerte), donde estos arreglos determinan el grado de interacción entre las fases. No obstante, el estudio del confinamiento del sitio redox en la zeolita a escala nanométrica ha sido escasamente abordado en la literatura [10], particularmente en sistemas promovidos con ZrO_2 .

En este trabajo se sintetizaron catalizadores bifuncionales de In_2O_3 y ZrO_2 soportados sobre SAPO-34 mediante el método de impregnación húmeda incipiente (IWI), buscando favorecer una mejor dispersión de las fases activas y un control más preciso sobre la distribución de tamaño de partícula. Estos catalizadores son comparados con un lecho catalítico donde se mezcla físicamente la fase In-Zr y la SAPO-34. Esta estrategia permitiría explorar cómo la proximidad y la interacción entre sitios redox y ácidos influyen en la generación de nuevos sitios activos, modifican la acidez y afectan la actividad catalítica y selectividad. Con este fin, se aplicaron técnicas de caracterización estructural y ácido-base, así como estudios cinéticos de conversión de CO_2 , orientados a correlacionar la arquitectura del catalizador con su actividad y selectividad hacia olefinas ligeras.

2. Objetivos

2.1. Objetivo General

Estudiar la síntesis de catalizadores bifuncionales InZr-Zeolita para la transformación de CO₂ en etileno y propileno.

2.2. Objetivos Específicos

- Evaluar el efecto del método de síntesis sobre la concentración y naturaleza de sitios activos en catalizadores bifuncionales.
- Estudiar la influencia de la distribución de sitios (redox/ácidos) en el catalizador bifuncional sobre el rendimiento de olefinas ligeras.

3. Materiales y métodos

3.1. Síntesis de los catalizadores

Se prepararon dos catalizadores bifuncionales por impregnación húmeda incipiente. En ambos casos, se utilizó como soporte la zeolita SAPO-34 tratada térmicamente (calcinada a 550 °C durante 4 h, rampa de 2 °C/min).

Para el catalizador In/SP-IWI, se pesaron 0,127 g de nitrato de indio ($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Merck, 99,99%) y se disolvieron en 0,262 mL de agua destilada, correspondiente al volumen de la SAPO-34. La solución fue agregada sobre el soporte y mezclada manualmente durante 20 min. Posteriormente, el sólido impregnado se secó en estufa a 100 °C durante 5 h y se dejó reposar en desecador (~15 min). Finalmente, se calcinó a 550 °C durante 4 h a 2 °C/min.

Para la síntesis del catalizador InZr/SP-IWI, se siguió una estrategia secuencial. Primero, se impregnó 1 g de SAPO-34 con 0,293 g de nitrato de oxozirconilo (VI) hexahidratado ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck, 99,99%), disuelto en 1,572 mL de agua destilada, correspondiente a seis veces el volumen de poros del soporte (0,262 mL/g). La solución fue sometida a ultrasonido durante 10 minutos para garantizar una disolución homogénea. Se realizaron seis impregnaciones sucesivas, con un secado intermedio de 1 h a 100 °C entre cada una. Posteriormente, el sólido se secó por 5 h a 100 °C. El material fue calcinado a 550 °C durante 4 h (2 °C/min), obteniéndose un soporte ZrO_2 /SAPO-34. Este material fue caracterizado mediante adsorción de N_2 a 77K para determinar su superficie BET, volumen y tamaño de poro. Luego se llevó a cabo la impregnación del óxido de indio. Se pesaron 0,123 g de $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y se disolvieron en 0,226 mL de agua destilada, correspondiente al volumen de poros del soporte previamente modificado. La impregnación se realizó agitando manualmente durante 20 minutos, se secó a 100 °C durante 3 h y se dejó reposar en desecador (~15 min). Finalmente, el sólido fue calcinado a 550 °C durante 4 h a 2 °C/min. En ambos catalizadores se buscó obtener una carga de In_2O_3 de 4,3%p/p. Los materiales se tamizaron en el rango de 230–380 μm (60–40 mesh) para su posterior caracterización y evaluación catalítica.

Para evaluar el efecto del confinamiento espacial de los sitios activos, se compararon ambos catalizadores sintetizados por impregnación incipiente con un lecho bifuncional preparado por mezclado físico. Este sistema de referencia corresponde a una mezcla interpellet (contacto débil) entre In_2O_3 / ZrO_2 y SAPO-34, en una proporción másica 1:2. El catalizador In_2O_3 / ZrO_2 (carga de 13,5 %p/p de In_2O_3) fue sintetizado en un estudio previo por impregnación húmeda incipiente de

In₂O₃ sobre ZrO₂ y fue mezclado físicamente con zeolita SAPO-34 tratada térmicamente. Ambos componentes fueron prensados por separado, tamizados para obtener una fracción de tamaño entre 230–380 µm y posteriormente mezclados bajo agitación vigorosa. La Tabla 1 contiene todos los materiales utilizados para este estudio.

Tabla 1. Nomenclatura de los catalizadores en base al tipo de catalizador y su método de síntesis.

Tipo de catalizador	Método de síntesis	Nomenclatura
SAPO-34 comercial	-	SAPO-34
SAPO-34 tratada térmicamente	-	SAPO-34-TT
In ₂ O ₃ /ZrO ₂	IWI	InZr
In ₂ O ₃ /SAPO-34	IWI	In/SP-IWI
In ₂ O ₃ -ZrO ₂ /SAPO-34	IWI secuencial	InZr/SP-IWI
In ₂ O ₃ -ZrO ₂ /SAPO-34	Mezclado físico	InZr/SP-MF

3.2. Caracterización de catalizadores

3.2.1. XRD

La difracción de rayos X (XRD) es una técnica que entrega información sobre la estructura cristalina, composición química y propiedades físicas del catalizador. Se realizaron pruebas XRD para analizar las fases cristalinas y determinar los tamaños de los cristales. Estas pruebas se realizaron en el difractómetro Bruker® D4 Endeavor del Laboratorio de Difracción de Rayos X del Instituto de Geología Económica Aplicada de la Universidad de Concepción. En un rango de medición de 2° a 90° con una velocidad de barrido de 0,02 °/s, usando Cu-Kα como fuente de radiación.

Para el cálculo del diámetro medio de los cristales se utiliza la ecuación de Scherrer (Ecuación 5) que relaciona el tamaño medio de cristales y el ancho de la banda asociada a esta especie en el difractograma.

$$L = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (5)$$

Con,

- L: Tamaño de cristal.
- k: Factor de forma, con un valor de 0,94.
- λ: Longitud de onda de radiación, con un valor de 0,154 nm.
- β: Ancho del pico.

- θ : Posición angular del pico máximo.

3.2.2. Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (FESEM) - EDS

La Microscopia Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM) acoplada a espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) se utiliza para analizar la superficie de materiales con alta resolución y determinar su composición química elemental. El procedimiento se realizó en un microscopio de barrido de emisión de campo, marca ZEISS, modelo Gemini SEM 360, con voltaje de aceleración de 20V a 30 kV ajustable a 10V y un moderno emisor de efecto de campo tipo Schottky, porta muestra de 12 puestos, 3 de estos para aplicaciones analíticas con ángulo variable y dos con puertos EDS coplanares para aumento de resolución.

3.2.3. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) se utiliza para evaluar la estabilidad térmica y los cambios en la composición de los materiales en función de la temperatura [11]. Este procedimiento se realizó en la termobalanza NETZSCH STA 409 PC/PG, en donde 0,01 g de muestra se calentaron con aire (Air Liquide 99,999%) siguiendo una rampa de 5°C/min desde 20 a 700°C.

3.2.4. Desorción a temperatura programada de amoníaco (NH₃-TPD)

El método de caracterización se realiza con el fin de cuantificar e identificar la naturaleza de los sitios ácidos totales del catalizador. Para ello, se empleó una metodología basada en la saturación de la superficie con iones amonio (NH₄⁺) mediante intercambio iónico, seguida del análisis NH₃-TPD. Para ello, siguiendo un procedimiento para tritación de sitios Brønsted [12], en este, 0,15 g de catalizador se dispersaron en 150 mL de una solución acuosa de NH₄NO₃ (0,1M), se mantuvo en agitación durante toda la noche a 80°C, luego se centrifugó, se lavó con agua destilada, se agitó durante 1 h y luego se volvió a centrifugar. Por último, se secó a 100°C toda la noche. La desorción a temperatura programada se llevó a cabo en el equipo Quantachrome ChemBET Pulsar, que cuenta con un detector TCD acoplado a un espectrómetro de masa Pfeiffer Omnistar GSD 320. Se cargaron aproximadamente 0,1 g de catalizador (230 – 380 μ m) en un reactor de cuarzo en forma de “U”. El análisis TPD se llevó a cabo desde temperatura ambiente hasta 800°C a 10°C/min. La cantidad de sitios ácidos fueron cuantificados mediante la señal TCD, previamente calibrado con pulsos de amoníaco, usando loops de distintos volúmenes conectados en una válvula de 6 vías.

3.2.5. Reducción a temperatura programada (H₂-TPR)

Esta técnica que permite evaluar la reducibilidad de un catalizador, proporcionando información tanto sobre la temperatura a la que ocurren los procesos de reducción como sobre la cantidad de especies reducibles. En un perfil de TPR, el área bajo la curva es proporcional al consumo total del agente reductor, en este caso, hidrógeno (H_2).

Se cargaron 0,1 g de cada catalizador (230 - 380 μm) en un reactor de cuarzo en forma de “U”. Las muestras fueron pretratadas con un flujo de 30 cm^3/min de Ar (Air Liquide; 99.999% pureza) desde temperatura ambiente hasta 550°C a 2°C/min. La reducción se llevó a cabo utilizando una mezcla de 10% H_2 /Ar (Linde; 9,94% pureza de H_2) con un flujo de 30 cm^3/min , desde temperatura ambiente hasta 800°C (rampa 10°C/min).

Para cuantificar el consumo de H_2 , durante estos ensayos, se realizó una calibración previa de la señal del TCD mediante experimentos TPR con diferentes masas de CuO (Sigma-Aldrich; 98% pureza). De esta forma, se construyó una curva de calibración que relaciona el área bajo las curvas de los TPR con los moles de hidrógeno consumidos.

3.2.6. Área superficial específica: BET

En este estudio se mide la cantidad de nitrógeno adsorbido en el catalizador a temperaturas criogénicas (77 K). A partir de los datos de adsorción se calcula el área superficial específica, el volumen de microporo (<1,4 nm), el volumen total de poros (<40 nm), el tamaño promedio de los poros y la distribución de tamaño de poros.

La adsorción se midió a una temperatura constante de 77 K en función de la presión de N_2 y se describe por la isoterma Brunauer-Emmet-Teller (BET). Las mediciones se llevaron a cabo en el equipo Micrometrics Gemini VII 2390t del laboratorio CarboCat. Previo a cada prueba entre 0,03 y 0,05 g de muestra se sometieron a un proceso de desgasificación a 150°C, utilizando un flujo continuo de N_2 puro durante toda la noche. La ecuación principal utilizada para caracterizar el material es la Ecuación 6.

$$\frac{P}{V \cdot (P^0 - P)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{C - 1}{C \cdot V_m} \cdot \frac{P}{P^0} \quad (6)$$

Donde:

- P: Presión parcial del gas adsorbido.
- P^0 : Presión de saturación del gas adsorbido (presión máxima).

- V: Volumen de gas adsorbido a la presión P.
- V_m : Volumen de gas requerido para formar una monocapa completa en la superficie del sólido.
- C: Constante de interacción. Que refleja la afinidad del gas con la superficie del sólido.

3.2.7. Mediciones catalíticas

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable (diámetro interno 6,5 mm), ubicado al interior de un horno. La temperatura del lecho fue controlada y monitoreada usando un controlador de temperatura OMEGA CN7200, con una termocupla tipo K en contacto con el exterior del lecho catalítico.

El reactor se cargó 0,12 g de catalizador sin diluir. El material se ubicó al centro del reactor, entre dos trozos de lana de cuarzo para evitar el desplazamiento del lecho catalítico. Luego, se montó el reactor en el horno con termocupla a la altura del lecho. Previo a la reducción in-situ, se realizaron pruebas de fugas con un flujo de 35 cm³/min de H₂ (Linde, 99,999% pureza), aumentando lentamente la presión hasta alcanzar una presión manométrica de 7,5 bar. Posterior a ello, se despresurizó el sistema hasta alcanzar la presión atmosférica para así comenzar el proceso de reducción del catalizador a 350°C por una hora con una rampa de calentamiento de 1°C/min. Las mediciones cinéticas se llevaron a cabo a temperaturas entre 220-350°C a 8 bar de presión absoluta, con N₂ (Air Liquide, 99,999% pureza) para balancear, CO₂ (Air gas, 99,99% pureza) e H₂ con una razón de alimentación H₂/CO₂ = 4:1 (640/160 kPa), con flujo total de 25 cm³/min durante 2,5 hrs, para lograr estado estacionario. Adicionalmente, se llevó a cabo el estudio del efecto del tiempo de residencia variando el flujo total entre 25 - 65 cm³/min, a 280°C, con presión parcial fija de 6,4 bar H₂. El experimento se repitió variando la presión parcial de CO₂ de 0,8 bar a 1,6 bar, balanceado con N₂ (Air liquide, 99,999% pureza).

La composición de salida del reactor se midió con un cromatógrafo de gases SRI 8610C, equipado con 3 detectores: detector de ionización de llama (FID), detector de ionización de llama precedido de un metanador (FIDm) y un detector de conductividad térmica (TCD), 2 columnas capilares (15 m x 0,53 mm I.D. 2.0u MXT-WAX y 30 m x 0,53 mm I.D. 1.0u MXT-Alumina BOND/MAPD) y 3 columnas empacadas (4,5' x 1/8" Molecular sieve 5A, 18" x 1/8" Hayesep D y 6' x 1/8" Hayesep D). Cada uno de estos detectores se utilizó para medir la concentración de los siguientes gases, FID: hidrocarburos, tales como, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂, C₃H₈, C₃H₆, etc. FIDmetanador: CH₄ (comprobación concentración FID), CO, CH₃OH. TCD: CO (comprobación

concentración FID-m), CO₂. Un esquema de este sistema se muestra en la Figura 2.

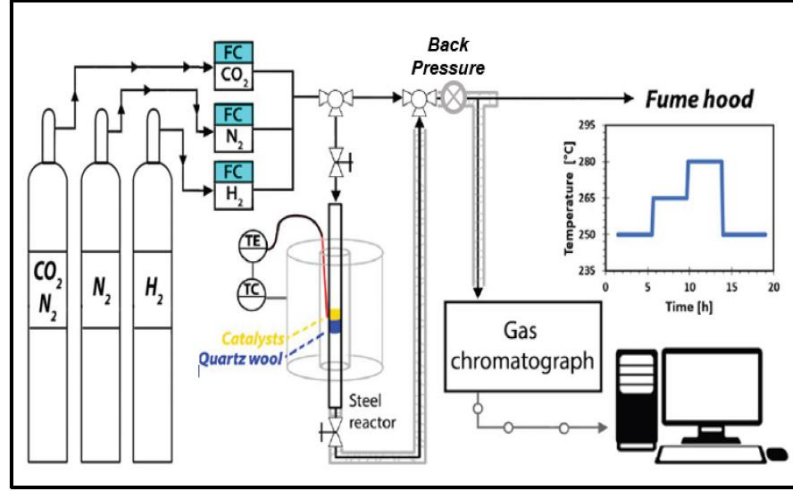


Figura 2. Esquema del Sistema experimental para mediciones en reactor de lecho fijo.

La conversión de CO₂, selectividad de los productos y la velocidad de reacción neta fueron calculadas de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

- Velocidad de reacción neta:

$$r_i \left[\frac{\text{mol}}{\text{mol In}_2\text{O}_3 \cdot \text{s}} \right] = \frac{P_i [\text{kPa}] \cdot Q \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{s}} \right]}{8314 \left[\frac{\text{kPa} \cdot \text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] \cdot 298 [\text{K}] \cdot \text{mol In}_2\text{O}_3} \quad (7)$$

- Conversión:

$$X_{\text{CO}_2} [\%] = \frac{F_{\text{CO}_2, \text{entrada}} \left[\frac{\text{mol}}{\text{min}} \right] - F_{\text{CO}_2, \text{salida}} \left[\frac{\text{mol}}{\text{min}} \right]}{F_{\text{CO}_2, \text{entrada}} \left[\frac{\text{mol}}{\text{min}} \right]} \cdot 100\% \quad (8)$$

Donde $F_{\text{CO}_2, \text{salida}}$ proviene de la medición del cromatógrafo de gases, mientras que $F_{\text{CO}_2, \text{entrada}}$ se calcula como:

$$F_{\text{CO}_2, \text{entrada}} = F_{\text{CH}_3\text{OH}} + F_{\text{CO}} + F_{\text{CH}_4} + F_{\text{CO}_2} + 2 \cdot (F_{\text{C}_2\text{H}_4} + F_{\text{C}_2\text{H}_6}) + 3 \cdot (F_{\text{C}_3\text{H}_6} + F_{\text{C}_3\text{H}_8}) \quad (9)$$

- Selectividad de los productos:

- Metano

$$S_{\text{CH}_4} [\%] = \frac{r_{\text{CH}_4} \left[\frac{\text{mol}}{\text{mol In}_2\text{O}_3 \cdot \text{s}} \right]}{\sum r_i - r_{\text{CO}} \left[\frac{\text{mol}}{\text{mol In}_2\text{O}_3 \cdot \text{s}} \right]} \cdot 100\% \quad (10)$$

- Metanol

$$S_{CH_3OH} [\%] = \frac{r_{CH_3OH} \left[\frac{mol}{mol\ In_2O_3 \cdot s} \right]}{\sum r_i - r_{CO} \left[\frac{mol}{mol\ In_2O_3 \cdot s} \right]} \cdot 100\% \quad (11)$$

- Olefinas ligeras

$$S_{C_nH_{2n}} [\%] = \frac{\sum r_{C_nH_{2n}} \left[\frac{mol}{mol\ In_2O_3 \cdot s} \right]}{\sum r_i - r_{CO} \left[\frac{mol}{mol\ In_2O_3 \cdot s} \right]} \cdot 100\% \quad (12)$$

- Parafinas

$$S_{C_nH_{2n+2}} [\%] = \frac{\sum r_{C_nH_{2n+2}} \left[\frac{mol}{mol\ In_2O_3 \cdot s} \right]}{\sum r_i - r_{CO} \left[\frac{mol}{mol\ In_2O_3 \cdot s} \right]} \cdot 100\% \quad (13)$$

Donde i: todos los productos (CO, CH₄, CH₃OH, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈) y n: (2, 3) para olefinas ligeras. Se reportan las selectividades de los productos principales, sin considerar el CO.

Las energías de activación fueron obtenidas a partir de los gráficos tipo Arrhenius, en base a la pendiente de líneas en régimen cinético, es decir, bajo condiciones donde no existen limitaciones de transporte, equilibrios termodinámicos ni interferencia de reacciones secundarias.

Con el fin de evaluar el efecto de los productos en el desempeño catalítico, así como para discriminar productos primarios de secundarios, se estudió el efecto del tiempo de residencia sobre las velocidades de formación en cada uno de los materiales. Las conversiones se mantuvieron bajas (<15%), con el fin de minimizar los efectos causados por el consumo de reactivos sobre la velocidad neta de reacción durante las mediciones.

4. Resultados y discusión

4.1. Caracterización del catalizador

4.1.1. Difracción de Rayos X (XRD)

La Figura 3a representa los espectros de difracción de rayos X (XRD) para las zeolita SAPO-34 antes y después del tratamiento térmico. Se aprecia una pérdida de cristalinidad y un ligero desplazamiento en la posición angular 2θ de los picos correspondientes a los planos (2 1 1), (2 2 0) y (4 0 1), que se observa más de cerca en la Figura 13 en los Anexos. Esto se pudo generar por una deformación uniforme de la matriz de la zeolita, asociada a un reordenamiento interno de la red cristalina producto del tratamiento térmico [13].

La Figura 3b muestra los difractogramas de los catalizadores bifuncionales InZr/SP-IWI e In/SP-IWI, ambos con una carga de 4,3 %wt de In_2O_3 . Se observa que tras la impregnación ambos catalizadores conservan los picos característicos de la estructura CHA (forma ★), sin desplazamiento en la posición angular 2θ , aunque con una disminución en la intensidad de las señales, lo que indica una pérdida parcial de cristalinidad, atribuido al proceso de impregnación de las fases de In y Zr.

Por otra parte, no se detectan señales atribuibles a fases cristalinas de In_2O_3 cúbico ni de ZrO_2 monoclinico, que serían las formas esperadas para las condiciones de síntesis. Esta ausencia puede explicarse por diferentes fenómenos, uno es la formación de cristales altamente dispersos con tamaño por debajo del límite de detección del XRD ($<3\text{--}5\text{ nm}$) o bien por la baja carga de óxidos, que pudiese ser insuficiente para generar picos detectables. Ha sido reportado en la literatura para catalizadores con óxidos metálicos dispersos sobre SAPO-34, que una alta dispersión de los metales activos sobre el soporte puede atenuar la intensidad de los picos de la zeolita, sin generar señales detectables de los óxidos, debido a un efecto de cobertura superficial e interferencia con la difracción del soporte [14]. Otro estudio indica que la disminución en la intensidad relativa entre los picos de difracción en estructuras tipo CHA impregnadas con In_2O_3 se puede interpretar como la introducción de cationes de indio extra-estructurales cuando estos se intercambian con los sitios ácidos de Brønsted [15].

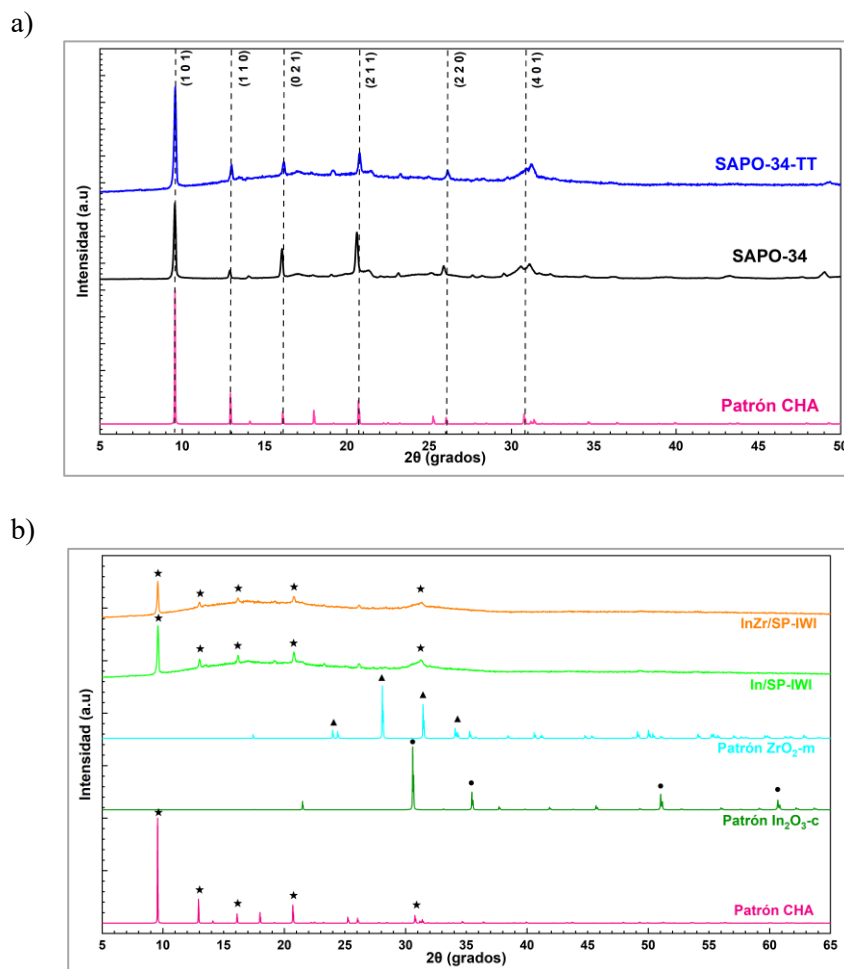


Figura 3. a) XRD de zeolitas SAPO-34 y SAPO-34-TT y b) XRD de catalizadores bifuncionales. Se incluyen los patrones de ZrO_2 -m, In_2O_3 -c y estructura CHA.

Aunque los difractogramas XRD no permitieron identificar señales cristalinas atribuibles a óxidos de indio o zirconio, el análisis complementario mediante FESEM acoplado a EDS (Figura 14 de los Anexos) permitió confirmar la presencia y distribución superficial de estos metales en la SAPO-34. Los espectros EDS (Figuras 14c y 14d) revelaron señales claras de In y Zr, y los mapas elementales (Figuras 14e y 14f) confirmaron que ambos metales se encuentran distribuidos sobre las partículas del soporte, lo que es consistente con la formación de fases oxídicas finamente dispersas, aunque amorfas o altamente dispersas [16].

4.1.2. Análisis termogravimétrico (TGA)

La Figura 4 muestra el análisis termogravimétrico (TGA) de la zeolita SAPO-34 antes y después de ser tratada térmicamente ($550^{\circ}C$, 4h, $2^{\circ}C/min$), donde además de presentarse las curvas de pérdida de masa por minuto (DTG) para ambas zeolitas, se muestra la señal acoplada $m/z = 18$, característica

de la espectroscopia del agua según el NIST. Se observa una pérdida de masa antes de los 100°C, tanto antes como después del tratamiento, esto es asociada a la pérdida de humedad de la zeolita. Por otra parte, antes del tratamiento, la SAPO-34 muestra una pérdida de masa considerable cerca de los 400°C; en base a la literatura, esta pérdida de masa no se le puede atribuir a moléculas de agua libre en los poros, lo cual se ha observado solamente hasta 200°C [17]. Tampoco deberían ser compuestos orgánicos residuales de síntesis, pues esta zeolita se vende comercialmente calcinada (según especificaciones del vendedor). Estudios térmicos de otras zeolitas sugieren que esta pérdida de masa se puede deber a la deshidroxilación, donde se eliminan grupos –OH estructurales fuertemente ligados. Este fenómeno puede originarse por la interacción de moléculas de agua con cationes intercambiables como H⁺, donde la polarización de la molécula promueve su disociación en OH⁻ y H⁺. A medida que la temperatura aumenta, estos grupos –OH pueden combinarse y liberarse como H₂O, dejando puentes Si–O–Al desprotonados, reduciendo la acidez Brønsted [17]. El segundo pico de la señal m/z = 18 confirma la presencia de agua a esas temperaturas, como se observa en la Figura 4.

Esta pérdida de agua estructural explica la deformación uniforme de la matriz de la SAPO-34, observada en el análisis XRD como un corrimiento leve en los planos cristalinos, lo cual es consistente con una modificación local del marco cristalino sin pérdida de cristalinidad general. La eliminación de grupos –OH altera ligeramente las distancias de enlace y la geometría del marco, provocando un reajuste estructural que se manifiesta en los difractogramas como desplazamientos en los picos sin que desaparezcan las señales características de la fase CHA [17].

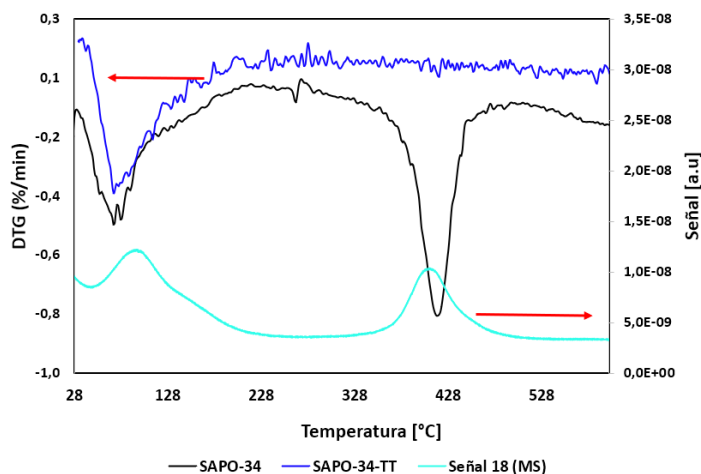


Figura 4. Análisis TGA acoplado a MS. Se muestran las curvas de pérdida de masa por minuto (DTG) con respecto a la temperatura para las zeolitas SAPO-34 y SAPO-34-TT, además de la señal m/z = 18.

4.1.3. Desorción a temperatura programada de amoníaco (NH₃-TPD)

La Figura 5 muestra los resultados del NH₃-TPD para la SAPO-34-TT y los catalizadores

bifuncionales InZr/SP-IWI e In/SP-IWI. El principal objetivo de esta medición es cuantificar la cantidad total de sitios ácidos, e intentar clasificar estos sitios en ácidos fuertes o débiles. Un pico a una temperatura menor de 300°C se atribuye a los sitios ácidos débiles o Lewis, originados por grupos superficiales POH, SiOH o AlOH, y uno mayor a 300°C se debe a los sitios ácidos de fuerza moderada o Brønsted en forma de grupos hidroxilo puenteado entre un átomo de Si y uno de Al en la red (Si-OH-Al) [18].

Mediante un análisis en paralelo de la señal del detector de conductividad térmica (TCD) y del espectrómetro de masas, se pudo distinguir la contribución relativa de agua y amoníaco a la señal $m/z = 16$. Esto se logró al observar en la data de NIST que dicha señal es más intensa en el espectro MS del amoníaco (~80%) que en el del agua (~1%). Con base en este análisis, se determinó que la acidez predominante en los catalizadores evaluados es del tipo Brønsted, mientras que la acidez de tipo Lewis no pudo cuantificarse por este método, debido a la fuerte interferencia de la señal de agua en los sistemas InZr/SP-IWI e In/SP-IWI. Para realizar la cuantificación basada en la calibración del TCD, se aplicó un proceso de deconvolución de la señal del TCD basada en la posición de las señales del MS, cuyos resultados se presentan en las Figuras 5b y 5c.

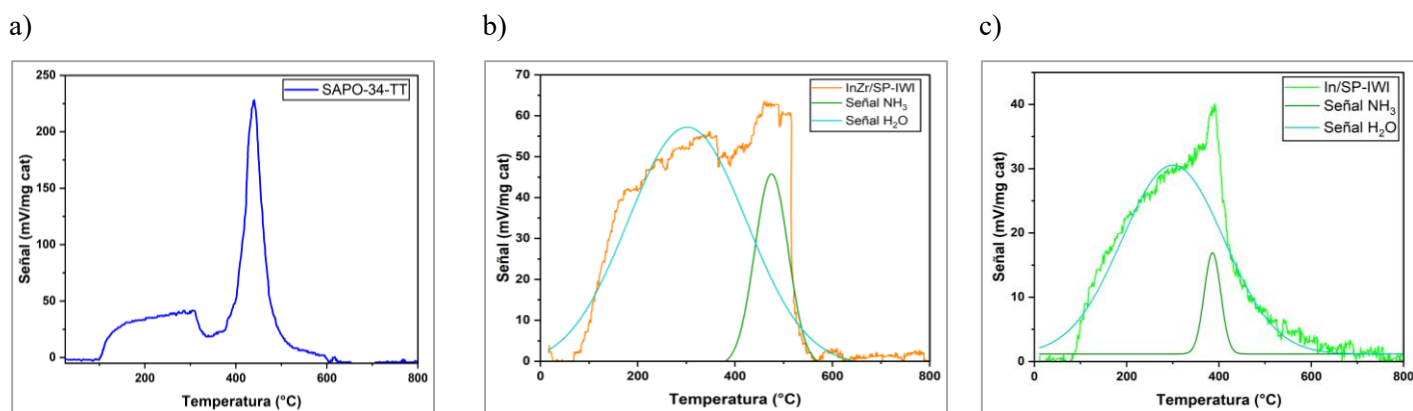


Figura 5. Curvas NH₃-TPD en función de la temperatura, para a) la zeolita SAPO-34-TT, y los catalizadores b) InZr/SP-IWI y c) In/SP-IWI.

La Tabla 2 resume los resultados de la caracterización ácido-base de los distintos materiales. La zeolita SAPO-34-TT exhibe una mayor acidez total, con un valor de 4,2 $\mu\text{mol NH}_3/\text{mg}$, cifra relativamente elevada en comparación con lo reportado en la literatura para sitios Brønsted, que suele estar en el rango de 1,3 a 1,9 $\mu\text{mol NH}_3/\text{mg}$ en materiales con razones Si/Al cercanas a 0,2 [18]. Este resultado podría atribuirse a residuos de nitrato de amonio retenidos en los poros de la zeolita, los cuales no habrían sido completamente eliminados durante el proceso de lavado, generando interferencias en la intensidad de la señal.

Posterior al proceso de impregnación, la acidez total de la zeolita SAPO-34 se redujo en un 68% y 95%, para los catalizadores InZr/SP-IWI e In/SP-IWI, respectivamente. Esta disminución se atribuye principalmente a un proceso de intercambio iónico entre los cationes In^{3+} y los protones asociados a los sitios ácidos tipo Brønsted (BAS), en el cual los iones In^{3+} reemplazan los H^+ de los grupos Si-OH-Al , neutralizando así dichos centros activos [10]. Sin embargo, cuando la impregnación se realiza secuencialmente, depositando primero ZrO_2 y posteriormente In_2O_3 (como en el caso de InZr/SP-IWI), la pérdida de acidez es considerablemente menor. Esta diferencia puede explicarse por el papel del ZrO_2 como fase espaciadora o barrera física, que limita el contacto directo entre los cationes de indio y los sitios Brønsted de la zeolita. La presencia de esta capa intermedia podría restringir el intercambio iónico directo entre In^{3+} y los protones ácidos, conservando parcialmente la funcionalidad del soporte.

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores.

Catalizador	$S_A^{(1)}$ [$\mu\text{mol NH}_3/\text{mg}$]	Acidez relativa (%)	$C_{A,\text{surf}}^{(1)}$ [$\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$]	$ABET^{(2)}$ [m^2/g]
SAPO-34-TT	4,20	100	0,780	538
InZr/SP-IWI	1,33	32	0,318	420
In/SP-IWI	0,21	5	0,061	344

(1) Los sitios ácidos fuertes fueron determinados mediante el análisis NH_3 -TPD.

(2) El área superficial fue determinada usando el método BET a 77 K.

4.1.4. Reducción a temperatura programada (H_2 -TPR)

La Figura 6 presenta los perfiles de reducción H_2 -TPR correspondientes al catalizador para metanol $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (In/Zr), utilizado como componente redox en la formulación del lecho catalítico InZr/SP-MF, así como a los catalizadores bifuncionales InZr/SP-IWI e In/SP-IWI. En el perfil H_2 -TPR del catalizador In/Zr se observan dos eventos de reducción en el rango de 100–500 °C, lo que indica la presencia de especies de In_2O_3 con diferente interacción con el soporte de ZrO_2 . En cambio, los catalizadores bifuncionales InZr/SP-IWI e In/SP-IWI presentan un único pico de reducción, centrado en torno a 400 °C. Esta similitud en la temperatura de reducción sugiere que, en ambos caso, el In_2O_3 está presente como especies altamente dispersas, con propiedades estructurales similares.

La aparición de dos señales diferenciadas en el perfil H_2 -TPR del catalizador In/Zr puede atribuirse a una distribución más amplia de tamaños de dominio cristalino de In_2O_3 , especialmente en condiciones de alta carga (~14%wt) [15], donde las partículas más pequeñas y accesibles se reducen con mayor facilidad a baja temperatura, mientras que los agregados más grandes o parcialmente confinados presentan limitaciones de transporte que exigen mayor temperatura o más tiempo para

reducirse. Por el contrario, los catalizadores bifuncionales impregnados sobre SAPO-34 tienen una distribución de tamaños más estrecha, lo que explica el único pico cerca de 400°C.

Al calcular el consumo de H_2 por mol de In_2O_3 se obtiene un valor de 2,8 para el catalizador In/Zr, 2,45 para el catalizador bifuncional InZr/SP-IWI y de 2,7 para el catalizador In/SP-IWI, lo que representa y podría indicar que durante la síntesis se logró una carga ligeramente inferior a la nominal y que, en todos los casos, el óxido de indio se reduce completamente a indio metálico (In^0) a 800°C, alcanzando un valor cercano a su estequiometría de reducción ($In_2O_3 + 3H_2 \leftrightarrow 2In^0 + 3H_2O$).

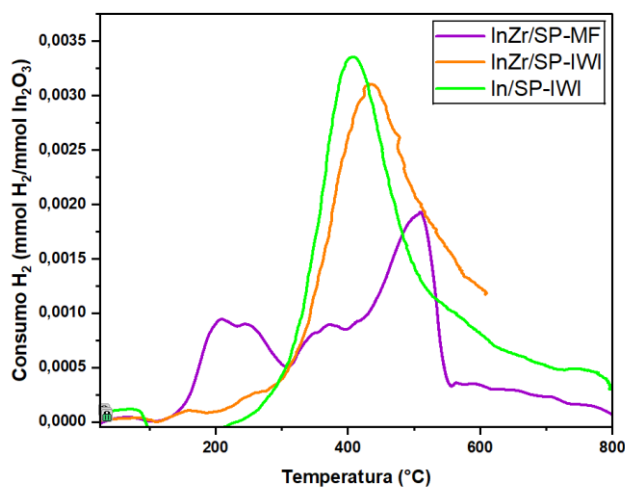
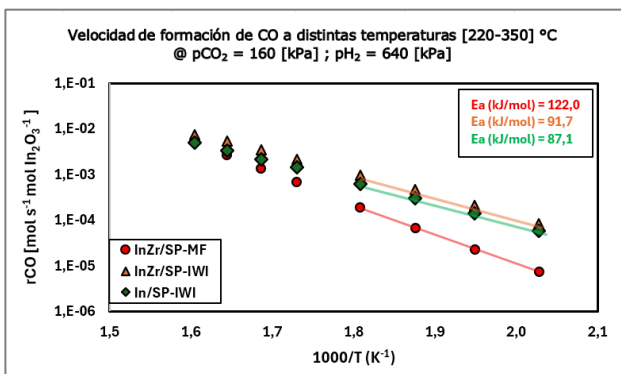


Figura 6. Curvas H_2 -TPR de los catalizadores InZr/SP-IWI, In/SP-IWI e In/Zr, en función de la temperatura.

4.2. Mediciones Cinéticas

4.2.1. Actividad catalítica

a)



b)

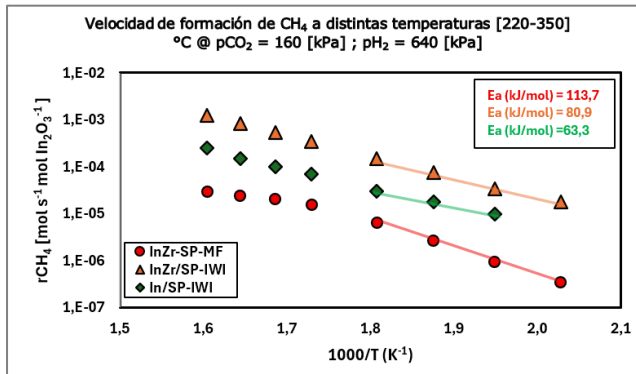


Figura 7. Energía de activación para el lecho catalítico InZr/SP-MF (●) y los catalizadores InZr/SP-IWI (▲) e In/SP-IWI (◆). Figura a) monóxido de carbono y b) metano.

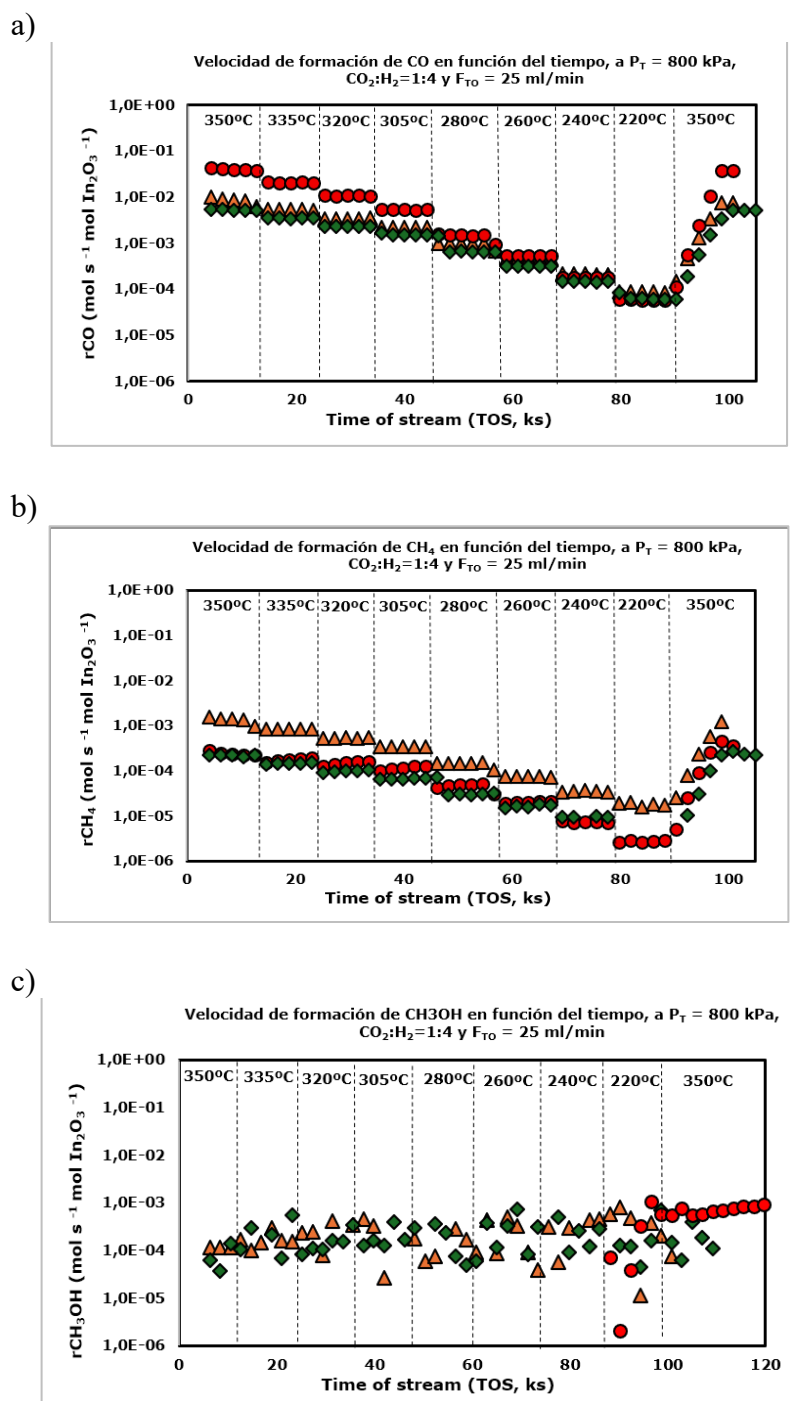


Figura 8. Velocidad de formación de a) etileno (C_2H_4) por mol de In_2O_3 , b) etileno (C_2H_4) por mol de H^+ , c) propileno (C_3H_6) por mol de In_2O_3 y d) propileno (C_3H_6) por mol de H^+ en función del tiempo en condiciones de reacción (time on stream, TOS) sobre el lecho catalítico InZr/SP-MF (●) y los catalizadores InZr/SP-IWI (▲) e In/SP-IWI (◆).

Las Figuras 8a y 8b muestran las velocidades de formación de CO y CH_4 , respectivamente, en función del tiempo en condiciones de reacción. El incremento de la temperatura favorece la formación de ambos compuestos, en concordancia con lo predicho por el modelo de Arrhenius. Aunque los

valores de energía de activación aparente (Figura 7a y 7b) indican que los catalizadores bifuncionales promueven en mayor medida la formación de CO y CH₄ en comparación con el lecho catalítico formulado por mezcla física, esta diferencia no se refleja con la misma claridad en las curvas de TOS (time on stream). Esta discrepancia podría atribuirse a diferencias en el número o la accesibilidad de los sitios activos, o bien a efectos limitantes asociados al transporte de masa [19].

Por otra parte, la Figura 8c muestra la tasa de formación del metanol (CH₃OH), que no logró llegar a estado estacionario a ninguna condición de temperatura, lo cual ha sido reportado previamente en catalizadores bifuncionales de tipo *tándem* [19]. En sistemas como este, donde la cercanía es íntima, el metanol se genera en los sitios redox y puede ser consumido de forma inmediata por los sitios ácidos cercanos, sin alcanzar una concentración suficiente para ser detectado de manera estable en la corriente de salida. Este fenómeno, conocido como “*catch & use*”, ocurre dentro de los poros locales de la zeolita, donde el metanol no logra acumularse ni difundirse eficazmente hacia el exterior del material antes de reaccionar.

Además del efecto asociado a la proximidad espacial entre las fases activa y ácida, el comportamiento del sistema también puede explicarse desde una perspectiva termodinámica, lo cual ayuda a entender la dificultad para detectar metanol como intermediario. A temperaturas superiores a 300 °C, la ruta de formación de metanol compite desfavorablemente con la reacción RWGS, favoreciendo así la formación de CO como producto principal. Por otro lado, en sistemas impregnados, donde ocurre un intercambio iónico entre cationes In^{δ+} y los protones de los sitios ácidos Brønsted (BAS), se ha observado una mayor conversión de metanol a metano a través de la reacción de hidrogenación (HDO) [10]. Esta transformación es exotérmica y ocurre preferentemente a temperaturas bajas o moderadas, cercanas a los 300 °C [20]. Este comportamiento se atribuye a la generación de especies In^{δ+} extraestructurales, las cuales, en presencia de H₂, actúan como sitios activos que promueven esta vía secundaria de reacción (CH₃OH + H₂ → CH₄ + H₂O).

En consecuencia, la baja detección de metanol en estos sistemas puede atribuirse no solo a su consumo como intermediario en la ruta hacia olefinas, sino también a su transformación competitiva hacia metano en sitios modificados por intercambio iónico, especialmente bajo condiciones reductoras. En el caso del CO, a diferencia del metano, no se ha reportado un efecto directo de los sitios In^{δ+} sobre su formación mediante la reacción RWGS. Sin embargo, la leve disminución en la *Ea* observada para los catalizadores impregnados podría deberse a una sinergia entre los sitios redox

y ácidos, facilitada por su cercanía espacial, que promueve una activación más eficiente del CO₂.

Por último, se observa que tanto el lecho catalítico como los catalizadores bifuncionales son estables para todos los productos analizados (CO, CH₄), sin evidenciar una desactivación significativa en el rango de temperatura evaluado. Esto se confirma al comparar las velocidades de formación al inicio y al final del experimento (tras casi 24 horas de operación continua) a 350°C, donde no se detectan variaciones apreciables. En el contexto de la reacción de metanol a olefinas (MTO) sobre SAPO-34, la desactivación está principalmente asociada a la formación de coque, que puede bloquear la estructura porosa o cubrir los sitios ácidos. Sin embargo, a temperatura constante, la acumulación de coque depende fundamentalmente de la cantidad total de metanol alimentado al sistema [21]. Esto explicaría la ausencia de desactivación observada, particularmente en los catalizadores bifuncionales, cuya menor producción de metanol reduce el riesgo de coquificación.

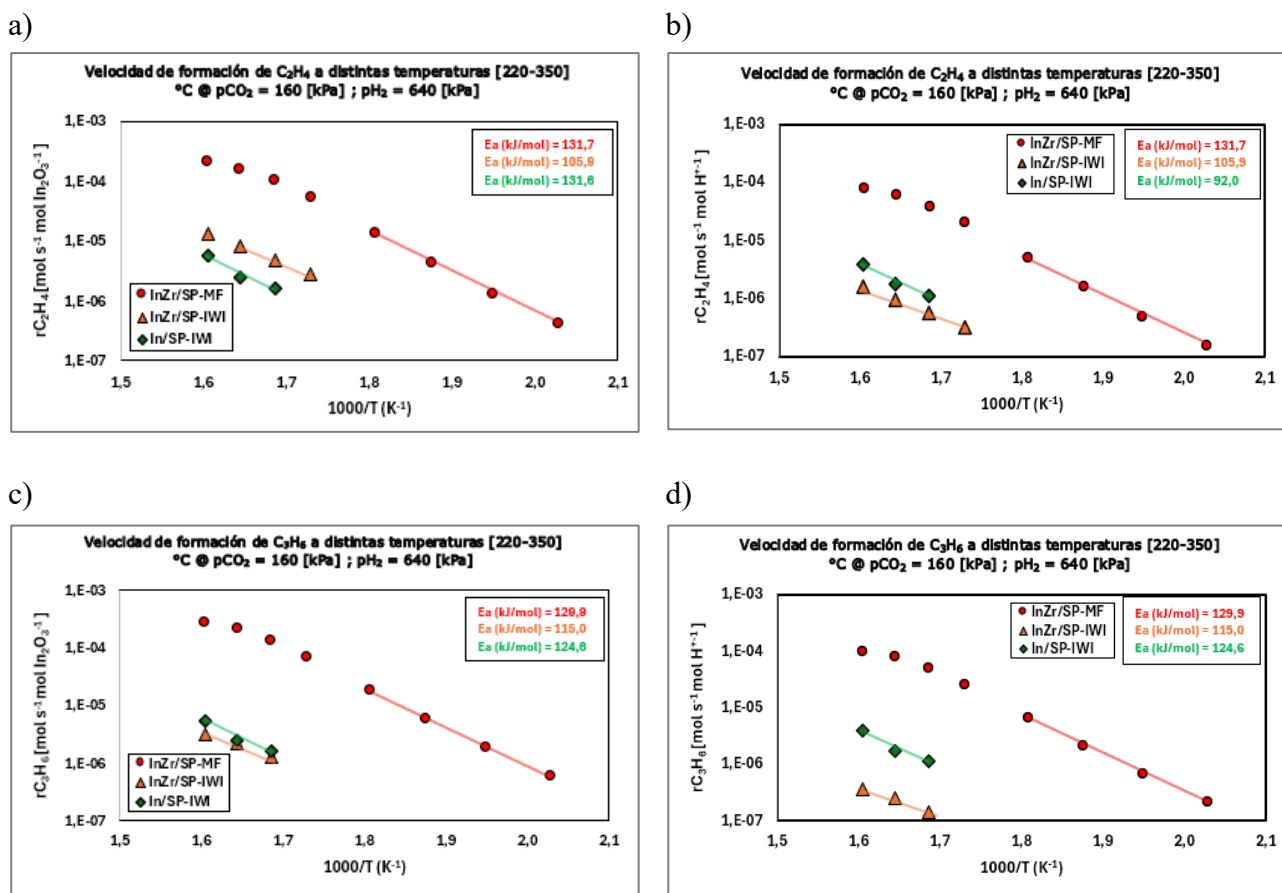


Figura 9. Energía de activación para el lecho catalítico InZr/SP-MF (●) y los catalizadores InZr/SP-IWI (▲) e In/SP-IWI (◆). Figura a) etileno normalizado por mol In₂O₃, b) etileno normalizado por mol de H⁺, c) propileno normalizado por mol In₂O₃ y d) propileno normalizado por mol de H⁺.

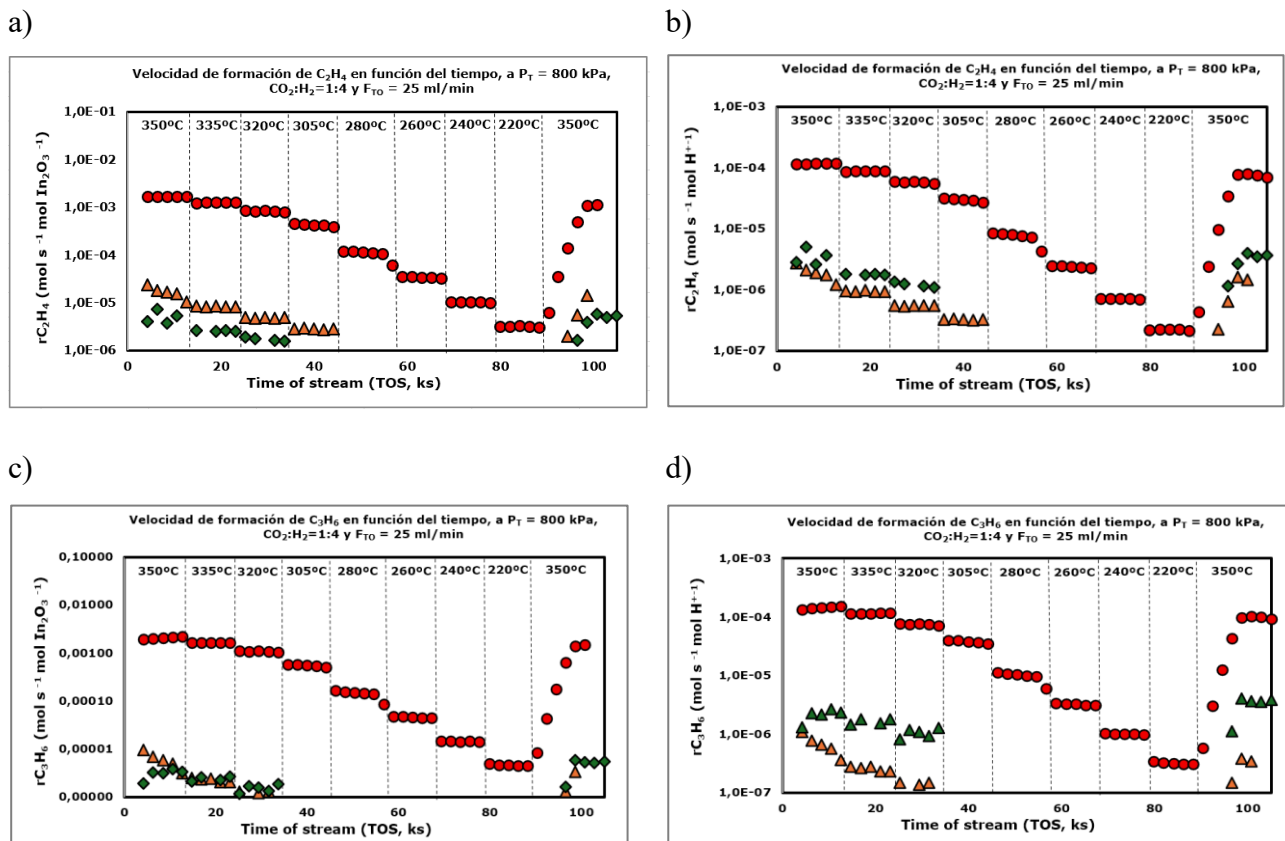


Figura 10. Velocidad de formación de a) etileno (C_2H_4) por mol de In_2O_3 , b) etileno (C_2H_4) por mol de H^+ , c) propileno (C_3H_6) por mol de In_2O_3 y d) propileno (C_3H_6) por mol de H^+ en función del tiempo en condiciones de reacción (time on stream, TOS) sobre el lecho catalítico InZr/SP-MF (●) y los catalizadores InZr/SP-IWI (▲) e In/SP-IWI (◆).

La Figura 10 muestra las tasas de reacción para la formación de productos primarios de la reacción de formación de olefinas ligeras a partir de CO_2 , que son etileno (C_2H_4) (Figuras 10a y 10b) y propileno (C_3H_6) (Figuras 10c y 10d), normalizadas por mol de In_2O_3 y por concentración de sitios ácidos fuertes. En estas figuras se compara el comportamiento catalítico del lecho bifuncional (mezcla física) con los catalizadores bifuncionales sintetizados por IWI.

Las energías de activación obtenidas para la formación de olefinas ligeras son similares entre todos los sistemas (Figura 9), lo que sugiere que la naturaleza de los sitios ácidos responsables de la reacción MTO no varía significativamente.

Por su parte, la diferencia en las velocidades de formación de olefinas no puede explicarse únicamente por la densidad de sitios ácidos, ya que las tasas están normalizadas tanto por la cantidad de In_2O_3 (Figuras 10a y 10c) como por la concentración de protones (H^+) en los sitios Brønsted (Figuras 10b y 10d). Por tanto, la diferencia de uno a dos órdenes de magnitud observada entre los

catalizadores bifuncionales y el lecho de mezcla física se atribuye a la disponibilidad limitada de metanol como intermediario reactivo en los sistemas bifuncionales, es decir, a la menor producción de metanol sobre los catalizadores bifuncionales. Este comportamiento ha sido reportado en catalizadores formados por óxidos metálicos impregnados en zeolitas tipo CHA, donde la selectividad se desplaza hacia la formación de metano debido a la rápida conversión del metanol intermedio [10].

Los resultados correspondientes a parafinas etano y propano se presentan en los Anexos (Figuras 19 y 20, respectivamente). En ambos casos, se observa una producción mayor en el lecho catalítico preparado por mezclado físico en comparación con el catalizador bifuncional InZr/SP-IWI, mientras que para el catalizador In/SP-IWI no se detectaron señales cuantificables de estos compuestos saturados. Este comportamiento puede explicarse, al igual que en el caso de las olefinas ligeras, por la disponibilidad limitada de metanol como intermediario, considerando además que la formación de parafinas se produce a partir de la hidrogenación de olefinas. Adicionalmente, se ha reportado que en reacciones con SAPO-34 la baja formación de parafinas puede atribuirse a una menor densidad de sitios ácidos Brønsted (BAS), lo cual limita la reacción de transferencia de hidrógeno, fundamental para la producción de alcanos [22].

La Tabla 3 resume los valores obtenidos de E_a para los tres sistemas catalíticos y para todos los productos principales, con excepción del metanol, (CH_3OH), cuya señal no alcanzó estado estacionario y, por tanto, no fue posible determinar la E_a de su formación.

Tabla 3. Energías de activación aparentes para la formación de productos, medida sobre todos los catalizadores estudiados a temperaturas entre 350 y 280°C

<i>Catalizador</i>	<i>InZr/SP-MF</i>	<i>InZr/SP-IWI</i>	<i>In/SP-IWI</i>
<i>E_a</i>	<i>(kJ/mol)</i>	<i>(kJ/mol)</i>	<i>(kJ/mol)</i>
CH_3OH	-	-	-
CO	122,0	91,7	87,1
CH_4	113,7	80,9	63,3
C_2H_4	131,7	105,9	131,6
C_3H_6	129,9	115,0	124,6

4.2.1. Efecto del tiempo de residencia.

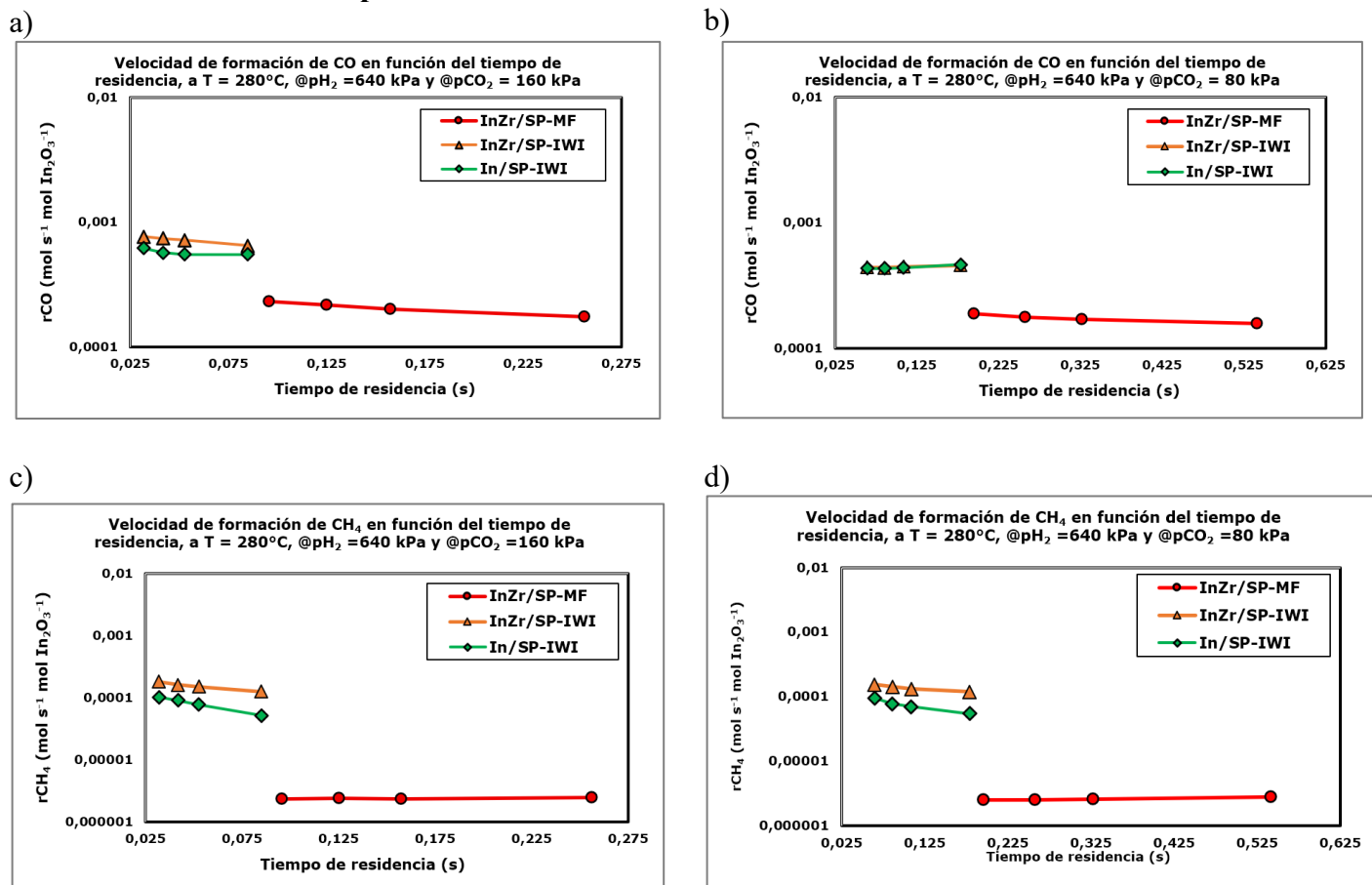


Figura 11. Tiempo de residencia a 280°C, 640 kPa de H₂, para flujos de 25, 40, 50 y 65 ml/min para a) monóxido de carbono (CO) a 160 kPa de CO₂ y b) 80 kPa de CO₂, c) metano (CH₄) a 160 kPa de CO₂ y d) 80 kPa de CO₂ e) metanol (CH₃OH) a 160 kPa de CO₂, para el lecho catalítico InZr/SP-MF (●) y los catalizadores InZr/SP-IWI (▲) e In/SP-IWI (◆).

La Figura 11 muestra el efecto del tiempo de residencia a 280 °C sobre las velocidades de formación de CO y CH₄, utilizando una presión parcial de H₂ de 640 kPa y de CO₂ de 80 y 160 kPa. Sobre los catalizadores bifuncionales obtenidos por IWI, no se detectaron señales de metanol ni de olefinas a ninguna de las velocidades de flujo evaluadas a 280 °C, lo cual concuerda con los resultados cinéticos mostrado en la Figura 8, donde a 280°C el metanol no logró estabilizar.

La producción de CO permanece constante con el tiempo de residencia, lo que sugiere que la reacción RWGS no sufre inhibición por producto y que el CO es un producto primario. En contraste, la ligera disminución en la formación de CH₄ al aumentar el tiempo de residencia podría atribuirse a un fenómeno de inhibición por productos, particularmente por la presencia de H₂O, la cual compite por los sitios activos y disminuye su disponibilidad para la hidrogenación. Esta hipótesis se encuentra respaldada por estudios previos en reacciones de metanación, donde se ha reportado una inhibición

reversible a altas concentraciones de agua en el sistema [23].

4.2.2. Selectividad de los productos

La Figura 12 muestra las selectividades hacia los productos principales de la hidrogenación de CO_2 a olefinas ligeras, sin considerar el CO , ya que se asume que este producto puede ser separado posteriormente [24], por lo que el interés se centra en la selectividad hacia compuestos finales como metano, metanol, parafinas u olefinas.

Los resultados corresponden a un rango de temperaturas entre 220 y 350 °C, evaluado para el lecho catalítico InZr/SP-MF y los catalizadores bifuncionales InZr/SP-IWI e In/SP-IWI. En cada caso, se indica además la conversión de CO_2 correspondiente a la temperatura evaluada en cada material. Se evidencia que los catalizadores bifuncionales preparados por IWI presentan una alta selectividad hacia metano (sobre el 90%), lo cual respalda la discusión proveniente del análisis cinético, que sugiere que la naturaleza del sitio redox obtenido por impregnación del indio en la zeolita, es diferente al presente en el catalizador de InZr; al parecer, en el caso de la impregnación, se favorece considerablemente la formación de metano en vez de metanol. Esta baja selectividad a metanol limita, a su vez, la producción de olefinas ligeras y parafinas, al tratarse de un intermediario clave en ambas rutas de reacción. Por otra parte, el catalizador In/SP-IWI no presenta selectividad hacia parafinas a diferencia de los otros materiales, esto debido a la baja densidad de sitios ácidos del material que suprime la reacción de transferencia de hidrógeno [22].

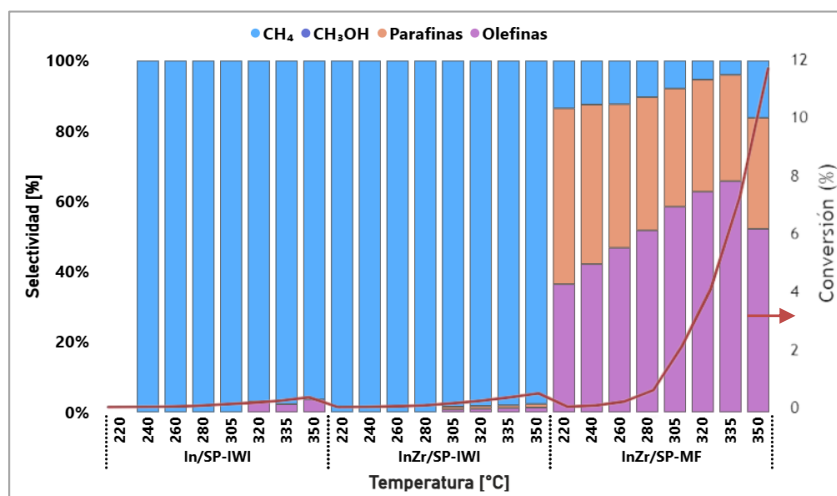


Figura 12. Selectividad y conversión hacia los productos en la reacción de hidrogenación de CO_2 a hidrocarburos a 640 kPa H_2 , 160 kPa de CO_2 y un flujo total de 25 ml/min, para el lecho catalítico InZr/SP-MF y los catalizadores InZr/SP-IWI e In/SP-IWI.

5. Conclusiones

Se sintetizaron catalizadores bifuncionales $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SAPO-34}$ e $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2/\text{SAPO-34}$ mediante impregnación húmeda incipiente, obteniéndose materiales con buena dispersión de las fases activas y estabilidad térmica. La incorporación secuencial de ZrO_2 sobre zeolita SAPO-34, seguida de la impregnación de In_2O_3 permitió una menor pérdida de acidez Brønsted, actuando el ZrO_2 como una barrera estructural que limita el intercambio iónico entre los cationes de indio y los sitios ácidos del soporte. Los análisis por H_2 -TPR evidenciaron que los catalizadores impregnados presentan una distribución más homogénea de especies redox, mientras que el catalizador In/Zr presenta diferentes dominios de especies redox caracterizados por variaciones en tamaño cristalino y accesibilidad, lo que sugiere una distribución menos homogénea en comparación con los catalizadores bifuncionales impregnados.

Desde el punto de vista catalítico, los catalizadores bifuncionales impregnados mostraron una alta selectividad hacia metano (>90%), con baja formación de metanol y, por consiguiente, de olefinas. Este comportamiento se le atribuyó al consumo inmediato del intermedio metanol (efecto "catch and use") y a su transformación competitiva a CH_4 . En contraste, con el sistema tándem (InZr/SP-MF) se logró una mayor selectividad hacia olefinas ligeras (30 – 60%), debido a una mejor conservación de la acidez y mayor disponibilidad de metanol como intermedio reactivo. Sin embargo, las similares energías de activación observadas, sugiere que la naturaleza de los sitios ácidos donde se transforma en metanol en olefinas no se vio afectada por el procesos de síntesis de los catalizadores bifuncionales.

La distribución espacial de los sitios activos influyó significativamente en la eficiencia del proceso, siendo clave para maximizar la formación de olefinas.

Aunque el contacto íntimo entre fases promovió la transferencia interfacial, también facilitó reacciones secundarias no deseadas. Por tanto, el diseño racional de catalizadores bifuncionales requiere un equilibrio entre la proximidad de fases y la preservación funcional de cada sitio activo para optimizar la conversión de CO_2 a olefinas.

6. Referencias

1. World Meteorological Organization, *Estado de los gases de efecto invernadero en la atmósfera según las observaciones mundiales realizadas en 2020*. 2021, World Meteorological Organization: Ginebra.
2. Saeidi, S., et al., *Recent advances in CO₂ hydrogenation to value-added products — Current challenges and future directions*. Progress in Energy and Combustion Science, 2021. **85**.
3. Álvarez, A., et al., *Challenges in the Greener Production of Formates/Formic Acid, Methanol, and DME by Heterogeneously Catalyzed CO₂ Hydrogenation Processes*. Chemical Reviews, 2017. **117**(14): p. 9804-9838.
4. Gholami, Z., et al., *A Review on the Production of Light Olefins Using Steam Cracking of Hydrocarbons*. Energies, 2021. **14**(23).
5. Pawelec, B., et al., *Catalysts for the Conversion of CO₂ to Low Molecular Weight Olefins—A Review*. Materials, 2021. **14**(22): p. 6952.
6. Ye, R.-P., et al., *CO₂ hydrogenation to high-value products via heterogeneous catalysis*. Nature Communications, 2019. **10**(1).
7. Song, W., Y. Wei, and Z. Liu, *Chemistry of the Methanol to Olefin Conversion, in Zeolites in Sustainable Chemistry*. 2016. p. 299-346.
8. Mahnaz, F., et al., *Influence of acid strength on olefin selectivity of chabazite (CHA) framework zeolite/zeotype during tandem CO₂ hydrogenation*. Journal of Catalysis, 2024. **434**: p. 115518.
9. Ma, Z. and M.D. Porosoff, *Development of Tandem Catalysts for CO₂ Hydrogenation to Olefins*. ACS Catalysis, 2019. **9**(3): p. 2639-2656.
10. Mahnaz, F., et al., *Ion-Exchange of Zeolitic Brønsted Acid Sites with Metal Cations Influences the Hydrocarbon Pools (HCP) during Tandem CO₂ Hydrogenation*. Journal of Catalysis, 2024.
11. Joao, K., *Thermo-Gravimetric Analysis in the Investigation of Catalysts: Insights and Innovations*. Journal of Chromatography & Separation Techniques, 2024. **15**(6).
12. Bates, S.A., et al., *Methods for NH₃ titration of Brønsted acid sites in Cu-zeolites that catalyze the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃*. Journal of Catalysis, 2014. **312**: p. 26-36.
13. Wachs, I.E. and M.A. Bañares, *Springer Handbook of Advanced Catalyst Characterization*, ed. I.E. Wachs and M.A. Bañares. 2023: Springer Handbooks.
14. Zhang, G. and W. Xie, *Hierarchical porous SAPO-34 decorated with Mo and W oxides for concurrent transesterification-esterifications for efficient biodiesel production from acidic soybean oil*. Renewable Energy, 2024. **222**: p. 119927.
15. Yuan, Y. and R.F. Lobo, *Propane dehydrogenation over extra-framework In(i) in chabazite zeolites*. Chemical Science, 2022. **13**(10): p. 2954-2964.
16. Niu, P., et al., *Synthesis of Highly Selective and Stable Co-Cr/SAPO-34 Catalyst for the Catalytic Dehydration of Ethanol to Ethylene*. Catalysts, 2020. **10**(7): p. 785.
17. Akbar, S., et al., *Thermal Studies of NaX Zeolite with Different Degrees of Cadmium Exchange*. Journal of The Chemical Society of Pakistan, 2005. **27**(5): p. 457 - 461.
18. Shen, W., et al., *A study of the acidity of SAPO-34 by solid-state NMR spectroscopy*. Microporous and Mesoporous Materials, 2012. **158**: p. 19-25.
19. Porta, A., et al., *One-pot CO₂-to-olefins via methanol over In₂O₃-ZrO₂/SAPO-34 catalysts mixtures with different spatial arrangements*. Applied Catalysis A: General, 2024. **682**: p.

- 119799.
20. Yuniar, G., et al., *Recent Advances in Photocatalytic Oxidation of Methane to Methanol*. Molecules, 2022. **27**(17): p. 5496.
 21. Mohammad Ali Ahmadi, S., S. Askari, and R. Halladj, *A review on kinetic modeling of deactivation of SAPO-34 catalyst during Methanol to Olefins (MTO) process*. Afinidad. Journal of Chemical Engineering Theoretical and Applied Chemistry, 2013. **70**(562).
 22. Peng, Q., et al., *Tuning Hydrocarbon Pool Intermediates by the Acidity of SAPO-34 Catalysts for Improving Methanol-to-Olefins Reaction*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018. **6**(12): p. 16867-16875.
 23. Quindimil, A., et al., *Intrinsic kinetics of CO₂ methanation on low-loaded Ni/Al₂O₃ catalyst: Mechanism, model discrimination and parameter estimation*. Journal of CO₂ Utilization, 2022. **57**: p. 101888.
 24. Zito, P.F., G. Prenesti, and A. Caravella, *H₂ and CO purification by CO₂ removal from syngas coupling membrane module and water-absorption unit: An economic analysis*. International Journal of Hydrogen Energy, 2024. **95**: p. 1274-1283.

7. Anexos

7.1. Caracterizaciones

7.1.1. XRD- Acercamiento zona de desfase

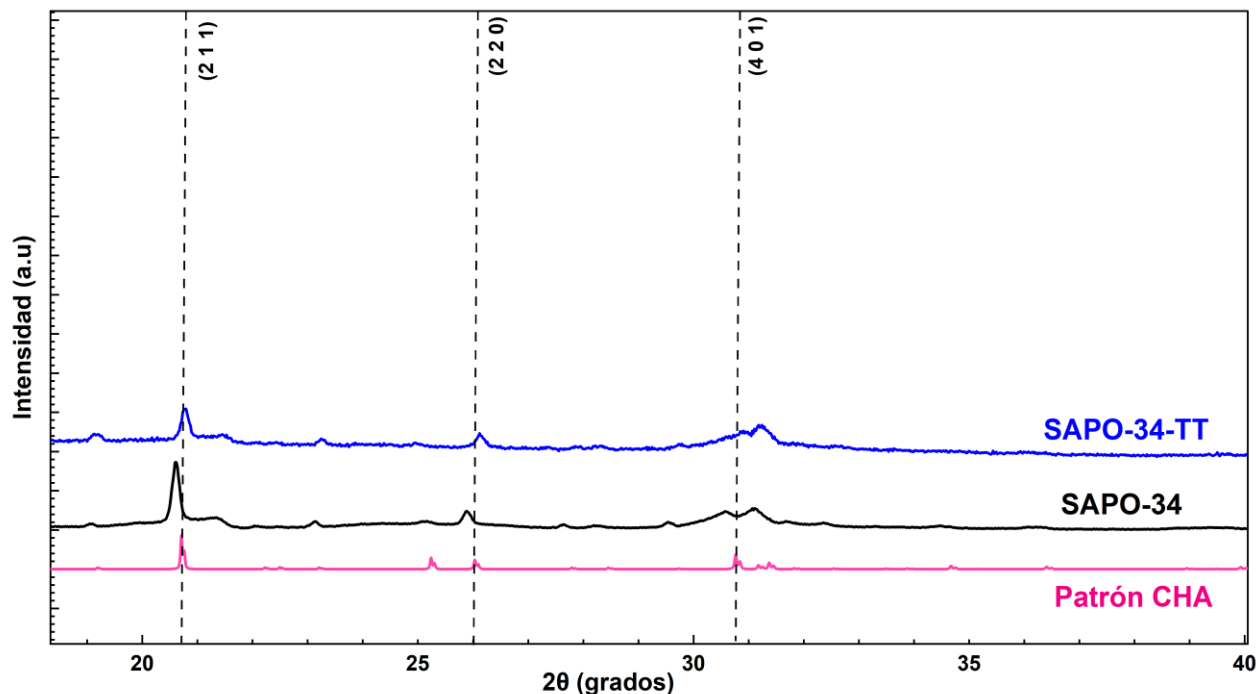


Figura 13. Zona de planos cristalográficos (2 1 1), (2 2 0) y (4 0 1).

7.1.2. XRD - Estimación tamaño de cristal

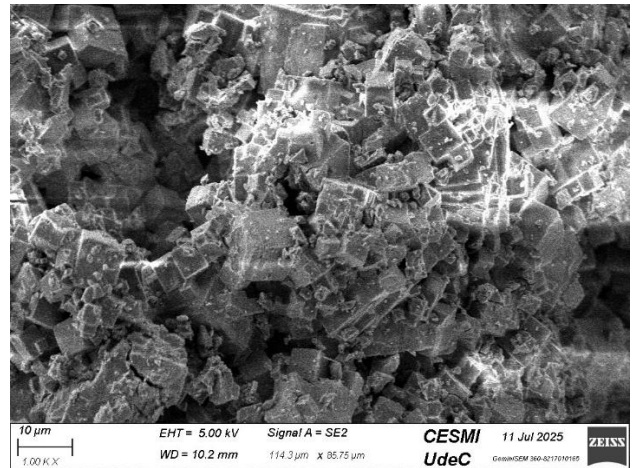
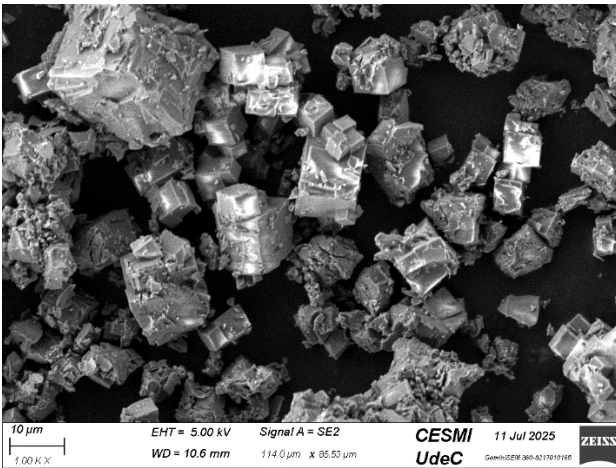
El tamaño de los cristales se determinó utilizando la información entregada por los análisis de XRD y la Ecuación 1. Se presenta un ejemplo de cálculo, para el catalizador InZr/SP-IWI. Hay que aclarar que se estima el tamaño resultante de la estructura SAPO-34-TT, para ver el efecto de la impregnación en su tamaño. Los parámetros necesarios se obtuvieron graficando el patrón XRD en el software *Origin 2025*, escogiendo el pico ubicado en el ángulo $2\theta = 9,57^\circ$ o $0,167 \text{ rad}$, que corresponde al plano (1 0 1), con un ancho a la mitad de la altura de $\beta = 0,132^\circ$ o $0,023 \text{ rad}$. Reemplazando todos los datos en la Ecuación 5 se tiene

$$L = \frac{0,94 \cdot 0,1542 \text{ [nm]}}{0,023 \text{ rad} \cdot \cos\left(\frac{0,167}{2}\right)} = 62,97 \text{ nm}$$

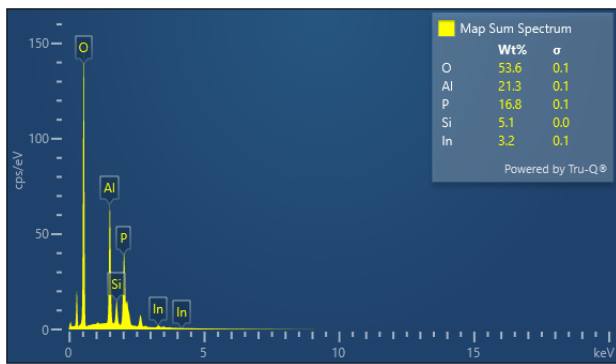
7.1.3. Imágenes FESEM – EDS

a)

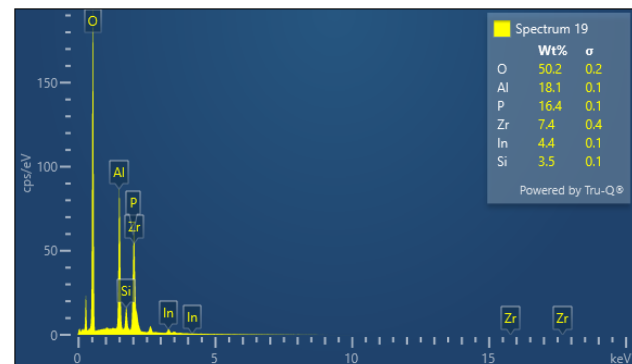
b)



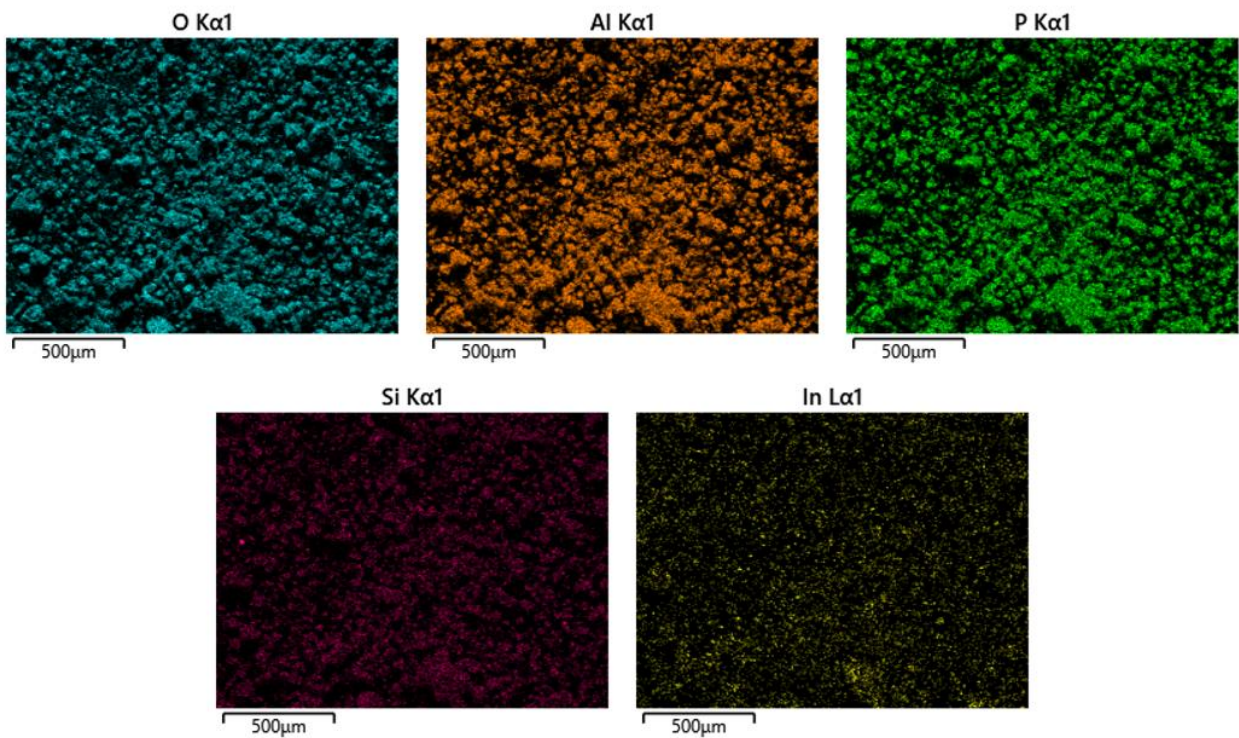
c)



d)



e)



f)

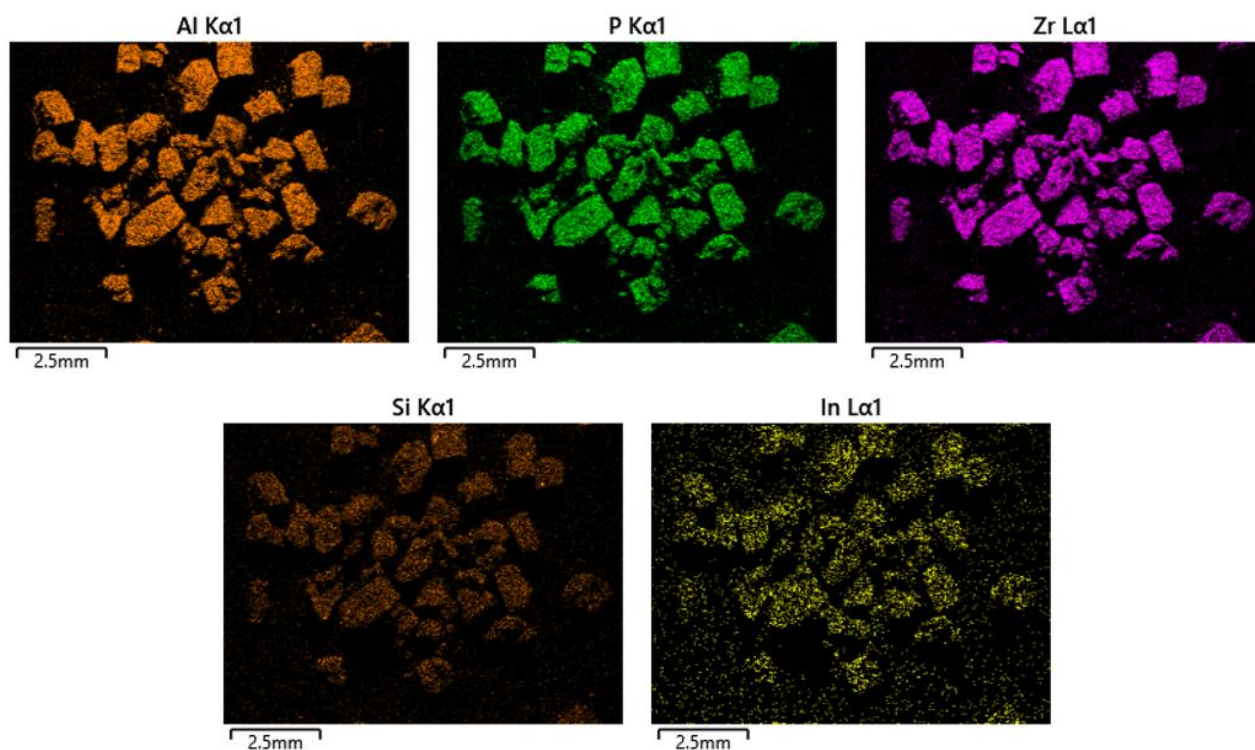
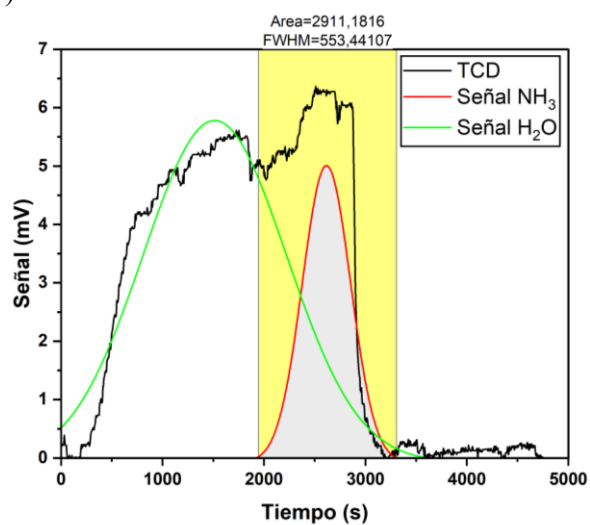


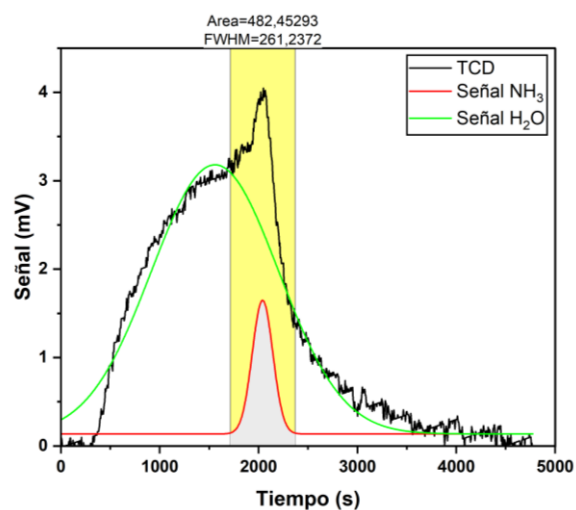
Figura 14. a) Micrografía FESEM de In/SP-IWI, b) Espectro EDS de In/SP-IWI, c) Micrografía FESEM de InZr/SP-IWI, d) Espectro EDS de InZr/SP-IWI, e) Mapa distribución elemental de In/SP-IWI y f) Mapa distribución elemental de InZr/SP-IWI.

7.1.4. Integración curvas NH₃-TPD

a)



b)



c)

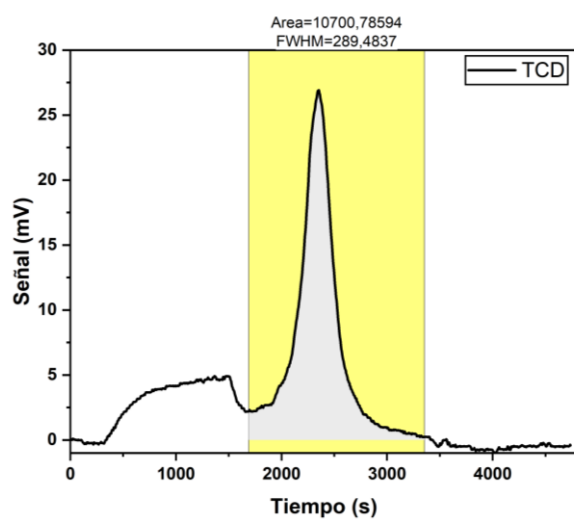


Figura 15. Integración del pick de amoníaco para las curvas de análisis NH_3 -TPD, para los catalizadores a) In/SP-IWI, b) InZr/SP-IWI y c) la zeolita SAPO-34-TT, en función del tiempo.

7.1.5. Cálculo de consumo de H_2 em H_2 -TPR

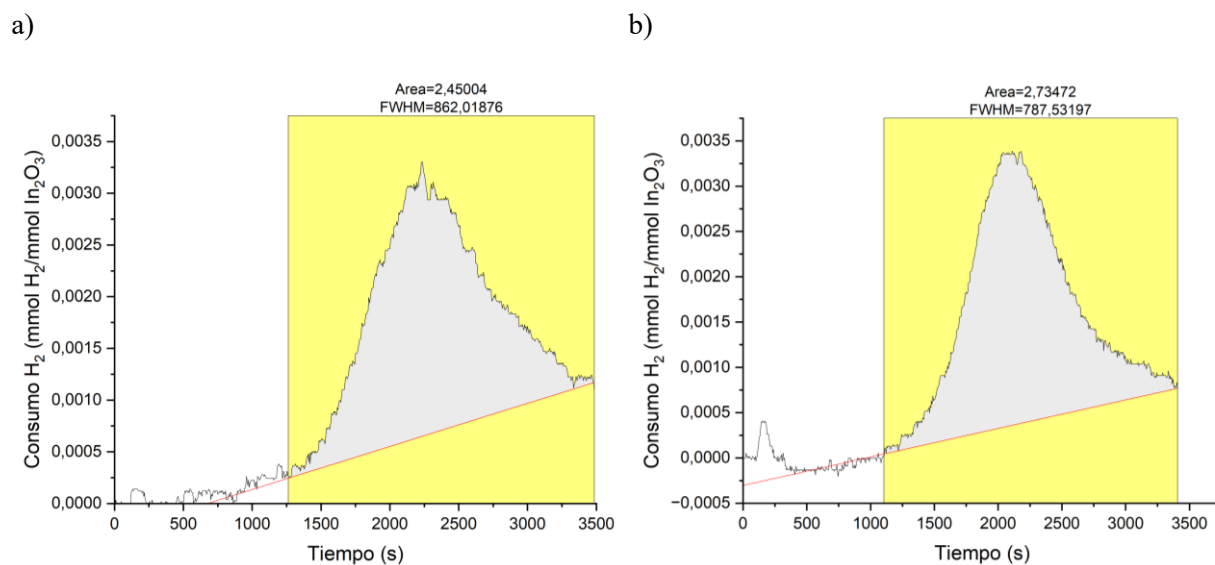
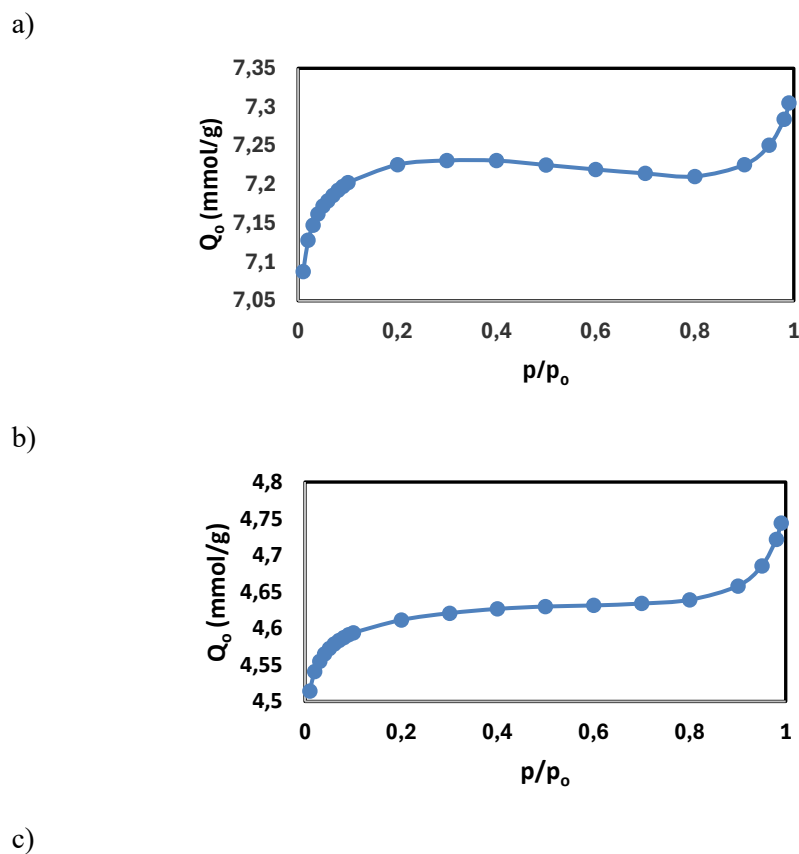


Figura 16. Consumo de H_2 para a) Catalizador $InZr/SP-IWI$ y b) Catalizador $In/SP-IWI$

7.1.6. Curvas Área BET



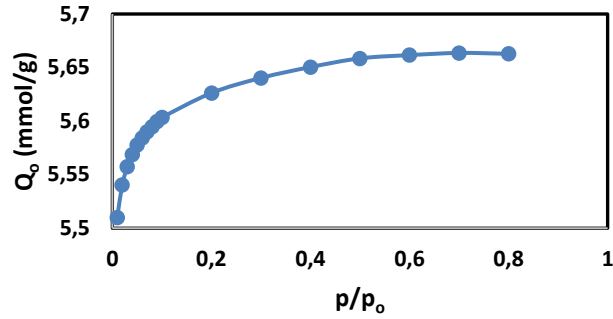


Figura 17. Curvas de adsorción BET de N_2 a 77K, para los catalizadores a) SAPO-34-TT, b) In/SP-IWI y c) InZr/SP-IWI.

7.2. Trabajo experimental

7.2.1. Estimación de cantidades de precursores para síntesis

El cálculo de la cantidad de los precursores utilizados para la impregnación húmeda incipiente se hizo bajo dos conceptos distintos. Para estimar la cantidad de nitrato de oxozirconilo(VI) hexahidratado ($ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), primero se estimó cuanto ZrO_2 se necesitaría para poder cubrir la superficie de la zeolita SAPO-34 con una monocapa, esto en base al área aproximada que ocupa 1 plano de la ZrO_2 y dividiendo el área de la SAPO-34 entre ello. En base a eso, tomando el plano común (0 0 1), se decidió que se buscaría cubrir un 25% de la superficie de la SAPO-34, es decir que se necesitaría impregnar 0,1 g de ZrO_2 , y en base al peso molecular del precursor, se tiene que se debían usar 0,29 g de $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

Tabla 4. Tabla de estimación de masa de ZrO_2 para cubrir la superficie de la SAPO-34, para varios planos.

Plano	Área celda (m^2)	Zr visible/celda	Átomos Zr/ m^2	Densidad superficial teórica (mol/m^2)	moles Zr/ g SAPO-34	m ZrO_2 (g) necesaria para 1 g SAPO-34
001	2,69E-19	1	3,71E+18	6,17E-06	0,00339	0,4179
011	2,79E-19	1,3	4,66E+18	7,74E-06	0,00426	0,5249
111	3,85E-19	1,5	3,90E+18	6,48E-06	0,00356	0,4390
110	2,74E-17	0,9	3,28E+16	5,44E-08	0,00003	0,0037
-111	3,85E-19	1,35	3,51E+18	5,83E-06	0,00321	0,3951

La cantidad necesaria se nitrato de oxozirconilo(VI) hexahidratado y de nitrato de indio ($In(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$) se estimó para poder lograr una carga deseada en el catalizador final. Es decir, se

fijó una carga de 4,3%wt de In_2O_3 en el catalizador, y en base a la Ecuación 9, se despejó la masa de In_2O_3 necesaria para tener dicha carga, y luego se estimó la cantidad del precursor con el peso molecular de este. Para ambos catalizadores se repitió el cálculo. Tomando de ejemplo el catalizador InZr/SP-IWI .

$$\frac{x}{100} = \frac{m_{\text{In}_2\text{O}_3}}{m_{\text{In}_2\text{O}_3} + m_{\text{ZrO}_2} + m_{\text{SAPO-34}}} \quad (9)$$

$$\frac{4,3}{100} = \frac{m_{\text{In}_2\text{O}_3}}{m_{\text{In}_2\text{O}_3} + 0,9796 \text{ g}} \Rightarrow m_{\text{In}_2\text{O}_3} = 0,1232 \text{ g}$$

7.2.2. Diagrama temperatura de reacción y medición de velocidad espacial

La Figura 11 representa el esquema de temperatura y tiempo utilizado con todos los catalizadores. Estas mediciones se realizaron con un flujo de alimentación de $25 \text{ cm}^3/\text{min}$, a una presión total de 800 kPa y una razón de alimentación $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:4$.

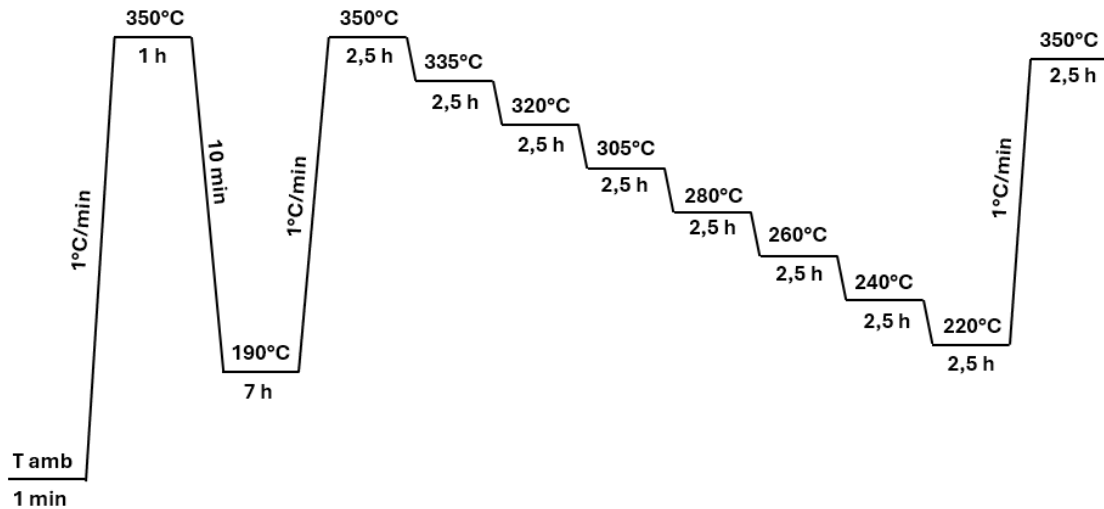


Figura 18. Diagrama de temperatura de reacción utilizado en las mediciones cinéticas para todos los catalizadores.

Por otra parte, la Tabla 5 muestra las condiciones utilizadas para realizar las mediciones de velocidad espacial. En este caso, a una temperatura fija de 280°C se variaron los flujos de alimentación cada 2 horas y media. Los flujos alimentados fueron: 25, 40, 50 y 65 ml/min , variando además la presión parcial de CO_2 a la entrada entre 80 y 160 kPa, manteniendo fija la presión de H_2 en 640 kPa.

Tabla 5. Condiciones para mediciones de velocidad espacial en todos los catalizadores

Experimento	F _{T0} (ml/min)	pCO ₂ (kPa)
1	65	160
2	50	160
3	40	160
4	25	80
5	40	80
6	50	80
7	65	80
8	25	160
9	65	160

7.3. Mediciones cinéticas

7.3.1. Actividad catalítica

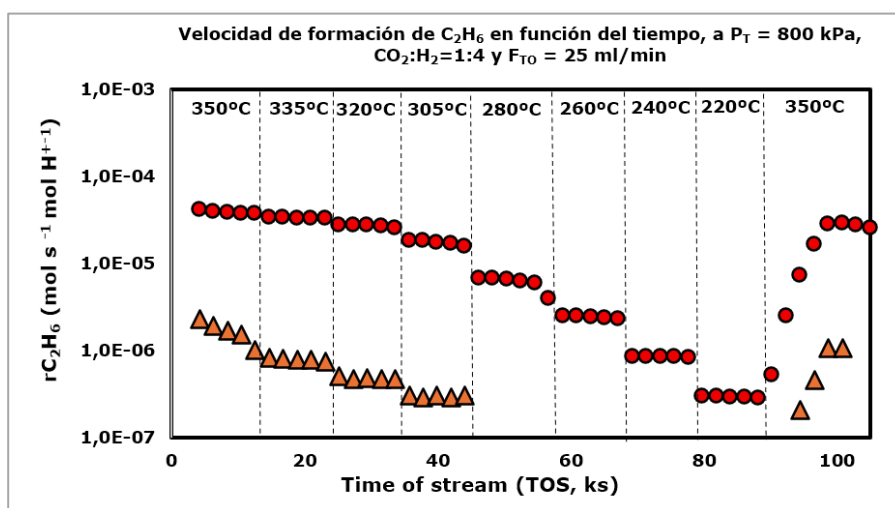


Figura 19. Velocidad de formación de etano (C₂H₆) por mol de H⁺ en función del tiempo en condiciones de reacción (time on stream, TOS) sobre el lecho catalítico InZr/SP-MF (●) y los catalizadores InZr/SP-IWI (▲) e In/SP-IWI (◆).

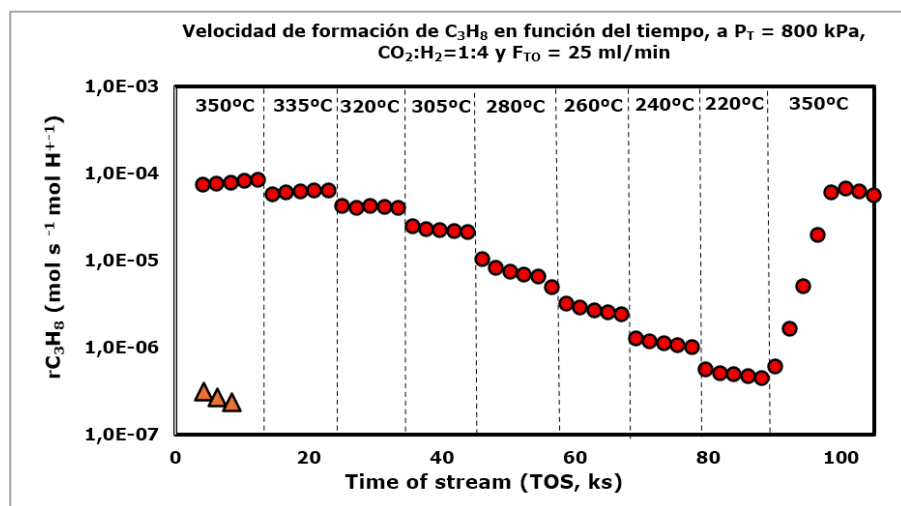


Figura 20. Velocidad de formación de propano (C_3H_8) por mol de H^+ en función del tiempo en condiciones de reacción (time on stream, TOS) sobre el lecho catalítico InZr/SP-MF (●) y los catalizadores InZr/SP-IWI (▲) e In/SP-IWI (◆).