



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



Síntesis de metanol desde CO_2 sobre $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$: efecto de la promoción con V_2O_5 sobre actividad y selectividad

POR

Francisca Javiera Baier Ruminot

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

Profesor Guía

Romel Jiménez

Profesor Comisión

Tatiana Bustamante

Profesor Supervisor

Francisco Villagra

Marzo 2025

Concepción (Chile)

© 2025 Francisca Javiera Baier Ruminot

Resumen

La hidrogenación de CO_2 contribuye a la reducción de emisiones netas de carbono a la atmósfera y a la síntesis de un producto químico de alto valor agregado. En la búsqueda de nuevos catalizadores para este proceso, un estudio reciente reportó que sobre catalizadores de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ se presentaba una mejora en la velocidad de formación de CH_3OH con el aumento de la razón molar V/In . Sin embargo, no se especificó la causa responsable de este comportamiento. Por esta razón, en este trabajo se estudió la hidrogenación de CO_2 a metanol sobre catalizadores de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ con similares tamaños de cristal de óxido de indio, promovidos con distintos contenidos de V_2O_5 y sobre mezcla física $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 + \text{V}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, para evaluar su influencia sobre la cinética a diferentes temperaturas.

Los catalizadores se prepararon por el método de impregnación a humedad incipiente garantizando las cargas nominales de In_2O_3 y/o V_2O_5 . Se determinaron las características químicas, estructurales y superficiales mediante técnicas de XRD y TPR- H_2 . Por su parte, los ensayos catalíticos fueron realizadas en un reactor diferencial de lecho fijo a presión absoluta de 8 bar y temperaturas entre 240-320°C, con presiones parciales entre 0,8-2,1 bar para el CO_2 y entre 5-6,75 bar para el H_2 , y flujos de alimentación entre los 10-25 cm^3/min .

La caracterización demostró la presencia de la fase cristalina $\text{c-In}_2\text{O}_3$ en todos los catalizadores con indio, con tamaños de partículas de 11-13 nm, lo que permitió descartar un efecto estructural sobre el desempeño catalítico. El aumento del contenido de V redujo las velocidades de formación de CH_3OH y CO, posiblemente por una reacción parásita de oxidación de estos productos a CO_2 sobre el V_2O_5 . El aumento en la selectividad a metanol a mayor contenido de V se atribuye a la oxidación preferencial del CO a CO_2 . La evaluación del efecto del tiempo de residencia mostró inhibición de la RWGS, sin afectar la formación de metanol, lo que sugiere rutas de reacción independientes y/o sitios activos distintos. La velocidad de formación de CH_3OH resultó independiente de P_{CO_2} y P_{H_2} , probablemente por saturación del intermediario más abundante en superficie a las condiciones de reacción evaluadas, mientras que la formación de CO dependió levemente de P_{CO_2} , lo que indicaría distintas etapas limitantes de velocidad para ambas reacciones. Las energías de activación aparente para la formación de metanol y la RWGS resultaron poco sensibles al contenido de vanadio, lo que sugieren que el V no altera la naturaleza del sitio activo. Así, el aumento de la actividad catalítica con el contenido de V observado en el estudio previo no se debió a un efecto sinérgico de la interacción In-V, sino a una mayor dispersión del In_2O_3 , mientras que el V favorece la reacción parásita de oxidación del metanol y el CO.

Abstract

The hydrogenation of CO₂ contributes to the reduction of net carbon emissions into the atmosphere and to the synthesis of a high-value-added chemical product. In the search for new catalysts for this process, a recent study reported that In₂O₃/V₂O₅/SiO₂ catalysts exhibited an improvement in the CH₃OH formation rate with an increasing molar ratio V/In. However, the specific cause of this behavior has not been identified. For that reason, this work studies the hydrogenation of CO₂ to methanol over In₂O₃/SiO₂ catalysts with similar indium oxide crystal sizes, promoted with different V₂O₅ contents, and over a physical mixture of In₂O₃/SiO₂ + V₂O₅/SiO₂ to evaluate their influence on the reaction kinetics at different temperatures.

The catalysts were prepared by incipient wetness impregnation method, ensuring the nominal loadings of In₂O₃ and/or V₂O₅. Their chemical, structural, and surface characteristics were determined using XRD and TPR-H₂ techniques. The catalytic tests were carried out in a fixed-bed differential reactor at an absolute pressure of 8 bar and temperatures between 240-320°C, with partial pressures between 0,8-2,1 bar for CO₂ and between 5-6,75 bar for H₂, and feed flows between 10-25 cm³/min.

Characterization demonstrated the presence of the crystalline c- In₂O₃ phase in all indium-containing catalysts, with particle sizes of 11–13 nm, which allowed ruling out a structural effect on catalytic performance. Increasing the V content reduced the CH₃OH and CO formation rates, possibly due to a parasitic oxidation reaction of these products to CO₂ on V₂O₅. The increase in methanol selectivity with higher V content is attributed to the preferential oxidation of CO to CO₂. The evaluation of the residence time effect showed inhibition of the RWGS reaction without affecting methanol formation, suggesting independent reaction pathways and/or distinct active sites. The CH₃OH formation rate was independent of P_{CO₂} and P_{H₂}, likely due to the surface saturation of the Most Abundant Surface Intermediate (MASI) under the evaluated conditions, while CO formation showed a slight dependence on P_{CO₂}, indicating different rate-limiting steps for both reactions. The apparent activation energies for methanol formation and RWGS were relatively insensitive to vanadium content, suggesting that V does not alter the nature of the active site. Thus, the increase in catalytic activity with V content observed in the previous study was not due to a synergistic effect from In-V interaction but rather to a higher dispersion of In₂O₃, while V promoted the parasitic oxidation reaction of methanol and CO

Índice

1. Introducción	1
2. Objetivos	4
2.1. Objetivo general	4
2.2. Objetivos específicos.....	4
3. Metodología	4
3.1. Síntesis de catalizadores.....	4
3.1.1. Catalizadores $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	4
3.1.2. Catalizadores $\text{V}_2\text{O}_5/\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	5
3.1.3. Catalizador $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$	5
3.2. Caracterización de catalizadores	6
3.2.1. Difracción de rayos X (XRD)	6
3.2.2. Reducción a Temperatura Programada (TPR- H_2).....	7
3.3. Ensayos catalíticos	7
3.4. Limitaciones de transporte	10
3.4.1. Criterio de Weisz-Prater para difusión interna.....	11
3.4.2. Criterio de Mears para difusión externa.....	11
4. Resultados y discusión	12
4.1. Caracterización de catalizadores	12
4.2. Actividad catalítica.....	19
4.2.1. Efecto del tiempo de residencia	23
4.2.2. Energía de activación aparente.....	25
4.2.3. Efecto de las presiones parciales	27
4.2.4. Selectividad	29
5. Conclusiones	31
6. Referencias	32
7. Anexos.....	35
7.1. Caracterizaciones	35
7.1.1. XRD	35
7.1.2. Estimación del tamaño de cristales	36
7.1.3. TPR- H_2	37
7.2. Trabajo experimental.....	38
7.2.1. Tiempo de residencia	38
7.2.2. Temperatura	38
7.2.3. Presiones parciales	39

7.3.	Actividad Catalítica.....	39
7.3.1.	Efecto de la temperatura en las velocidades de formación	39
7.3.2.	Efecto del tiempo de residencia	40
7.4.	Aproximación al equilibrio	41
7.5.	Criterio de Weisz-Prater.....	43
7.6.	Criterio de Mears.....	44

Índice de figuras

Figura 3.1. Esquema del sistema experimental para ensayos en reactor de lecho fijo [19].	8
Figura 4.1. (a) Difractogramas para catalizadores de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ con densidades superficiales de 3 y 6 In/nm^2 . (b) Descripción esquemática c- In_2O_3 .	13
Figura 4.2. Difractogramas de los catalizadores estudiados. (a) Catalizadores $3\text{In}/\text{nm}^2$ con 0 y 2 $\text{at.}/\text{nm}^2$ de V. (b) Catalizadores $6\text{In}/\text{nm}^2$ con 0,2 y 6 $\text{at.}/\text{nm}^2$ de V.	14
Figura 4.3. TPR- H_2 catalizadores $3\text{In}/\text{Si}$ y $6\text{In}/\text{Si}$. Condiciones: $30\text{ cm}^3/\text{min}$, 10% Ar/H_2 y $2^\circ\text{C}/\text{min}$.	16
Figura 4.4. TPR- H_2 catalizador $2\text{V}/\text{Si}$. Condición: $30\text{ cm}^3/\text{min}$ y 10% Ar/H_2 . Calentamiento: $2^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 280°C y $5^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 800°C .	17
Figura 4.5. TPR- H_2 isotérmico para catalizadores $\text{V}_2\text{O}_5/\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, normalizado por masa de catalizador. (a) Reducción previo a isoterma. (b) Reducción durante isoterma a 280°C por 1 hora. (c) Reducción posterior a isoterma.	18
Figura 4.6. Velocidades de formación de CO ($\blacktriangle$) y CH_3OH ($\blacksquare$) para catalizador $6\text{In}/\text{Si}$. Condiciones: $P=8\text{ bar}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2=5,25$, $F_T=10\text{ cm}^3/\text{min}$ y $T=280^\circ\text{C}$, 260°C , 240°C , 300°C y 280°C .	20
Figura 4.7. Comparación entre las velocidades netas ($\square$) y directas ($\bullet$) para la formación de CH_3OH junto a las velocidades netas ($\triangle$) y directas ($\bullet$) para la formación de CO sobre el catalizador $6\text{In}/\text{Si}$ a $6,72\text{ bar H}_2$ - $1,28\text{ bar CO}_2$ y, $F_T=10\text{ cm}^3/\text{min}$.	21
Figura 4.8. Velocidades de formación por (a) gramos de catalizador y (b) moles de In de CO ($\blacktriangle$) y CH_3OH ($\blacksquare$) en función de la razón molar V_2O_5 para los catalizadores con $6\text{In}/\text{nm}^2$ y MF- $6\text{In}2\text{V}/\text{Si}$ ($\diamond$, $\diamond$). Condiciones: 280°C , $P=8\text{ bar}$ y $F_T=10\text{ cm}^3/\text{min}$.	22
Figura 4.9. Efecto del tiempo de residencia en las velocidades de formación de CO ($\blacktriangle$) y CH_3OH ($\blacksquare$) para catalizador $3\text{In}2\text{V}/\text{Si}$. Condiciones: $T=280^\circ\text{C}$, $P=8\text{ bar}$ y $F_T=25, 20, 15$ y $10\text{ cm}^3/\text{min}$, a $1,25\text{ bar de CO}_2$ y $6,75\text{ bar de H}_2$.	24
Figura 4.10. Velocidad de formación de (a) CH_3OH y (b) CO en función de la conversión para catalizadores: 6InSi ($\bullet$), $3\text{In}2\text{V}/\text{Si}$ ($\bullet$), $6\text{In}2\text{V}/\text{Si}$ ($\bullet$), $6\text{In}4\text{V}/\text{Si}$ ($\bullet$) y MF- $6\text{In}2\text{V}/\text{Si}$ ($\diamond$). Condiciones: $T=280^\circ\text{C}$, $P=8\text{ bar}$ y $F_T=25, 20, 15$ y $10\text{ cm}^3/\text{min}$, a $1,25\text{ bar de CO}_2$ y $6,75\text{ bar de H}_2$.	25
Figura 4.11. Gráfico tipo Arrhenius de: $3\text{In}/\text{Si}$ ($\bullet$), 6InSi ($\bullet$), $3\text{In}2\text{V}/\text{Si}$ ($\bullet$), $6\text{In}2\text{V}/\text{Si}$ ($\bullet$), $6\text{In}4\text{V}/\text{Si}$ ($\bullet$) y MF- $6\text{In}2\text{V}/\text{Si}$ ($\diamond$) para (a) CH_3OH y (b) CO . Condiciones de reacción: $P=8\text{ bar}$, $F_T=10\text{ cm}^3/\text{min}$ y $T=240^\circ\text{C}$, 260°C , 280°C , 300°C y 320°C , a $1,25\text{ bar de CO}_2$ y $6,75\text{ bar de H}_2$.	25
Figura 4.12. Energías de activación aparente de CH_3OH ($\blacksquare$) y CO ($\blacktriangle$) en función de la razón molar de V_2O_5 para los catalizadores con $6\text{ at. In}/\text{nm}^2$.	26
Figura 4.13. Efecto de la presión de H_2 en la producción de (a) CH_3OH y (b) CO para los catalizadores: $3\text{In}/\text{Si}$ ($\bullet$), 6InSi ($\bullet$), $3\text{In}2\text{V}/\text{Si}$ ($\bullet$), $6\text{In}2\text{V}/\text{Si}$ ($\bullet$), $6\text{In}4\text{V}/\text{Si}$ ($\bullet$) y MF- $6\text{In}2\text{V}/\text{Si}$ ($\diamond$). Condición: $P_{\text{CO}_2}=0,8\text{ bar}$, $T=280^\circ\text{C}$ y $F_T=10\text{ cm}^3/\text{min}$.	28
Figura 4.14. Efecto de la presión de CO_2 en la producción de (a) CH_3OH y (b) CO para los catalizadores: $3\text{In}/\text{Si}$ ($\bullet$), 6InSi ($\bullet$), $3\text{In}2\text{V}/\text{Si}$ ($\bullet$), $6\text{In}2\text{V}/\text{Si}$ ($\bullet$), $6\text{In}4\text{V}/\text{Si}$ ($\bullet$) y MF- $6\text{In}2\text{V}/\text{Si}$ ($\diamond$). Condición: $P_{\text{H}_2}=5,9\text{ bar}$, $T=280^\circ\text{C}$ y $F_T=10\text{ cm}^3/\text{min}$.	28
Figura 4.15. Selectividad a CH_3OH para los catalizadores: $3\text{In}/\text{Si}$ ($\bullet$), 6InSi ($\bullet$), $3\text{In}2\text{V}/\text{Si}$ ($\bullet$), $6\text{In}2\text{V}/\text{Si}$ ($\bullet$), $6\text{In}4\text{V}/\text{Si}$ ($\bullet$) y MF- $6\text{In}2\text{V}/\text{Si}$ ($\diamond$). Condiciones: $P=8\text{ bar}$, $F_T=10\text{ cm}^3/\text{min}$ y $T=240, 260, 280, 300$ y 320°C , a $1,25\text{ bar de CO}_2$ y $6,75\text{ bar de H}_2$.	29
Figura 4.16. Selectividad del metanol en función de la razón molar $\text{V}_2\text{O}_5/\text{In}_2\text{O}_3$ para los catalizadores con $6\text{ at. In}/\text{nm}^2$ ($\blacksquare$) y mezcla física MF- $6\text{In}2\text{V}/\text{Si}$ ($\diamond$). Condiciones: 280°C , $P=8\text{ bar}$ y $F_T=10\text{ cm}^3/\text{min}$, a $1,25\text{ bar de CO}_2$ y $6,75\text{ bar de H}_2$.	30
Figura 7.1. Difractograma catalizador $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$	35
Figura 7.2. Patrón difractograma c- In_2O_3 .	36

Figura 7.3. Consumo de H ₂ . (a) Catalizador 3In/Si. (b) Catalizador 6In/Si.	37
Figura 7.4. Consumo de H ₂ catalizador 2V/Si.	37
Figura 7.5. Rampa de temperatura del experimento. Condiciones: P=8 bar y F _T =10 cm ³ /min. Catalizadores: 6In/Si, 3In2V/Si, 6In2V/Si, 6In4V/Si y MF-6In2V/Si.	38
Figura 7.6. Rampa de temperatura del experimento. Condiciones: P=8 bar y F _T =10 cm ³ /min. Catalizador: 3In/Si.....	38
Figura 7.7. Velocidades de formación de CO (▲) y CH ₃ OH (■) para catalizadores: (a) 3In/Si, (b) 6In2V/Si, (c) 3In2V/Si, (d) 6In4V/Si y (e) MF-6In2V/Si. Condiciones: P=8 bar, H ₂ /CO ₂ =5,25, F _T =10 cm ³ /min y T=280°C, 260°C, 240°C, 300°C y 280°C.	40
Figura 7.8. Efecto del tiempo de residencia en las velocidades de formación de CO (▲) y CH ₃ OH (■) para catalizadores: (a) 6In/Si, (b) 6In2V/Si, (c) 6In4V/Si y (d) MF-6In2V. Condiciones: T= 280°C, P=8 bar y F _T = 25, 20, 15 y 10 cm ³ /min.....	40

Índice de tablas

Tabla 3.1. Nomenclatura de los catalizadores en base a densidad de moléculas de In y V por nm ² .	9
Tabla 4.1. Tamaño de cristales y densidades superficiales de V e In.	15
Tabla 4.2. Resultado consumo de H ₂ para TPR-H ₂ con isoterma intermedia.	19
Tabla 4.3. Energías de activación aparentes.....	26
Tabla 7.1. Flujos experimentos tiempo de residencia.	38
Tabla 7.2. Presiones parciales experimentos cinéticos. Condiciones: T=280°C, P _T =8 bar y F _T =10 cm ³ /min.	39
Tabla 7.3. Tabla estequiométrica.	41
Tabla 7.4. Constantes de equilibrio.	42
Tabla 7.5. Resultados aproximación al equilibrio.	42

Nomenclatura

Símbolo	Descripción	Unidad
A	Factor pre exponencial	Adimensional
A_T	Área transversal	m^2
C	Concentración volumétrica	$mol\ m^{-3}$ $mol\ cm^{-3}$
$\widehat{C}_p$	Capacidad calorífica	$J\ g^{-1}\ K^{-1}$
d_p	Diámetro de poro	Cm
D	Difusividad	$cm^2\ s^{-1}$
E_{ap}	Energía de activación aparente	$J\ mol^{-1}$
F	Flujo molar	$mol\ min^{-1}$
F_T	Flujo volumétrico	$m^3\ s^{-1}$
h_t	Coeficiente de transferencia de calor entre gas y la partícula	$kJ\ m^{-2}\ s^{-1}\ K^{-1}$
ΔH_r		$kJ\ mol^{-1}$
k_f	Conductividad térmica del gas	$J\ m^{-1}\ s^{-1}\ K^{-1}$
K_b	Constante de Boltzmann	$Erg\ K^{-1}$
K_{eq}	Constante de equilibrio	Adimensional
k_c	Constante de transferencia de masa	$m\ s^{-1}$
K	Factor de forma	Adimensional
L	Tamaño de cristal	Nm
m	Masa molar	$g\ amu^{-1}$
MM_m	Masa molar de la mezcla	$kg\ kmol^{-1}$
MR_H	Número de Mears para transferencia de calor	Adimensional
MR	Número de Mears para transferencia de masa externa	Adimensional
Nu	Número de Nusselt	Adimensional
N_{W-P}	Número de Weisz-Prater	Adimensional
n	Orden de reacción	Adimensional
Pr	Número de Prandtl	Adimensional
P	Presión	Bar
P_{CO_2}	Presión parcial de dióxido de carbono	Bar
P_{H_2}	Presión parcial de hidrógeno	Bar
P_{N_2}	Presión parcial de nitrógeno	Bar
Q	Cociente de reacción	Adimensional
R	Constante de los gases ideales	$J\ mol^{-1}\ K^{-1}$
R'_e		$atm\ m^3\ kmol^{-1}\ K^{-1}$
R_p	Número de Reynolds	Adimensional
	Radio de partícula	Cm
r	Velocidad de reacción o formación	$mol\ min^{-1}\ mol\ In^{-1}$
		$mol\ cm^{-3}\ s^{-1}$
		$mol\ kg^{-1}\ s^{-1}$
S	Selectividad	Adimensional
Sc	Número de Schmidt	Adimensional
Sh	Número de Sherwood	Adimensional
T	Temperatura	K

T_b	Temperatura bulk del fluido	K
u	Velocidad en el lecho catalítico	m s^{-1}
V_{poro}	Volumen poros del catalizador	$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$
X	Conversión	Adimensional

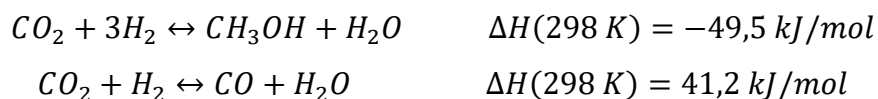
Letras griegas

Símbolo	Descripción	Unidad
β	Ancho del pico	Radianes
η	Aproximación al equilibrio	Adimensional
ξ	Avance de la reacción	Adimensional
ρ_{cat}	Densidad del catalizador	g cm^{-3}
ρ_f	Densidad del fluido	kg m^{-3}
ρ_b	Densidad del lecho catalítico	kg m^{-3}
γ	Factor de forma	Adimensional
λ	Longitud de rayos X	Nm
ϕ	Porosidad del lecho	Adimensional
θ	Posición angular del pico máximo	Radianes
$\bar{v}$	Velocidad media del gas	cm s^{-1}
μ	Viscosidad del gas	$\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$

1. Introducción

En la búsqueda continua de formas de mitigar los efectos de las emisiones de dióxido de carbono, el cual se ha posicionado como el gas de efecto invernadero más abundante en la atmósfera, la producción de metanol a partir de CO_2 se ha consolidado como uno de los procesos más prometedores de reutilización de este gas pues significa la síntesis de un producto químico de alto valor agregado a partir de un contaminante ambiental. Actualmente en la industria química, el metanol se utiliza como disolvente y reactivo en la producción de formaldehído, ácido acético, metil tert-butil éter (MTBE), olefinas, entre otras especies fundamentales para la fabricación de resinas, plásticos y combustibles [1].

La síntesis de metanol a partir de CO_2 y H_2 se conoce como hidrogenación de CO_2 a metanol. En esta reacción, el H_2 actúa como agente reductor del CO_2 , lo que permite la activación de este gas altamente estable y de baja reactividad [2]. La reacción se caracteriza por ser exotérmica, por lo que la termodinámica de la formación de metanol se ve favorecida a bajas temperaturas. Sin embargo, dependiendo de las condiciones de reacción pueden ocurrir reacciones secundarias que compiten con la formación de metanol, como la Reverse Water Gas Shift (RWGS), de la cual se obtiene como producto principal el monóxido de carbono. Esta reacción es de carácter endotérmica, por lo que las altas temperaturas de reacción favorecerán la formación de CO [1].



Como se evidencia anteriormente, los mayores desafíos de la hidrogenación de CO_2 a metanol corresponden a sus limitaciones termodinámicas y cinéticas debido a la alta estabilidad química de la molécula de CO_2 , y a la baja selectividad a metanol debido a reacciones indeseadas. Es por esto que, para el desarrollo de la reacción, el uso de catalizadores se vuelve esencial. Principalmente los estudios sobre la síntesis de metanol se centran en el desarrollo de catalizadores altamente activos, selectivos y estables [1]. Los catalizadores más estudiados y utilizados son los de cobre soportado y promovido por distintos elementos: Cu/ZnO , Cu/CeO_2 , Cu-ZnO/ZrO_2 o $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$, este último siendo el catalizador comercial, el cual se compone típicamente de un 60 wt% de Cu , 30 wt% de ZnO y 10 wt% de Al_2O_3 [3]. Sin embargo, su selectividad hacia metanol suele ser inferior al 60% en condiciones operativas de alta presión (50-100 bar) y moderadas temperaturas (200-270°C) [4]. Además, presentan

cortos ciclos de vida debido a su alta sensibilidad a temperaturas elevadas, causada por la formación de agua, producto de la síntesis de metanol a partir de CO_2 , lo que provoca la desactivación hidrotérmica de los catalizadores de Cu [5], reduciendo así su actividad catalítica. Aún más, a temperaturas donde la síntesis de metanol es termodinámicamente favorable, el desempeño catalítico no es mejor debido a limitaciones cinéticas [6].

Por otra parte, se han probado catalizadores basados en metales preciosos (por ejemplo, Au, Pd y Pt) los cuales han destacado por su alta actividad en la adsorción y disociación de la molécula de H_2 . Dependiendo del soporte y promotor utilizado, estos catalizadores son capaces de estabilizar intermediarios de reacción como formiato y metoxi, facilitando la formación de metanol, y obteniendo selectividades por sobre el 50%. No obstante, su implementación a nivel industrial enfrenta desafíos significativos debido a la limitada disponibilidad de estos metales, el alto costo de producción y el riesgo de sufrir sinterización o reducción, que puede comprometer su desempeño catalítico [7].

Últimamente, los catalizadores basados en óxido de indio han despertado un gran interés por sus resultados prometedores en la hidrogenación de CO_2 a metanol. La mejora del rendimiento de estos catalizadores incluye una mayor capacidad de disociación de la molécula de H_2 , el aumento de las vacantes de oxígeno para la activación del CO_2 y la estabilidad de los productos intermediarios claves de reacción [8]. Martin et al. [9] descubrieron que al preparar los catalizadores de In_2O_3 por el método de impregnación, estos alcanzaban una selectividad a metanol del 100%, operando a 50 bar y temperaturas de hasta los 300°C , con una razón de alimentación H_2/CO_2 de 4. También, realizaron pruebas impregnando In_2O_3 a distintos soportes, concluyendo que los catalizadores soportados en dióxido de zirconio ($m\text{-ZrO}_2$) eran significativamente más activos, debido a que la zirconia lograba estabilizar y activar los intermediarios involucrados en la síntesis de metanol. Otro ejemplo es el de Rui et al. [10], quienes investigaron catalizadores basados en $\text{Pd}/\text{In}_2\text{O}_3$ preparados por un método asistido por péptidos para sintetizar nanopartículas de Pd bien dispersas. Bajo condiciones de 300°C y 5 MPa, el catalizador logró conversiones de CO_2 y selectividad a metanol mayor al 20% y 70%, respectivamente, y su rendimiento ($\text{STY: } 0,89 \text{ g}_{\text{CH}_3\text{OH}} \text{ h}^{-1} \text{ gcat}^{-1}$) fue superior al del catalizador comercial $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

El mecanismo de reacción de la hidrogenación CO_2 a metanol sigue siendo objeto de estudio. En base a la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) y otros estudios tanto teóricos como experimentales, se ha propuesto que la formación de metanol en los catalizadores de In_2O_3 sigue la ruta del formiato (HCOO^*). Este mecanismo plantea que el HCOO^* se forma por la reacción entre el CO_2 y el átomo de H adsorbido, en la vacancia de oxígeno de la superficie del In_2O_3 . Posterior a ello,

le sigue una hidrogenación consecutiva formándose los intermediarios: H_2COO^* (dioxometileno), H_2CO^* (formaldehído) y H_3CO^* (metoxi), hasta obtener metanol, donde el paso limitante de la reacción corresponde a la hidrogenación de HCOO^* a H_2COO^* [4]. Sin embargo, factores como la fase cristalina del In_2O_3 y la ubicación de las vacantes de oxígenos, las cuales son consideradas como el sitio activo para la formación de CH_3OH pues permiten la adsorción de la molécula de CO_2 , pueden afectar la ruta de reacción [11].

A partir del entendimiento del mecanismo de reacción y de los sitios activos, se han adoptado varias estrategias para que el desempeño de los catalizadores de In_2O_3 sobresalga por sobre el resto. Esto incluye nuevos métodos de síntesis para lograr efectos morfológicos, electrónicos o interfaciales, la adopción de diversos soportes, sobre todo de óxidos, para elevar la dispersión y resistir la sinterización del componente activo, y el uso de promotores [12]. El efecto de la adición de promotores en los catalizadores puede ser tanto de naturaleza estructural como electrónica, es decir, actúan modificando la morfología del catalizador o alterando la densidad electrónica de los sitios activos. Chou et al. [13] probaron incluyendo itrio y lantano, como promotores, a catalizadores de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$. El primer efecto que observaron fue que los promotores aumentaban entre 11-35 K la temperatura de reducción del catalizador en comparación con aquellos soportados en ZrO_2 . También notaron que la incorporación de estas especies aumentaba el número de sitios de adsorción superficial de CO_2 . Los catalizadores promovidos aumentaron significativamente la selectividad a metanol (alrededor de un 20% más selectividad entre 528-573K), pudiendo alcanzar cerca del 100% de selectividad a 528 K y 40 bar.

Prado [14] estudió la hidrogenación de CO_2 hacia metanol en catalizadores de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ promovidos por V_2O_5 , y concluyó que al preparar los catalizadores mediante impregnación simultánea de In y V, las actividades a CH_3OH fueron mayores que en los catalizadores de In/Si. El pentóxido de vanadio se caracteriza por poseer múltiples estados de oxidación, lo que le permite actuar como agente redox en reacciones donde ocurre transferencia electrónica. Sus usos más destacados se encuentran en la oxidación parcial de metanol [15], la deshidrogenación oxidativa de propano [16], entre otros. Su mayor capacidad de reducibilidad, en comparación al ZrO_2 , permite formar vacancias de oxígenos con un menor consumo energético [17]. Sin embargo, aún está la interrogante de si la mejora en la actividad para la formación de metanol fue causada por un efecto del V_2O_5 en la dispersión del In_2O_3 , por la formación de óxidos mixtos estables, o a un efecto causado por la interacción V-In.

Por esta razón, en este trabajo se estudió la hidrogenación de CO_2 a metanol sobre catalizadores de In_2O_3 soportados sobre SiO_2 y promovidos con V_2O_5 , con el fin de comprender la influencia de

esta especie en la actividad y selectividad a CH_3OH . Para ello se prepararon catalizadores de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ y $\text{V}_2\text{O}_5/\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, con distintas composiciones de V/In . Se realizaron estudios modificando las principales condiciones de reacción que influyen en la hidrogenación de CO_2 como la temperatura, tiempo de residencia y presiones parciales de los reactivos. Además, para interpretar los resultados obtenidos, se aplicaron técnicas de caracterización de catalizadores como la difracción de rayos X (XRD) para la identificación de las fases cristalinas presentes y determinar el tamaño de cristales, y la reducción a temperatura programada (TPR- H_2) para identificar la temperatura de reducción, y evaluar los posibles estados de oxidación alcanzados por el material. Los resultados de este trabajo contribuyen a entender el efecto de promotores que puedan actuar como agente redox en reacciones de hidrogenación de CO_2 , junto a los aspectos mecanísticos de la reacción, lo que permitirá un diseño racional de catalizadores con mejores rendimientos.

2. Objetivos

2.1. Objetivo general

Estudiar la hidrogenación de CO_2 sobre catalizadores de In_2O_3 soportados en SiO_2 , y promovidos con V_2O_5 .

2.2. Objetivos específicos

- Evaluar la influencia de la promoción con V_2O_5 sobre la dispersión del In_2O_3 soportado.
- Estudiar el efecto del contenido de V_2O_5 en el catalizador basado en In_2O_3 , sobre la cinética de la síntesis de metanol a diferentes temperaturas.

3. Metodología

3.1. Síntesis de catalizadores

Para evaluar el efecto del V_2O_5 en la selectividad y actividad durante la hidrogenación de CO_2 a CH_3OH , se sintetizaron una serie de catalizadores de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ mediante el método de impregnación a humedad incipiente (IWI).

3.1.1. Catalizadores $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

Se prepararon dos catalizadores con distinta carga de In_2O_3 soportados sobre SiO_2 . El soporte SiO_2 (Saint Gobain; 99,95% pureza) se trituro y tamizó en un tamaño de partículas entre 250-380 μm , y se secó durante 20 h a 105°C. El SiO_2 previamente secado se impregnó con una solución acuosa de nitrato de indio hidratado $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Merck; 99,99% pureza), concentración 1,5 M, hasta alcanzar el

punto de humedad incipiente ($0,74 \text{ cm}^3/\text{g}$, volumen de poro obtenido de la adsorción de N_2 a 77 K en Micromeritics Gemini VII 2390 t) y obtener una carga de 9 wt In_2O_3 ($7,23 \text{ cm}^3$ de solución en 15 g de soporte). La muestra se dejó secando durante toda la noche a 105°C . Parte del material impregnado se reimpregnó con la solución acuosa 1,5 M para lograr una carga final (nominal) de 17 wt de In_2O_3 ($3,14 \text{ cm}^3$ de solución en 8 g del material). Posteriormente, el material doblemente impregnado se dejó secando durante toda la noche a 105°C . Finalmente, ambas muestras fueron tratadas en aire estancado calentando desde temperatura ambiente hasta 500°C con una rampa de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ y se mantuvo a esa temperatura durante 4 h. De esta forma se obtuvieron dos catalizadores de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ con contenido nominal en peso de 9 wt y 17 wt de In_2O_3 , respectivamente, y denominados 3In/Si y 6In/Si, en base a la densidad superficial de átomos de In.

3.1.2. Catalizadores $\text{V}_2\text{O}_5/\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

Para preparar los catalizadores de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, a ambos catalizadores de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (17 wt y 9 wt $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$) se les impregnó una solución precursora de V_2O_5 . La solución se preparó disolviendo 1,03 g de ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$; Sigma-Aldrich; 99,0% pureza) y 0,67 g de metavanadato de amonio (NH_4VO_3 ; Sigma-Aldrich; 99,0% pureza) en agua destilada hasta obtener un volumen de 10 cm^3 . La solución se calentó a 60°C y se mantuvo bajo agitación vigorosa hasta completar la disolución total de los reactivos. Una vez enfriada la solución se procedió a impregnar los catalizadores de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. De esta manera se impregnaron 2,5 g del catalizador 9 wt $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ utilizando $1,98 \text{ cm}^3$ de la solución precursora de Vanadio. Adicionalmente, se impregnó 5 g del catalizador 17 wt $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ con un volumen de $1,75 \text{ cm}^3$. Las muestras se secaron durante toda la noche a 105°C . Posteriormente, se reimpregnó 2,6 g del catalizador 17 wt $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ utilizando $1,75 \text{ cm}^3$ de la solución precursora de V. La muestra se dejó secando durante la noche a 105°C . Finalmente, las 3 muestras fueron tratadas en aire estancado a 500°C durante 4 horas, con una rampa de calentamiento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$. De esta forma se obtuvieron 3 catalizadores con distintos tamaños de dominio de V_2O_5 e In_2O_3 soportados en SiO_2 , denominados 3In2V/Si, 6In2V/Si y 6In4V/Si, en base a la densidad superficial de átomos de In y V, con el fin de estudiar el efecto de la carga de vanadio en la hidrogenación de CO_2 a metanol.

3.1.3. Catalizador $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$

Adicionalmente, se sintetizó un catalizador de V_2O_5 soportado en SiO_2 mediante el mismo método IWI. En este caso, se llevó a cabo una doble impregnación del soporte (Saint Gobain; $250\text{-}380 \mu\text{m}$),

con secado intermedio a 105°C, utilizando la solución precursora de V, concentración molar 0,3 M. La muestra se dejó secando durante toda la noche a 105°C, y fue tratada con aire estancado a 500°C por 4 horas, con una rampa de calentamiento de 2°C/min. De esta forma se obtuvo un catalizador de V₂O₅/SiO₂ con contenido nominal en peso de 3,5 wt de V₂O₅, denominado 2V/Si, en base a la densidad superficial de átomos de V.

3.2. Caracterización de catalizadores

Los catalizadores preparados fueron caracterizados utilizando distintas técnicas, con el fin de comprender las características químicas, estructurales y superficiales de cada uno de ellos.

3.2.1. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una técnica utilizada para determinar la composición y la estructura cristalográfica de una muestra [18]. Las pruebas de XRD se realizaron en el Difractómetro Bruker D4 Endeavor ubicado en el Instituto de Geología Económica Aplicada (GEA) de la Universidad de Concepción. El rango de radiación $Cu - K_{\alpha}$ utilizado fue de $2^{\circ} < 2\theta < 90^{\circ}$, con una velocidad de barrido de $0,02^{\circ} s^{-1}$.

Para estimar el tamaño de cristal se utilizó la Ecuación de Scherrer (Ec. 1).

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

Donde

L : Tamaño de cristal [nm]

K : Factor de forma [adimensional]

λ : Longitud de rayos X [nm]

β : Ancho del pico [radianes]

θ : Posición angular del pico máximo [radianes]

La longitud de rayos X tiene un valor de $\lambda = 0,1542 \text{ nm}$. El ancho del pico β se obtuvo por medio de la medición de su ancho total a la mitad de su altura, por lo que el factor de forma utilizado fue $K = 0,94$.

3.2.2. Reducción a Temperatura Programada (TPR-H₂)

La reducción térmica programada (TPR) es una técnica típicamente empleada para la caracterización de óxidos metálicos, pues permite el estudio de las propiedades redox de estas especies. Las pruebas de TPR-H₂ se llevaron a cabo en el equipo ChemBET TPR/TPD (Quantachrome), utilizando 0,080-0,100 g de las muestras previamente calcinadas. Los catalizadores se ubicaron al interior de un reactor de cuarzo en forma de “U” (4 mm D.I) contenido entre dos capas de lana de cuarzo. Los materiales se pretrataron durante 0,25 h a 120°C (rampa 2°C/min) con un flujo de Ar (Air Liquide; 99,99% pureza) de 30 cm³/min. La reducción se llevó a cabo utilizando una mezcla de 10% H₂/Ar (Linde; 9,94% pureza de H₂) con un flujo de 30 cm³/min y una rampa de calentamiento de 2°C/min, desde temperatura ambiente hasta 280°C, donde se mantuvo durante 1 hora, para llevar las muestras a un estado de oxidación similar al pretratamiento de la reacción (sección 3.3). Posteriormente, las muestras fueron calentadas desde 280°C hasta 800°C con una rampa de 5°C/min. El consumo de H₂ se monitoreó con un detector de conductividad térmica (TCD), previamente calibrado mediante ensayos TPR-H₂ con diferentes masas de CuO (Sigma-Aldrich; 98% pureza), para cuantificar la cantidad de H₂ consumido durante el programa de reducción térmica.

3.3. Ensayos catalíticos

Los ensayos catalíticos para la hidrogenación de CO₂ se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo (Figura 3.1), el cual consiste en un tubo de acero inoxidable (6,5 mm D.I), contenido al interior de un horno. La temperatura del lecho fue controlada y monitoreada usando un controlador de temperatura OMEGA CN7200 y una termocupla tipo K en contacto con el exterior del lecho catalítico.

El reactor se cargó con masas entre los 0,3-0,6 g de catalizador diluido con 0,2 g de arena de cuarzo (Sigma-Aldrich; lavada con 2,0 M HNO₃), para evitar limitaciones de transferencia de calor durante la reacción. 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 y se conectó la 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 280°C por una hora con una rampa de calentamiento de 2°C/min. Las mediciones cinéticas se llevaron a cabo a temperaturas entre 240-320°C a 8 bar de presión absoluta, con CO₂ (Airgas, 99.99% pureza) a

presiones entre 0,8-2,1 bar, H_2 a presiones entre los 5-6,75 bar y, balanceado con N_2 (Air liquide, 99.999% pureza), con un flujo total de $10 \text{ cm}^3/\text{min}$ (durante 4-5 h para asegurar el estado estacionario). Adicionalmente, se llevó a cabo el estudio del efecto del tiempo de residencia variando el flujo total entre $10\text{-}25 \text{ cm}^3/\text{min}$ a presiones parciales de 6,75 bar H_2 y 1,25 bar CO_2 . En todas las condiciones de trabajo se aseguraron conversiones menores al 10% para garantizar el régimen diferencial del reactor.

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).

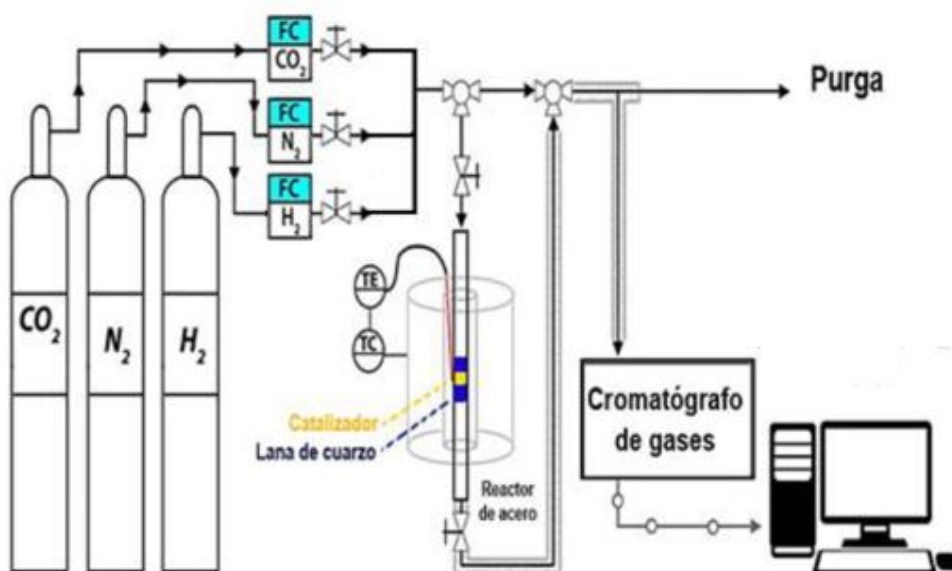


Figura 3.1. Esquema del sistema experimental para ensayos en reactor de lecho fijo [19].

Los catalizadores utilizados durante las pruebas corresponden a los mencionados en la Sección 3.1 y uno extra preparado por mezclado físico íntimo entre In_2O_3/SiO_2 y V_2O_5/SiO_2 , el cual se preparó pulverizando la misma cantidad de In_2O_3/SiO_2 (17 wt In_2O_3) y V_2O_5/SiO_2 , para luego prensar y tamizar hasta obtener tamaños de partículas $250\text{-}380 \mu\text{m}$. La Tabla 3.1 presenta el resumen de la nomenclatura de cada uno de ellos, la cual se basa, como se mencionó anteriormente, en la densidad superficial de átomos de In y V por nm^2 .

Tabla 3.1. Nomenclatura de los catalizadores en base a densidad de moléculas de In y V por nm².

Tipo de catalizador	Densidad de In ^a (átomos·nm ⁻²)	Densidad de V ^a (átomos·nm ⁻²)	Nomenclatura
In ₂ O ₃ /SiO ₂	3	0	3In/Si
In ₂ O ₃ /SiO ₂	6	0	6In/Si
V ₂ O ₅ /In ₂ O ₃ /SiO ₂	3	2	3In2V/Si
V ₂ O ₅ /In ₂ O ₃ /SiO ₂	6	2	6In2V/Si
V ₂ O ₅ /In ₂ O ₃ /SiO ₂	6	4	6In4V/Si
In ₂ O ₃ /SiO ₂ + V ₂ O ₅ / SiO ₂	6	2	MF-6In2V/Si

^a Densidades superficiales considerando áreas obtenidas por adsorción de N₂ a 77K de 3In/Si y 6In/Si.

La conversión (X_{CO_2}) y selectividad del producto (S) se calcularon acorde a la ecuación 2 y ecuación 3, respectivamente.

$$X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2,entrada} - F_{CO_2}}{F_{CO_2,entrada}} \quad (2)$$

Donde

X_{CO_2} : conversión del dióxido de carbono [adimensional]

$F_{CO_2,entrada}$: flujo molar de alimentación de dióxido de carbono [mol min⁻¹]

F_{CO_2} : flujo molar de salida de dióxido de carbono [mol min⁻¹]

El F_{CO_2} se obtiene de la medición del cromatógrafo de gases, mientras que el $F_{CO_2,entrada}$ se calcula como

$$F_{CO_2,entrada} = F_{CH_3OH} + F_{CO} + F_{CH_4} + F_{CO_2} \quad (3)$$

Con

F_{CH_3OH} : flujo molar de metanol a la salida del reactor [mol min⁻¹]

F_{CO} : flujo molar de monóxido de carbono a la salida del reactor [mol min⁻¹]

F_{CH_4} : flujo molar de metano a la salida del reactor [mol min⁻¹]

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

Donde

S : selectividad metanol [adimensional]

r_{CH_3OH} : velocidad de formación del metanol [$mol\ min^{-1}\ mol\ In^{-1}$]

r_{CO} : velocidad de formación del monóxido de carbono [$mol\ min^{-1}\ mol\ In^{-1}$]

Las velocidades de formación se obtienen de la siguiente forma

$$r_i = \frac{F_i}{n_{In}} \quad (5)$$

Con

r_i : velocidad de formación de la especie i [$mol\ min^{-1}\ mol\ In^{-1}$]

F_i : flujo molar de la especie i [$mol\ min^{-1}$]

n_{In} : moles de In en el catalizador [$mol\ In$]

Por otra parte, se calculó la aproximación al equilibrio, el cual es un parámetro que permite determinar de manera rigurosa la velocidad de reacción directa, a partir de la velocidad neta que se mide ($r_{neta} = r_{directa} - r_{inversa}$) [20]. Para el caso de un sistema que presenta un comportamiento ideal, la aproximación al equilibrio se define como:

$$\eta = \frac{Q}{K_{eq}} \quad (6)$$

Donde

η : aproximación al equilibrio [adimensional]

Q : cociente de reacción [adimensional]

K_{eq} : constante de equilibrio de la reacción

Si $\eta \ll 1$ la reacción estará lejos del equilibrio y predominará la velocidad directa, si $\eta \approx 1$ la reacción estará cerca del equilibrio, finalmente, si $\eta \geq 1$ la reacción estará más allá del equilibrio y predominará la velocidad inversa.

3.4. Limitaciones de transporte

Para interpretar los resultados de actividad catalítica de los catalizadores es importante identificar el régimen que domina las velocidades de reacción, ya sea el de la cinética química o el de

los fenómenos de transporte. Por esta razón, se utilizaron los criterios de Weisz-Prater y Mears para descartar limitaciones de transferencias en el lecho a las condiciones estudiadas (Anexo 7.5 y 7.6).

3.4.1. Criterio de Weisz-Prater para difusión interna

El criterio de Weisz-Prater corresponde a un parámetro adimensional que evalúa la influencia de la difusión de los poros de un catalizador en la velocidad de reacción, mediante la comparación entre esta velocidad de reacción medida y la velocidad de transporte de los reactivos hacia los sitios activos. Un valor del criterio menor o igual a 0,3 indica que las limitaciones por transferencia de masa son despreciables para reacciones de orden 2 o inferior. Por el contrario, valores superiores a 6 sugieren la presencia de limitaciones significativas debido a la difusión intrapartícula [21].

$$N_{W-P} = \frac{r_{obs} \cdot R_p^2}{C_s \cdot D_{eff}} \leq 0,3 \quad (7)$$

Donde

N_{W-P} : número de Weisz-Prater [adimensional]

r_{obs} : velocidad de reacción observada [$\text{mol cm}^{-3} \text{s}^{-1}$]

R_p : radio de partícula [cm]

C_s : concentración en la superficie [mol cm^{-3}]

D_{eff} : difusividad efectiva [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]

3.4.2. Criterio de Mears para difusión externa

El criterio de Mears es un parámetro adimensional que permite determinar si la transferencia de masa desde el seno de la fase fluida hacia la superficie del catalizador influye significativamente en la velocidad de reacción medida en un sistema catalítico. Cuando el valor del criterio es menor a 0,15 los efectos externos de la transferencia de masa pueden despreciarse, pues no hay gradientes de concentración entre el seno del gas y la superficie externa de la partícula del catalizador.

$$MR = \frac{r_{obs} \cdot \rho_b \cdot R_p \cdot n}{k_c \cdot C_{AB}} < 0,15 \quad (8)$$

Donde

MR : número de Mears para transferencia de masa externa [adimensional]

ρ_b : densidad del lecho catalítico [kg m^{-3}]

n : orden de reacción

k_c : constante de transferencia de masa [m s^{-1}]

C_{AB} : concentración volumétrica del reactivo [mol m^{-3}]

Por otro lado, para descartar la existencia de limitaciones de transferencia de calor Mears propuso que la temperatura del seno del fluido será semejante a la temperatura en la superficie externa de la partícula cada vez que

$$MR_H = \frac{|\Delta H_r| \cdot r_{obs} \cdot R_p \cdot E_{ap}}{h_t \cdot T_b^2 \cdot R} < 0,15 \quad (9)$$

Con

MR_H : número de Mears para transferencia de calor [adimensional]

ΔH_r : entalpía de reacción [kJ mol^{-1}]

h_t : coeficiente de transferencia de calor entre gas y la partícula [$\text{kJ m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$]

T_b : temperatura bulk del fluido [K]

4. Resultados y discusión

4.1. Caracterización de catalizadores

Los difractogramas obtenidos de los análisis XRD muestran las fases cristalinas en las que se encuentra el SiO_2 , In_2O_3 y el V_2O_5 , luego de la calcinación de cada catalizador. En primer lugar, el SiO_2 se encuentra en estado amorfo, lo que implica una estructura desordenada y no cristalina, propiedad que le confiere una alta porosidad y área superficial [22]. Por esta razón, los difractogramas no presentan picos agudos y bien definidos, en su lugar, alrededor de los $2\theta = 15^\circ - 30^\circ$ se presenta un lomo, reflejando la ausencia de planos repetidos regularmente.

Por otro lado, se identifica que el In_2O_3 cristaliza a su fase cúbica denominada c- In_2O_3 con picos característicos ubicados a los $30,5^\circ$ (plano 222), $35,4^\circ$ (400), $51,0^\circ$ (440) y $60,7^\circ$ (622), como se observa en los difractogramas de los catalizadores de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, con distintas densidades de In, de la Figura 4.1. Estudios DFT han demostrado que esta estructura, en especial sus superficies (110) y (111), son termodinámicamente estable en el rango de temperatura de la reacción de hidrogenación de CO_2 a metanol (entre 200°C y 300°C). Por un lado, Zhou et al. [23] predicen que el sitio activo

para la formación de metanol corresponde a la vacante de oxígeno en la superficie del c-In₂O₃ (110) parcialmente reducido, de esta forma se suprime la RWGS con menores barreras energéticas y menor energía de desorción de CH₃OH. Por otro lado, Martin et al. [9] sugieren que la superficie c-In₂O₃ (111) es la dominante en la reacción, por lo menos en catalizadores de In₂O₃/ZrO₂, en donde el metanol puede alcanzar una selectividad del 100%. En este mismo sentido, Rui et al. [24] observaron que para catalizadores de Pd/In₂O₃ se expone predominantemente la faceta c-In₂O₃ (111), la cual se caracteriza por su capacidad de promover una mejor adsorción disociativa de H₂ y facilitar la creación de vacantes de oxígeno.

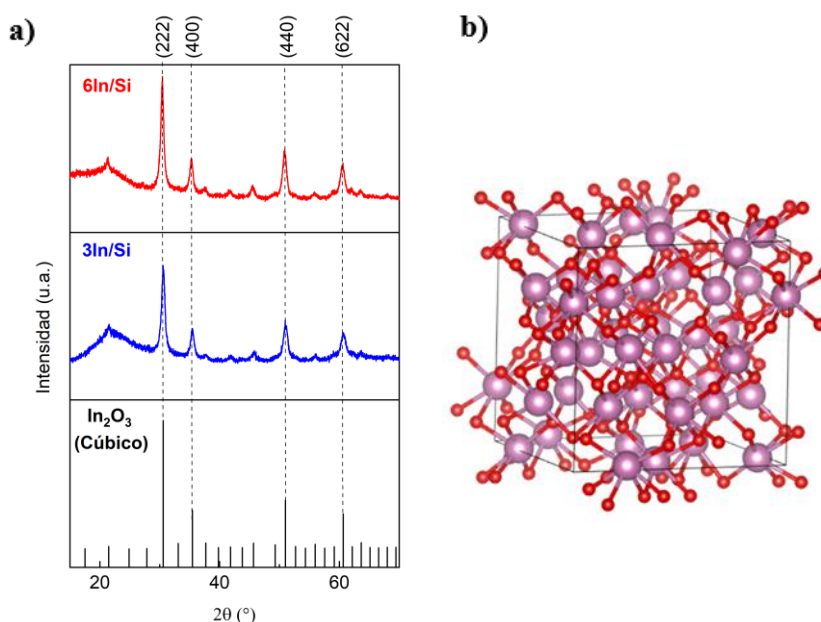


Figura 4.1. (a) Difractogramas para catalizadores de In₂O₃/SiO₂ con densidades superficiales de 3 y 6 In/nm². (b) Descripción esquemática c- In₂O₃.

Por su parte, el V₂O₅ no presenta fases cristalinas detectables debido a la baja carga de V resultante de la preparación de los catalizadores, formándose solo una monocapa de V₂O₅ bien dispersada en la superficie de aproximadamente 2 y 4 VO_x/nm². Khodakov et al. [25] reportaron que la difracción de rayos X no es capaz de identificar cristales de V₂O₅ en densidades superficiales menores a 4 VO_x/nm². Por esta razón, el difractograma del catalizador V₂O₅/SiO₂ solo presenta el lomo representativo de la sílice amorfa (Figura 7.1; Anexo 7.1.1).

En la Figura 4.2 se muestran los difractogramas de los catalizadores de V₂O₅/In₂O₃/SiO₂ agrupados por misma carga de moléculas de In por nm². En todos ellos se observa el lomo característico del SiO₂ amorfo y los picos representativos del c-In₂O₃, con disminuciones

despreciables en sus intensidades a medida que aumenta la carga de V, lo que sugiere tamaños de partículas similares para todos los catalizadores. Para comprobar esta hipótesis, se calculó el tamaño del cristal c-In₂O₃ escogiendo el pico dominante ubicado en $2\theta = 30,5^\circ$ correspondiente al plano (222), el cual es múltiplo del plano (111) [26]. Si bien anteriormente se mencionó que el plano (111) ha presentado mayor actividad para la hidrogenación de CO₂ a metanol, este no es identificable ni en la Figuras 4.1 (a) ni en la Figura 4.2 debido a la regla de selección de difracción, la cual menciona que para que sea visible en XRD un plano de una estructura cúbica centrada, la suma de los índices de Miller ($h + k + l$) debe ser un número par. Por esta razón, los difractogramas evidencian la presencia del plano (222) pero no la del (111). Sin embargo, este último puede observarse utilizando otras técnicas, como DFT o por Microscopía electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) [27]. La Tabla 4.1 evidencia que, si bien, todos los catalizadores poseen diámetros de partícula similares (entre 11 y 13 nm), aquellos catalizadores con menor carga de In por nm² son los que tienen menor tamaño, y, por ende, menores dominios. Además, se observa que el contenido de V tiene un efecto despreciable en el tamaño de partícula del cristal de In, pues al aumentar su carga, el cristal reduce su tamaño ligeramente, lo que evita que existan diferencias en el desempeño catalítico causadas por la sensibilidad estructural que ha evidenciado la reacción de hidrogenación de CO₂ a metanol [28]. Se obtuvo un tamaño de partícula similar entre los catalizadores debido al método de preparación, pues al sintetizar por el método IWI, la solución del precursor del óxido se ajustó al volumen de poros del soporte, lo que permitió su distribución de manera uniforme en la superficie del soporte.

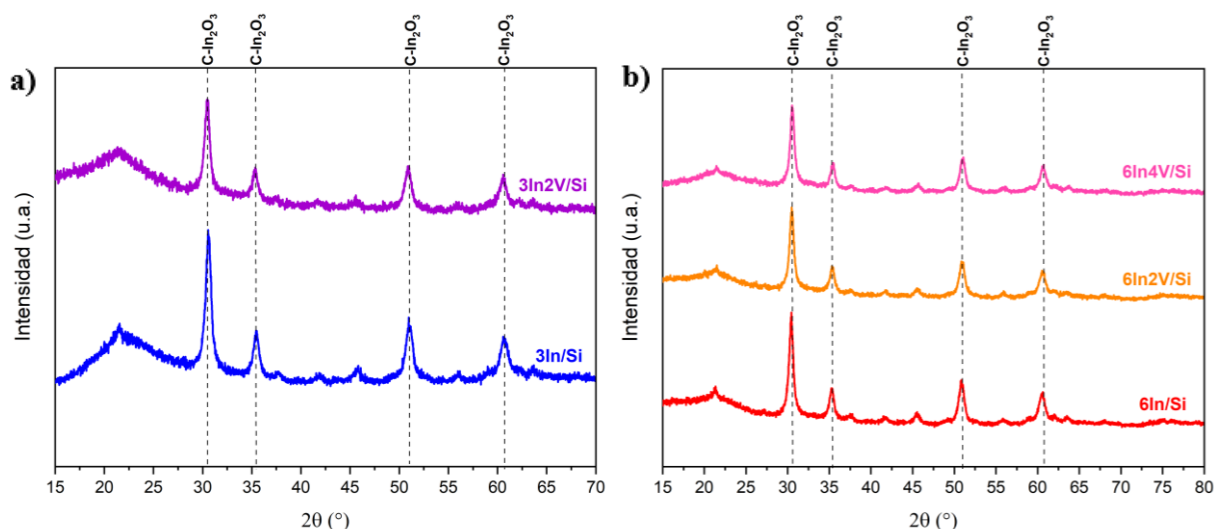


Figura 4.2. Difractogramas de los catalizadores estudiados. (a) Catalizadores 3In/nm² con 0 y 2 at./nm² de V. (b) Catalizadores 6In/nm² con 0,2 y 6 at./nm² de V.

Tabla 4.1. *Tamaño de cristales y densidades superficiales de V e In.*

Catalizador	$d_p \text{ In}_2\text{O}_3$ [nm] ^a	Densidad de In [nm ²]	Densidad de V [nm ²]
3In/Si	11,5	3,2	-
3In2V/Si	11,0	3,1	1,9
6In/Si	13,1	6,4	-
6In2V/Si	13,0	6,1	2,1
6In4V/Si	12,7	5,9	4,0

^a Diámetro de cristal calculado con la ecuación de Scherrer (Ec. 1)

Los resultados de TPR-H₂, en primer lugar, permitieron identificar la temperatura de reducción de las especies involucradas y, en segundo lugar, cuantificar el consumo de H₂ para estimar la cantidad de óxidos reducidos. Esta información es relevante para determinar el efecto que tiene el pretratamiento (1 bar, 280°C) de reacción en los catalizadores utilizados, sobre todo en el In₂O₃, el cual ha demostrado reducirse fácilmente a In₂O_{3-x} durante la hidrogenación de CO₂, generando vacancias de oxígeno en superficie [29].

En la Figura 4.3 se observan dos picos de reducción para los catalizadores de In₂O₃/SiO₂, el primero localizado en el rango de temperaturas entre los 200-400°C y el segundo entre los 500-700°C. Dado a que los picos aparecen en los mismos rangos de temperaturas se demuestra que ambos catalizadores presentan reducibilidades parecidas, pues no habrían diferencias significativas entre los band gap de ambos, o en otras palabras, la barreras energética que debe vencer el electrón para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción [30] durante la reducción es similar, lo que se debe a la similitud en el tamaño de dominio de In₂O₃ de ambos catalizadores. Ahora bien, ambos perfiles de reducción presentan diferencias en la intensidad de los picos, lo que se explica solamente en base al contenido de In₂O₃ en los catalizadores, ya que el SiO₂ es considerado como un soporte inerte debido a su gran estabilidad térmica, química y mecánica, por lo que no sufre reducción. El catalizador 6In/Si al tener una mayor carga nominal de In₂O₃ requiere de más H₂ para la reducción en comparación con el 3In/Si, el cual contiene menos In₂O₃, por lo que su pico es más intenso.

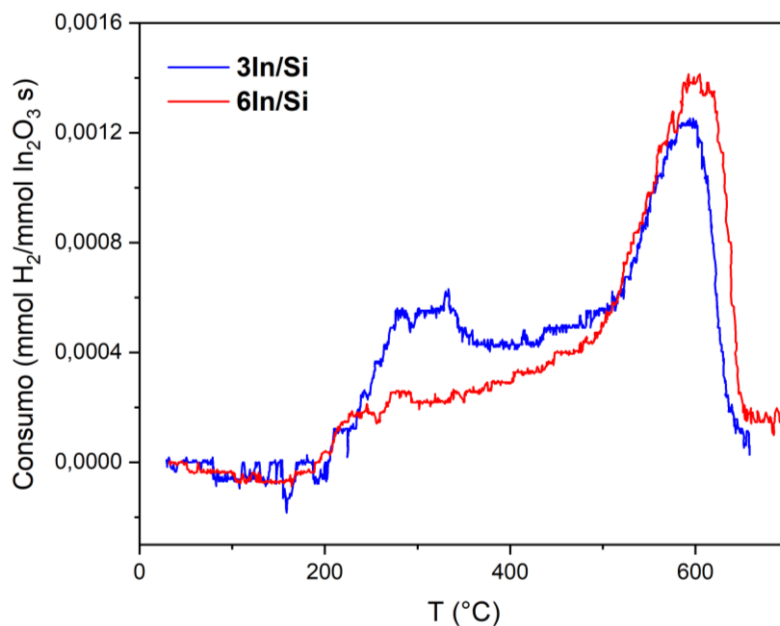


Figura 4.3. TPR- H_2 catalizadores 3In/Si y 6In/Si. Condiciones: 30 cm^3/min , 10% Ar/ H_2 y 2°C/min.

Para verificar el grado de reducción del In_2O_3 en los catalizadores, se calculó el consumo de H_2 para ambos perfiles de reducción. Para ello, se normalizó la señal del TCD con tal de que al integrar el área resultara directamente en el consumo de H_2 [mmol] por mmol de In_2O_3 , utilizando el factor de calibración y la masa de cada catalizador. En la Figura 7.3 (Anexo 7.1.3) se puede observar que para ambos catalizadores el consumo de H_2 es un valor cercano a 3, lo que concuerda con la estequiometría de la reacción de reducción ($In_2O_3 + 3H_2 \rightarrow 2In^0 + 3H_2O$). De esta forma, se confirma que todo el In_2O_3 se reduce a su forma metálica a temperaturas superiores a 600°C. Por lo tanto, durante el pretratamiento de los catalizadores a 280°C y 1 bar de H_2 , el In_2O_3 se reduciría parcialmente, lo que favorece la reacción de hidrogenación de CO_2 a metanol, pues se ha demostrado que el In^0 no es activo para la síntesis de dicho producto [9], sumado a que bajo las condiciones de reacción el In^0 se encuentra en estado líquido (melting point= 157°C), lo que generaría sinterización y baja densidad superficial del elemento activo.

Para el caso del catalizador de V_2O_5/SiO_2 , su perfil de reducción se muestra en la Figura 4.4. En ella se observa un solo pico de reducción aproximadamente a los 520°C. Koranne et al. [31] observaron 3 picos de reducción en catalizadores de V_2O_5/SiO_2 con distintas cargas de vanadio. El primer pico aparecía fijo a los 460°C, pero la ubicación del segundo y tercer pico dependía de la carga de vanadio, desplazándose a mayores temperaturas a medida que la carga aumentaba, en el rango de 540°C-580°C y 580°C-630°C, respectivamente. Sin embargo, los autores reconocen que el método de

preparación del vanadio y la presión parcial del H_2 juegan un rol importante al momento de determinar la reducibilidad del V_2O_5 , lo que explicaría la existencia de distintos perfiles de reducción para esta especie. Por otra parte, Roozeboom et al. [32] identificaron un solo pico de reducción para catalizadores de V_2O_5/Al_2O_3 con baja carga de vanadio ($< 2,1$ wt% de V) entre los $376^\circ C$ - $426^\circ C$. De esta forma, el único pico de reducción que presenta el catalizador V_2O_5/SiO_2 se debe a la baja carga nominal de V_2O_5 que posee, además de una distribución del elemento de manera uniforme en el soporte. Para cuantificar la cantidad de V_2O_5 reducido se calculó el consumo de H_2 de la misma forma que para los catalizadores de In_2O_3/SiO_2 , pero esta vez normalizando la señal por mmol de V_2O_5 en el catalizador. De esta forma, se observó un consumo de 2,5 (Figura 7.4 del Anexo 7.1.3), por lo que en base a la estequiometría ($V_2O_5 + 5H_2 \rightarrow 2V + 5H_2O$) se concluye que el V_2O_5 se reduce parcialmente. Para reducir completamente esta especie se requerirían de altas temperaturas ($>1000^\circ C$) debido a la estabilidad térmica del óxido. Por esta razón, el V_2O_5 , a las condiciones estudiadas, suele reducirse a su forma V_2O_4 o V_2O_3 , que son las especies parcialmente reducidas más estables [31].

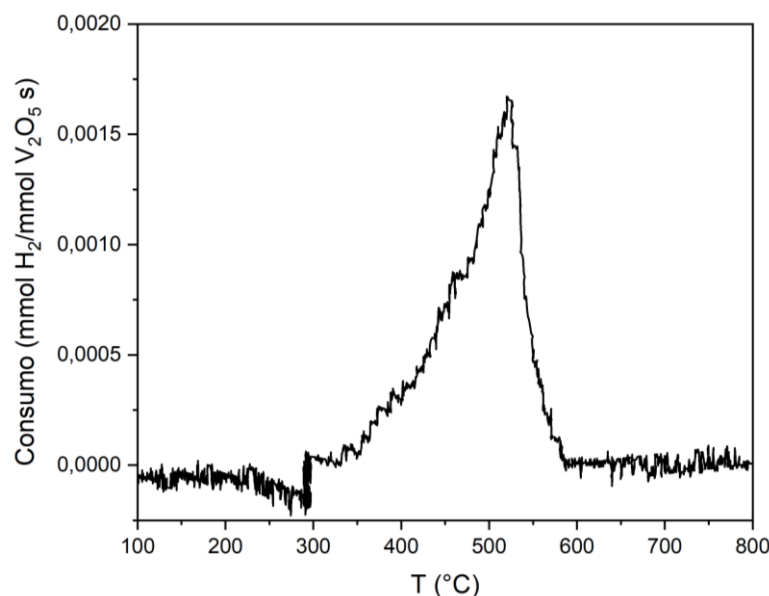


Figura 4.4. TPR- H_2 catalizador 2V/Si. Condición: $30\text{ cm}^3/\text{min}$ y 10% Ar/ H_2 . Calentamiento: $2^\circ C/\text{min}$ hasta $280^\circ C$ y $5^\circ C/\text{min}$ hasta $800^\circ C$.

La Figura 4.5 compara los perfiles de reducción con una isoterma en los catalizadores $V_2O_5/In_2O_3/SiO_2$, esto con el fin de simular las condiciones de pretratamiento de los materiales y evaluar el grado de reducción alcanzado previo a la reacción. En la Figura 4.5 (a) se muestra el perfil de reducción antes de la isoterma en donde se puede vislumbrar un pequeño hombro de reducción, más notoriamente para los catalizadores 6In2V/Si y 6In4V/Si. En la Figura 4.5 (b) se observa la

reducción durante la isoterma a 280°C, en donde se aprecia una leve disminución en su velocidad de reducción en el catalizador con mayor contenido de V; los demás catalizadores muestran una velocidad constante. Finalmente, en la Figura 4.5 (c) se presenta el perfil de reducción posterior a la isoterma. En ella se ve que entre los 300°C-400°C aparece una especie de pico de reducción, sobre todo para el catalizador 6In4V/Si, sin embargo, este corresponde a la parte final del pico observado en la Figura 4.5 (a). El efecto observado es consecuencia de la isoterma, que al mantener constante la temperatura durante un tiempo, provoca la disminución en la velocidad de consumo de H₂. Posterior a ella, dicha velocidad retoma su condición previa lo que origina esta especie de pico.

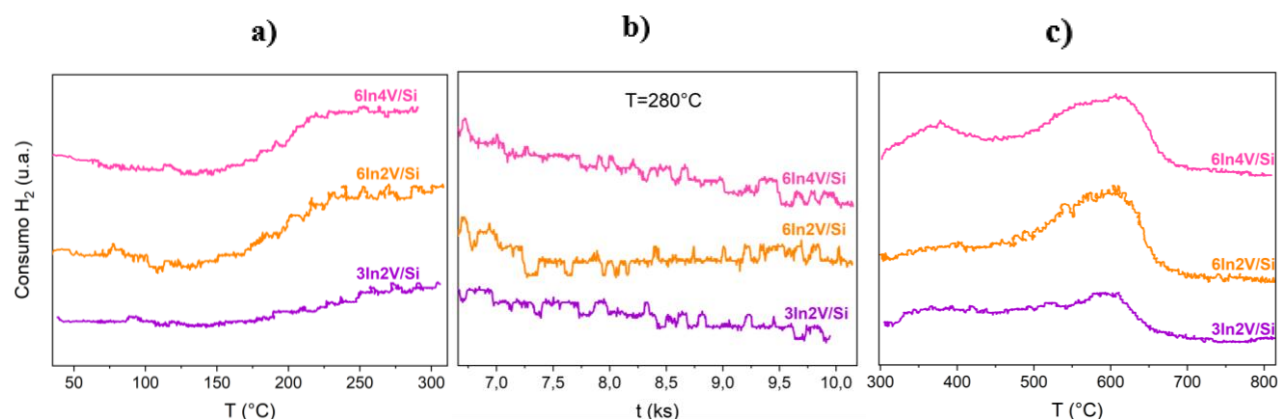


Figura 4.5. TPR-H₂ isotérmico para catalizadores V₂O₅/In₂O₃/SiO₂, normalizado por masa de catalizador. (a) Reducción previo a isoterma. (b) Reducción durante isoterma a 280°C por 1 hora. (c) Reducción posterior a isoterma.

Finalmente, se cuantificó el consumo de H₂ para cada uno de los perfiles de reducción isotérmicos de los catalizadores del estudio. En la Tabla 4.2 se muestra la razón de consumo total de H₂ experimental y teórico (asumiendo que todo el In₂O₃ y V₂O₅ se reducen a sus estados metálicos), además de los porcentajes de reducción hasta y después de la isoterma para cada catalizador. Lo primero que se observa es que los catalizadores 3In/Si, 3In2V/Si, 6In/Si y 6In2V/Si experimentan una reducción total en el rango completo de temperatura del ensayo de TPR-H₂, pues la razón experimental/teórico de consumo de H₂ es 1, mientras que 6In4V/Si y 2V/Si solo experimentan reducciones parciales, ya que el consumo experimental es menor que el teórico. Comparando los perfiles de reducción de los catalizadores In₂O₃/SiO₂ y 2V/Si (Figura 4.3 y Figura 4.4) se demuestra que el In₂O₃ se reduce más fácilmente que el V₂O₅, pues ambos catalizadores de In₂O₃ presentan picos de reducción a menores temperaturas. Por su parte, la reducción total de los catalizadores 3In2V/Si y 6In2V/Si evidencia que el In₂O₃ tiene un efecto en la reducción del V₂O₅, ya que, pese a que 2V/Si sólo experimenta una reducción parcial, al contar con contenido de In₂O₃ se favorece la reducción

total del V_2O_5 . Esto puede deberse a que las moléculas de V_2O_5 por sí solas no son capaces de disociar la molécula de H_2 , por lo que la presencia de In_2O_3 podría favorecer esta activación del hidrógeno, y así facilitar su reducción debido al contacto estrecho entre el In y V. Para el caso de 6In4V/Si que no se reduce completamente, el contacto entre In_2O_3 y V_2O_5 se agota antes de poder completar la reducción de toda la fase de vanadio, ya que el V_2O_5 podría estar cubriendo en gran medida al In_2O_3 . Con respecto al consumo de H_2 hasta la isoterma, se evidencia que, ante la presencia de V, se facilita la reducibilidad a menores temperaturas. Sin embargo, no es posible cuantificar la reducción ni el estado de oxidación alcanzado por cada especie, debido a que no se puede determinar cuál de las dos especies mejora su reducibilidad.

Tabla 4.2. Resultado consumo de H_2 para TPR- H_2 con isoterma intermedia.

Catalizador	Razón consumo total de H_2 experimental/teórico	Consumo H_2 hasta isoterma		Consumo H_2 después isoterma
		[mmol H_2 /gcat]	[%]	[%]
3In/Si	1,00	0,2	20	80
3In2V/Si	1,00	0,9	47,3	52,6
6In/Si	1,00	0,4	20	80
6In2V/Si	1,00	1,4	50	50
6In4V/Si	0,76	1,3	48,1	51,9
2V/Si	0,42	0	0	100

4.2. Actividad catalítica

La actividad catalítica se evaluó en primera medida como la comparación de las velocidades de formación de los productos mayoritarios versus el tiempo. Sobre todos los catalizadores a las temperaturas evaluadas, la producción de CO es mayor a la de CH_3OH . Además, a medida que la temperatura aumenta, la formación de ambas especies también lo hace. Sin embargo, para 3In2V/Si, 6In4V/Si y MF-6In2V/Si a la temperatura de 240°C no se detectó metanol, mientras que para 3In/Si tampoco se puede asegurar la producción de dicho compuesto a temperaturas menores a 280°C, ya que para este catalizador las pruebas catalíticas no incluyeron dichas temperaturas. Se sabe que la molécula de CO_2 se activa a temperaturas por sobre los 240°C [1]. Sin embargo, cuando la temperatura

de reacción es muy alta, la formación de metanol no se favorece dado al carácter exotérmico de la reacción.

Con respecto a la estabilidad de los productos, en todos los catalizadores se alcanza el estado estacionario luego de 2 horas de operación, aunque la formación de CO resulta ser más estable que la de metanol, alcanzando el estado estacionario dentro de las primeras mediciones. En cuanto a la actividad de los catalizadores, ninguno de ellos sufre desactivación luego de 20 horas de reacción, lo que se evidencia al comparar las velocidades de formación entre la condición inicial con la final (casi 24 horas después) a la misma temperatura, como se evidencia en la Figura 4.6 para el catalizador 6In/Si; similar comportamiento se observó con los demás catalizadores de este estudio (Anexo 7.3.1).

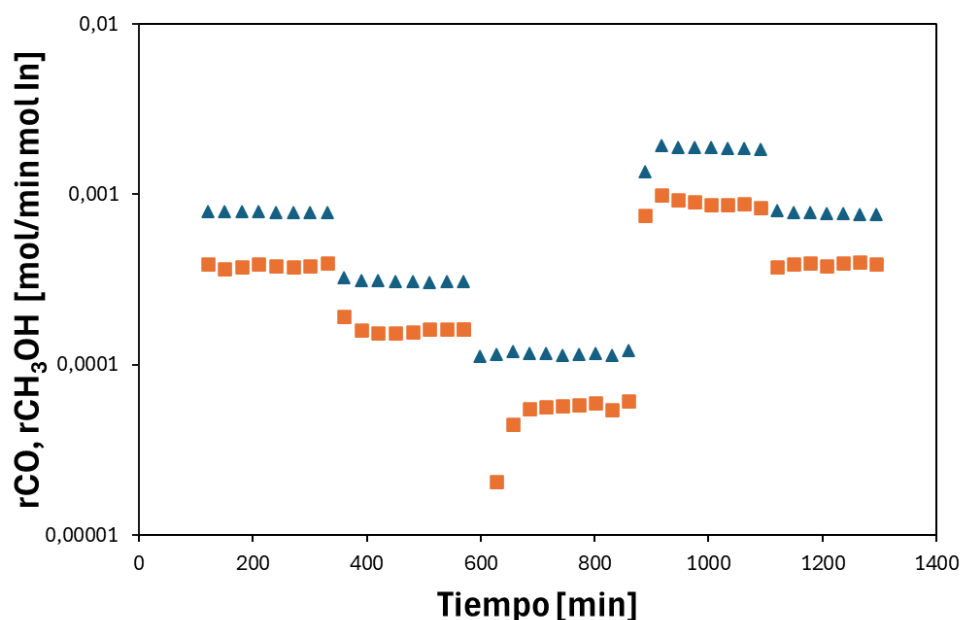


Figura 4.6. Velocidades de formación de CO (▲) y CH_3OH (■) para catalizador 6In/Si. Condiciones: $P=8$ bar, $H_2/CO_2=5,25$, $F_T=10$ cm³/min y $T=280^\circ C$, $260^\circ C$, $240^\circ C$, $300^\circ C$ y $280^\circ C$.

Para verificar que la velocidad neta medida es prácticamente igual a la velocidad directa, se calculó la aproximación al equilibrio de las reacciones de hidrogenación de CO_2 a metanol y la de la RWGS, en el rango de las temperaturas experimentales, para todos los catalizadores (Anexo 7.4). Todos los resultados obtenidos son como mínimo dos órdenes de magnitud menor a 1, siendo el catalizador 6In/Si el que presenta el parámetro de aproximación al equilibrio mayor, a la temperatura de $300^\circ C$ ($\eta = 6,1 \times 10^{-2}$). Para este catalizador se calculó la velocidad directa y se comparó con la velocidad neta, también conocida como velocidad medida, lo que se muestra en la Figura 4.7. De esta forma se concluye que el régimen de trabajo está muy lejos del equilibrio termodinámico, el cuál ha

sido estimado que se alcanza a temperaturas por sobre los 330°C [33], y que la velocidad neta es igual a la directa, por lo que todos los análisis del estudio se realizan simplemente en base a los valores de velocidad neta medida. Además, se descarta la ruta de formación de metanol a partir de una ruta en serie de transformación de CO₂ a CO vía RWGS seguida de la hidrogenación de CO ($CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$) [33], ya que se obtuvieron valores de η para la síntesis de metanol mayores que los obtenidos para la RWGS, siendo en este caso termodinámicamente imposible una ruta consecutiva como lo demostraron Lin et al. [34] sobre catalizadores de Cu/Zn/Al₂O₃.

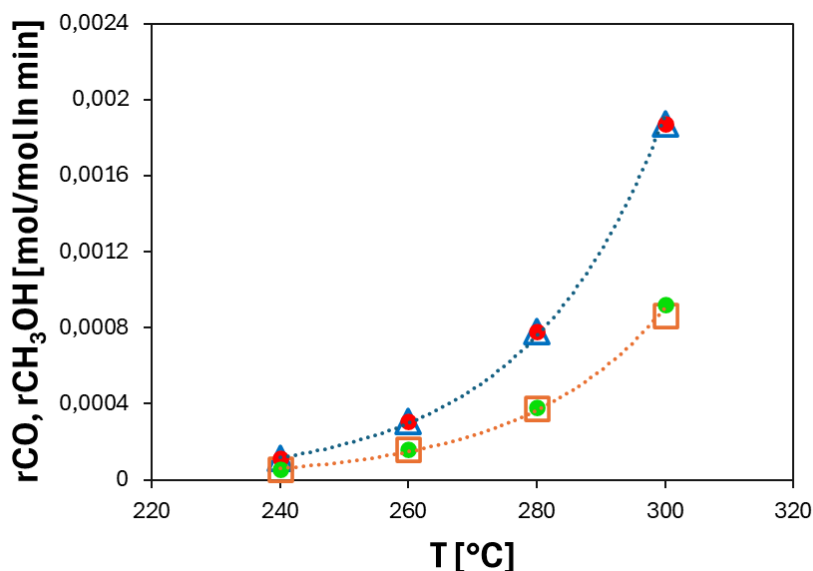


Figura 4.7. Comparación entre las velocidades netas (□) y directas (●) para la formación de CH₃OH junto a las velocidades netas (Δ) y directas (●) para la formación de CO sobre el catalizador 6In/Si a 6,72 bar H₂-1,28 bar CO₂ y, F_T=10 cm³/min.

Para analizar el efecto de la adición de V₂O₅ en los catalizadores de In₂O₃/SiO₂ utilizados para la hidrogenación de CO₂, la Figura 4.8 muestra las velocidades de formación de los productos, expresadas por gramos de catalizador y por moles de In para los catalizadores con densidad de 6In/nm², en función de la fracción molar de vanadio. Las velocidades normalizadas por el contenido de In permiten una comparación más justa, asumiendo que el sitio activo se encuentra en el cristal de In₂O₃, como lo ha reportado la literatura [23]. Para evidenciar de mejor forma la tendencia de los resultados, el eje correspondiente a la velocidad se representa en escala logarítmica. En ambos gráficos se observa que el aumento en la carga de V₂O₅ genera una leve disminución lineal en las velocidades de formación de ambos productos, principalmente en el metanol siguiendo el orden 6In/Si ≥ 6In₂V/Si ≥ 6In₄V/Si. Este efecto no se debe al tipo de cristal presente, pues como se mencionó anteriormente en el análisis de XRD, el c-In₂O₃ (222) es múltiplo del plano (111), y este ha demostrado

un buen desempeño catalítico en catalizadores soportados en In_2O_3 [9] [24]. Sin embargo, también se mencionó que el vanadio disminuye el tamaño del dominio del cristal de In, el cual está ligado directamente a la actividad catalítica, influyendo en la cantidad de sitios activos superficiales disponibles. De esta forma, el efecto observado indicaría que en este caso el vanadio podría estar cubriendo parcialmente los sitios activos del In_2O_3 , responsables de la adsorción y activación del CO_2 y/o del H_2 , disminuyendo así la actividad de los catalizadores. Para verificar esta conjetura, se evaluó el desempeño catalítico de una mezcla física entre los catalizadores 6In/Si y 2V/Si, evaluando el desempeño de un lecho con MF-6In2V/Si, preparado con el fin de entender el efecto de contacto entre el In_2O_3 y el V_2O_5 . El comportamiento obtenido tanto para CH_3OH como para CO en este catalizador es similar a los anteriores, la velocidad de formación de los productos por gramo de catalizador evidenció un menor valor, causado por el menor contenido de In_2O_3 en el material. Por otro lado, al normalizar por el contenido de In (Figura 4.8 b) se evidencia que las velocidades sobre la mezcla física son levemente menores, de esta forma se demuestra que el vanadio no tapa sitios activos del indio en los catalizadores impregnados con vanadio, por lo que la disminución en las velocidades de formación de los productos se podría deber al desarrollo de una reacción secundaria como la oxidación parcial de metanol, o bien, la descomposición de algún intermediario gaseoso (ácido fórmico, formaldehído, etc).

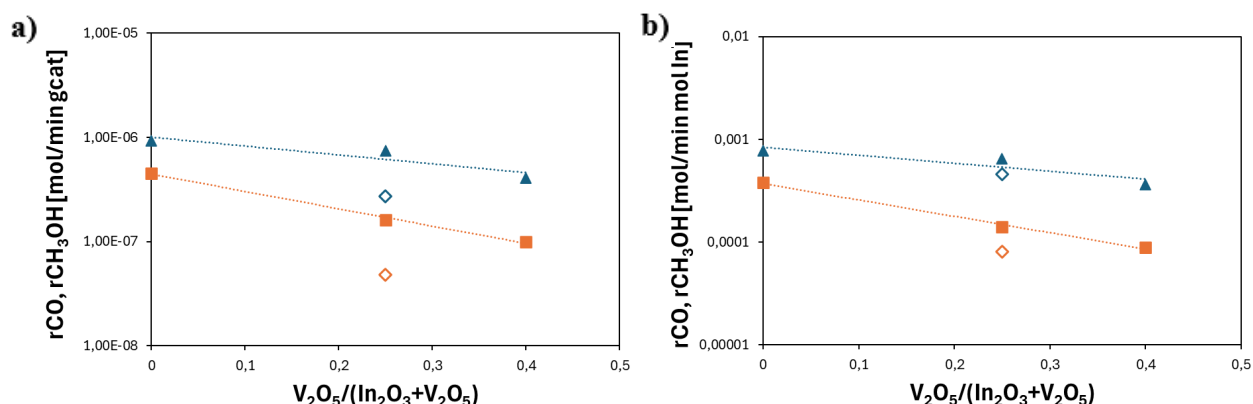


Figura 4.8. Velocidades de formación por (a) gramos de catalizador y (b) moles de In de CO ($\blacktriangle$) y CH_3OH ($\blacksquare$) en función de la razón molar V_2O_5 para los catalizadores con 6In/nm² y MF-6In2V/Si ($\diamond$, $\diamond$). Condiciones: 280°C, P=8 bar y $F_T=10 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Adicionalmente, es interesante notar que, como se mencionó anteriormente, al agregar un poco de vanadio al catalizador de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ambas velocidades de formación disminuyen. Sin embargo, si se sigue aumentando el contenido de V, la velocidad de CO disminuye aún más que la de CH_3OH , con una caída del 45% versus un 37%, respectivamente. Una hipótesis que podría explicar este

comportamiento es que el vanadio actúa como otro sitio activo para una reacción secundaria, en el cual se oxida el metanol a las temperaturas a las cuales se lleva a cabo el estudio, en consistencia con la conocida actividad del óxido de vanadio para la reacción de oxidación de metanol [35]. De hecho, sobre el catalizador preparado por mezcla física (MF-6In2V/Si) se observa que la velocidad de formación de metanol disminuye con respecto al catalizador 6In2V/Si, lo que se atribuye a que el metanol formado sobre el In_2O_3 se oxida al pasar a través del sitio de óxido de vanadio. Por su parte, también se observa una disminución de la selectividad a CO cuando el contenido de V aumenta, lo que sugiere que el CO también se oxida sobre el óxido de vanadio.

4.2.1. Efecto del tiempo de residencia

A las condiciones de operación típicas de la hidrogenación de CO_2 a metanol, el aumento en el tiempo de residencia (inverso de la velocidad espacial, SV^{-1}) favorece la conversión pues las moléculas de reactivos están en contacto por más tiempo con el catalizador. Es más, en catalizadores de In_2O_3 se han reportado selectividades cercanas al 100% a bajos tiempos de residencia [4]. Para evaluar el efecto del tiempo de residencia en los catalizadores del estudio, se midieron las velocidades de formación de metanol y monóxido de carbono a distintos flujos de alimentación, manteniendo constante las presiones parciales de CO_2 y H_2 , a temperatura y presión fija de 280°C y 8 bar, respectivamente. La Figura 4.9 muestra los resultados obtenidos para el catalizador 3In2V/Si, donde se observa un efecto más fuerte en la velocidad de formación de monóxido de carbono que en la de metanol. El CO decae linealmente a medida que aumenta el tiempo de residencia, esto podría explicarse por una posible inhibición por productos de la RWGS sobre los sitios activos. Por el contrario, el CH_3OH es poco sensible a los cambios, lo que indicaría que la formación de metanol ocurre mediante una ruta primaria de reacción, sin evidenciar un efecto causado por productos. Este comportamiento distinto en las velocidades de formación implicaría que los sitios activos de ambas reacciones serían distintos. Aun así, en todo momento se observa un predominio de la RWGS por sobre la hidrogenación de CO_2 a metanol. El efecto observado no se puede explicar por el agotamiento de los reactivos, ya que se realizó el estudio a conversiones menores al 5%, lo que garantiza una presión parcial de los reactivos suficientemente constante durante toda la evaluación.

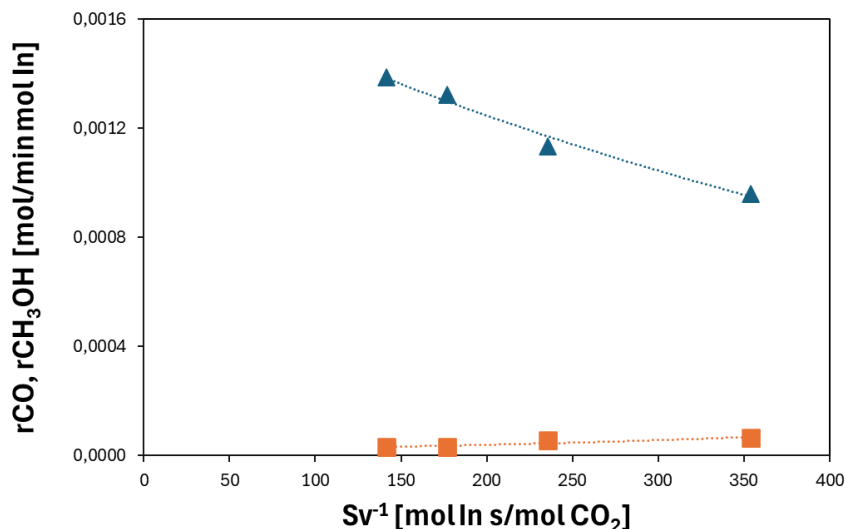


Figura 4.9. Efecto del tiempo de residencia en las velocidades de formación de CO (▲) y CH_3OH (■) para catalizador 3In2V/Si. Condiciones: $T=280^{\circ}C$, $P=8$ bar y $F_T=25, 20, 15$ y 10 cm^3/min , a 1,25 bar de CO_2 y 6,75 bar de H_2 .

En la Figura 4.10 se presentan las velocidades de formación de CH_3OH y CO en función de la conversión para todos los catalizadores del estudio. En estos gráficos se observa las mismas tendencias observadas en la Figura 4.9, lo que tiene sentido puesto que anteriormente se mencionó que la conversión global crece con el aumento del tiempo de residencia. Por otra parte, se observa que los catalizadores que presentan menor cantidad de vanadio son los que alcanzan mayores conversiones de CO_2 , mientras que los que poseen mayor cantidad de vanadio son los que presentan las conversiones más bajas, lo que se relaciona a la reconversión de CH_3OH a CO_2 . Ahora bien, indiscutiblemente para el rango de conversiones obtenidas, el catalizador 6In/Si es más activo a CH_3OH , mientras que para CO lo es el 3In2V/Si. Si se escoge una conversión arbitraria de 0,3 y se comparan las velocidades de formación de CO, el orden de actividad sería $3In2V/Si \geq 6In/Si \geq 6In2V/Si \geq 6In4V/Si = MF-6In2V/Si$. Esta última relación tiene sentido ya que 6In2V/Si y MF-6In2V/Si tienen la misma proporción de átomos de In y V por nm^2 . Para el metanol no tiene mucho sentido realizar este tipo de comparación, pues ya se concluyó anteriormente que su velocidad de formación se mantiene invariante a la conversión. Aún más, incluso si se tratase de hacer un análisis más riguroso, los distintos comportamientos estarían contemplados dentro del error de la estimación, ya que las velocidades obtenidas son bajas, en órdenes menores a $0,001 \text{ mol} \cdot \text{mol In}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Cabe destacar, que la velocidad no es proporcional a la conversión, pues ella depende del flujo molar de la especie en cuestión (Ec.5) y, por ende, depende del flujo total de alimentación, siendo esta la variable manipulada en la evaluación del efecto del tiempo de residencia. Por esta razón, la caída en la velocidad del CO no está relacionada con el aumento de la conversión, sino más bien se debe a la

variación en el flujo total de alimentación durante el experimento, lo que aumenta la inhibición por productos debido a la adsorción de H_2O en los sitios activos, o producto del mismo CO.

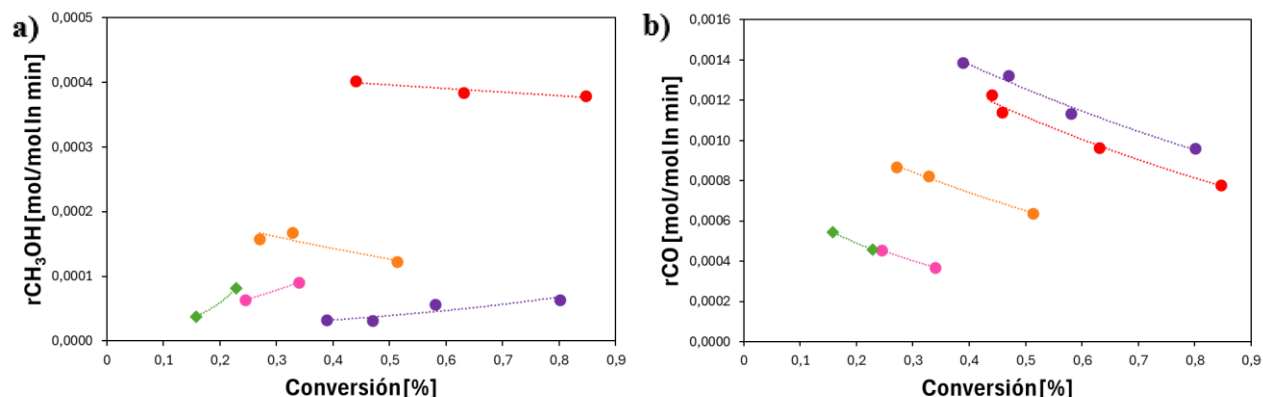


Figura 4.10. Velocidad de formación de (a) CH_3OH y (b) CO en función de la conversión para catalizadores: 6InSi (●), 3In2V/Si (●), 6In2V/Si (●), 6In4V/Si (●) y MF-6In2V/Si (◆). Condiciones: $T=280^\circ C$, $P=8$ bar y $F_T=25, 20, 15$ y 10 cm^3/min , a 1,25 bar de CO_2 y 6,75 bar de H_2 .

4.2.2. Energía de activación aparente

Para estimar la energía de activación aparente para la hidrogenación de CO_2 a metanol y la RWGS, se realizaron ensayos catalíticos a un mismo flujo de alimentación (10 cm^3/min) y distintas temperaturas, en un rango de $240^\circ C$ a $300^\circ C$ para todos los catalizadores a excepción del 3In/Si, para el cual los ensayos se realizaron entre $280^\circ C$ y $320^\circ C$, debido a que este catalizador era poco activo a metanol. Los resultados se plasmaron en un gráfico de Arrhenius como se observa en la Figura 4.11, de la cual se pueden determinar las energías de activación aparente a partir de la pendiente de la línea recta multiplicada por la constante de los gases ideales.

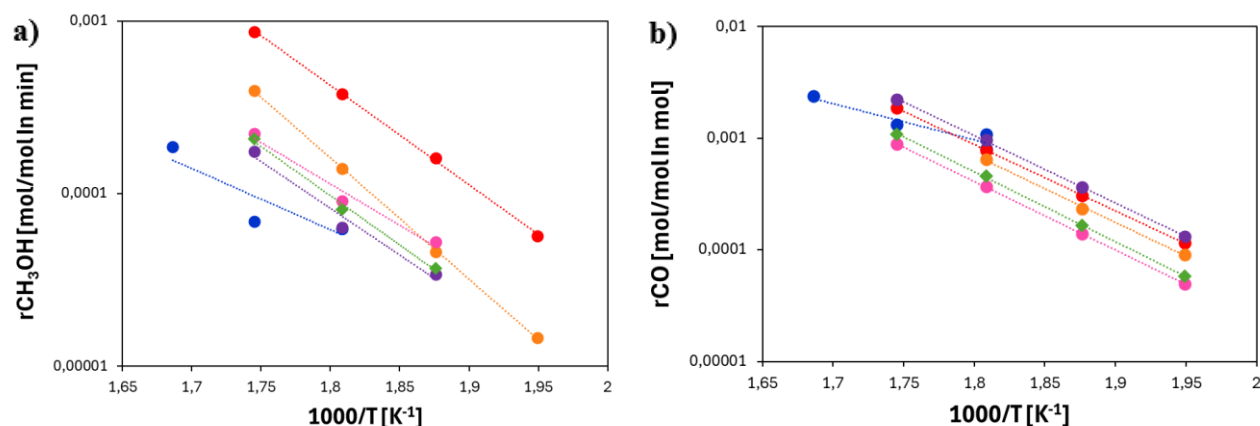


Figura 4.11. Gráfico tipo Arrhenius de: 3In/Si (●), 6InSi (●), 3In2V/Si (●), 6In2V/Si (●), 6In4V/Si (●) y MF-6In2V/Si (◆) para (a) CH_3OH y (b) CO . Condiciones de reacción: $P=8$ bar, $F_T=10$ cm^3/min y $T=240^\circ C, 260^\circ C, 280^\circ C, 300^\circ C$ y $320^\circ C$, a 1,25 bar de CO_2 y 6,75 bar de H_2 .

Los valores para las energías de activación aparente se reportan en la Tabla 4.3. Energías de activación aparentes. La menor E_{ap} para la formación de CH_3OH y CO se obtiene en el catalizador $3\text{In}/\text{Si}$, sin embargo, este es el valor de E_{ap} con mayor incertidumbre (mayor desviación estándar). Adicionalmente, las mediciones con este catalizador se hicieron en un rango distinto de temperaturas, 280°C - 320°C , lo que podría evidenciar cambios en la energía de activación aparente causadas por las menores coberturas de especie en superficies. Este efecto a temperaturas sobre 350°C también lo evidenció Frei et al. [36] quienes lo atribuyeron a un mayor acercamiento al equilibrio termodinámico. En general, se observa que las E_{ap} tanto para la formación de metanol como para formar CO no cambia significativamente con el contenido de vanadio, lo que indica que las cargas de V estudiadas no afectan la naturaleza del sitio activo, el cual se encontraría sobre el In_2O_3 . Adicionalmente, a partir de la similitud entre las energías de activación aparente para formar CO y metanol, se predice que la selectividad no debiese verse afectada significativamente por la temperatura.

Tabla 4.3. Energías de activación aparentes.

Catalizador	$E_{ap} \text{ CH}_3\text{OH} [\text{kJ}/\text{mol}]$	$E_{ap} \text{ CO} [\text{kJ}/\text{mol}]$
$3\text{In}/\text{Si}$	87 ± 44	82 ± 21
$3\text{In}_2\text{V}/\text{Si}$	125 ± 22	114 ± 2
$6\text{In}/\text{Si}$	108 ± 2	115 ± 1
$6\text{In}_2\text{VSi}$	136 ± 1	122 ± 4
$6\text{In}_4\text{VSi}$	111 ± 23	117 ± 1
MF- $6\text{In}_2\text{V}/\text{Si}$	121 ± 11	116 ± 4

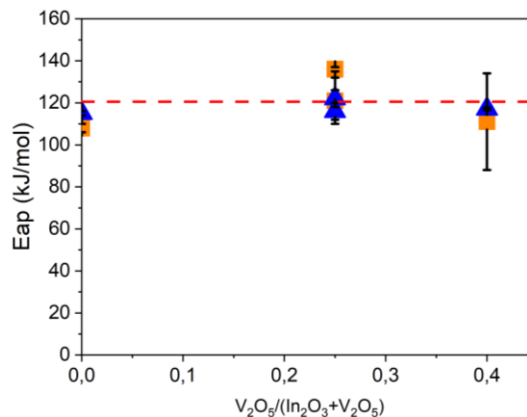


Figura 4.12. Energías de activación aparente de CH_3OH (■) y CO (▲) en función de la razón molar de V_2O_5 para los catalizadores con 6 at. In/nm^2 .

En la literatura se han reportado valores experimentales de energías de activación aparente para formar metanol y monóxido de carbono de 103 kJ/mol y 118 kJ/mol, respectivamente, en catalizadores de In_2O_3 puro [8]. Resultados similares fueron obtenidos por Ghosh et al. [33], quienes reportaron una E_{ap} de 90 kJ/mol para CH_3OH y 110 kJ/mol para CO . Para el cálculo de la energía del metanol debieron acotar la temperatura entre 200°C-300°C, pues descubrieron que a mayores temperaturas los puntos no se ajustaban a la tendencia lineal debido a la limitación de la reacción a altas temperaturas por la cercanía al equilibrio. Por su parte, Frei et al. [37] estudiaron las reacciones sobre catalizadores de In_2O_3 soportados sobre los óxidos metálicos: CeO_2 , Al_2O_3 , t- ZrO_2 y m- ZrO_2 , a 5 MPa, razón $\text{H}_2:\text{CO}_2=4$ y temperaturas entre 493K-673K (220-400°C). En los primeros tres soportes, las energías de activación resultaron ser 109, 102 y 103 kJ/mol para el metanol, y 122, 117 y 120 kJ/mol para el CO , respectivamente, coincidiendo con las energías obtenidas para el In_2O_3 puro, mientras que en m- ZrO_2 las E_{ap} de ambas especies se redujeron a 89 kJ/mol y 112 kJ/mol, lo que fue asociado a una mayor cantidad de vacantes en el In_2O_3 y la más fácil adsorción de CO_2 .

4.2.3. Efecto de las presiones parciales

En las Figuras 4.13 y 4.14 se muestra el efecto de las presiones parciales de los reactivos en las velocidades de formación de metanol y monóxido de carbono para todos los catalizadores del estudio. Se observa que la presión de H_2 no presenta efecto alguno en las velocidades de formación de CH_3OH y CO , ambos con órdenes aparentes cercanos a 0. Para el caso del efecto de la presión parcial de CO_2 , se observa un aumento en la velocidad del CO con la presión de CO_2 , con orden aparente entre 0,3-0,6, mientras que la velocidad de formación de metanol es esencialmente invariante con la presión de dióxido de carbono en la alimentación.

Que en la Figura 4.13 (a) no se evidencie impacto alguno de la P_{H_2} en la velocidad de formación de metanol, no descarta exactamente un efecto de esta variable, pues se ha demostrado que en catalizadores de In_2O_3 el aumento de la presión de H_2 mejora el rendimiento de metanol ya que el hidrógeno tiene mayores oportunidades de adsorberse en la superficie del catalizador [38]. Aún más, un aumento de la presión parcial de H_2 combinado con la disminución de la presión de CO_2 favorece la hidrogenación a metanol por sobre el CO a medida que la razón H_2/CO_2 aumenta a 4:1 [33]. Una explicación para el comportamiento observado podría ser que, a las condiciones de reacción estudiadas, la velocidad se encuentre en una zona de alta saturación del intermediario más abundante en superficie, que contendría hidrógeno, por lo que un aumento adicional en la presión parcial no aumenta la cobertura superficial del reactivo, teniendo como consecuencia la insensibilidad de la

velocidad de metanol ante un cambio en la presión parcial de H_2 . Además, para el desarrollo de un mecanismo de reacción, este resultado indicaría que tanto en el numerador como en el denominador se tendría un orden similar respecto a P_{H_2} .

Por su parte, en la Figura 4.14 (b), se observa un efecto positivo de P_{CO_2} sobre la velocidad de formación de CO en todos los catalizadores, lo que es consistente con lo reportado por Li et al. [39], quienes demostraron que la RWGS depende más fuertemente de la presión de CO_2 que de la de H_2 , asumiendo como paso limitante de la reacción a la disociación de la molécula del CO_2 . De esta forma, se deduce que los productos de reacción no compartirían la misma etapa limitante de velocidad.

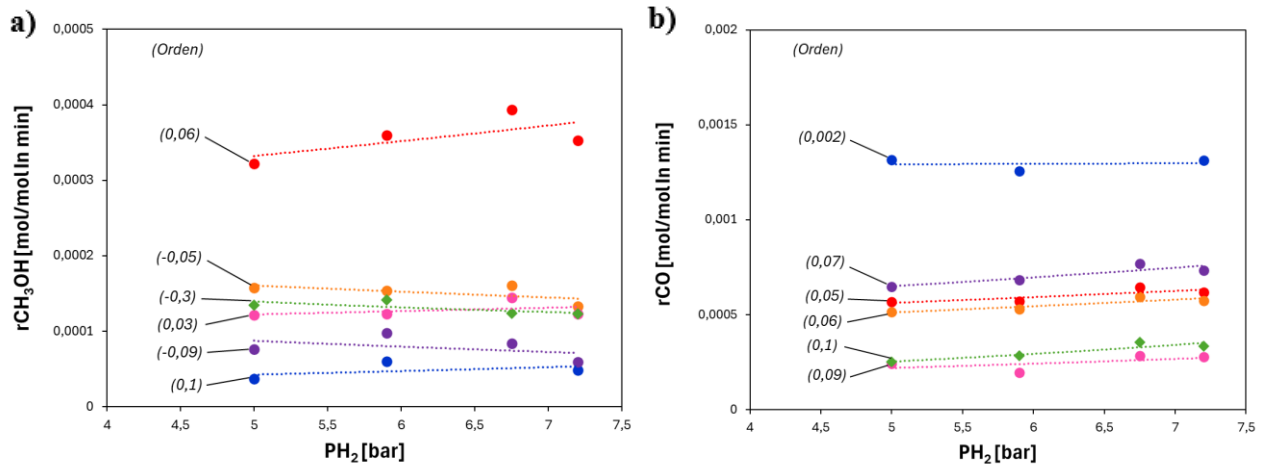


Figura 4.13. Efecto de la presión de H_2 en la producción de (a) CH_3OH y (b) CO para los catalizadores: 3In/Si (●), 6InSi (●), 3In2V/Si (●), 6In2V/Si (●), 6In4V/Si (●) y MF-6In2V/Si (◆). Condición: $P_{CO_2}=0,8$ bar, $T=280^\circ C$ y $F_T=10$ cm^3/min .

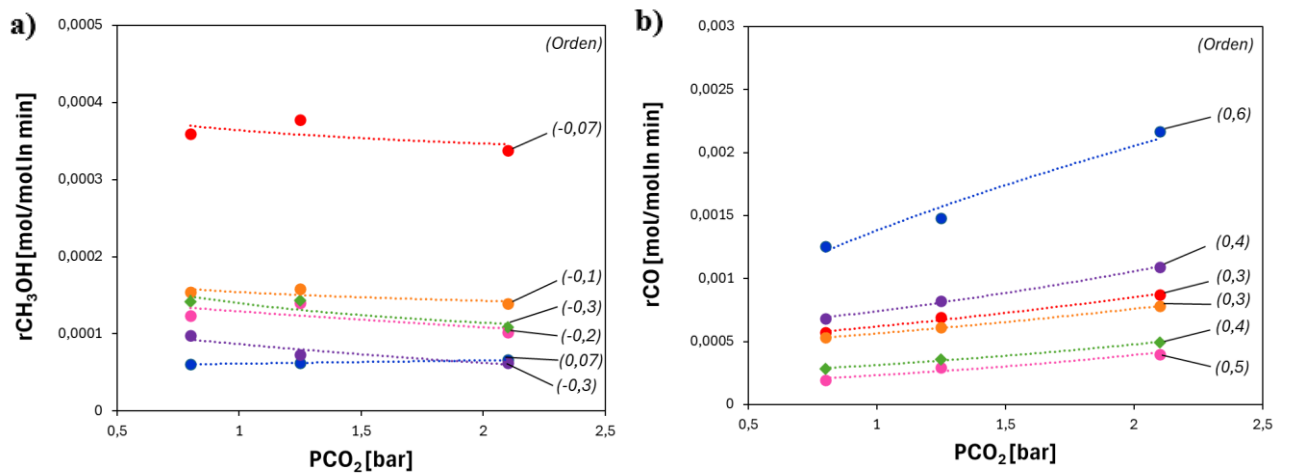


Figura 4.14. Efecto de la presión de CO_2 en la producción de (a) CH_3OH y (b) CO para los catalizadores: 3In/Si (●), 6InSi (●), 3In2V/Si (●), 6In2V/Si (●), 6In4V/Si (●) y MF-6In2V/Si (◆). Condición: $P_{H_2}=5,9$ bar, $T=280^\circ C$ y $F_T=10$ cm^3/min .

4.2.4. Selectividad

A diferencia de la conversión de CO_2 , la cual crece con el aumento de la temperatura, la selectividad se ve limitada termodinámicamente a altas temperaturas, condición a la cual se favorece la RWGS. En general, los catalizadores de In_2O_3 se caracterizan por mostrar altas selectividades a metanol principalmente por su capacidad de inhibir la RWGS [40], producto de la alta cobertura de especies formiato en superficie [12]. Sin embargo, cuando la temperatura de reacción aumenta de 240°C a 360°C , la selectividad a CH_3OH decrece significativamente de 95,9 a 17,8% en c- In_2O_3 [40]. Por su parte, catalizadores de $\text{Pt}/\text{In}_2\text{O}_3$ muestran 100% de selectividad a metanol bajo los 225°C y 74% a 275°C [1], mientras que para catalizadores de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, Stangeland et al. [41] reportaron una selectividad máxima del 24%. En la Figura 4.14 se muestran las selectividades a CH_3OH de los catalizadores del estudio a diferentes condiciones de temperaturas. Los valores de selectividades hacia metanol obtenidas son menores al 40%. Los catalizadores con menor contenido de In_2O_3 son los que presentan las selectividades a metanol más bajas, mientras el catalizador con mayor contenido de In_2O_3 es el que muestra la mayor selectividad a metanol, disminuyendo con cada adición de V_2O_5 . En general, las selectividades se mantienen constantes al aumentar la temperatura, o disminuyen ligeramente, lo que se debe a la similitud de las energías de activación aparente para la formación de CO y CH_3OH , fenómeno totalmente distinto a lo presentado en los catalizadores basados en Cu , los cuales muestran un pronunciado decaimiento en selectividad a medida que aumenta la temperatura, causado por la significativamente mayor E_{ap} para formar CO que metanol [42].

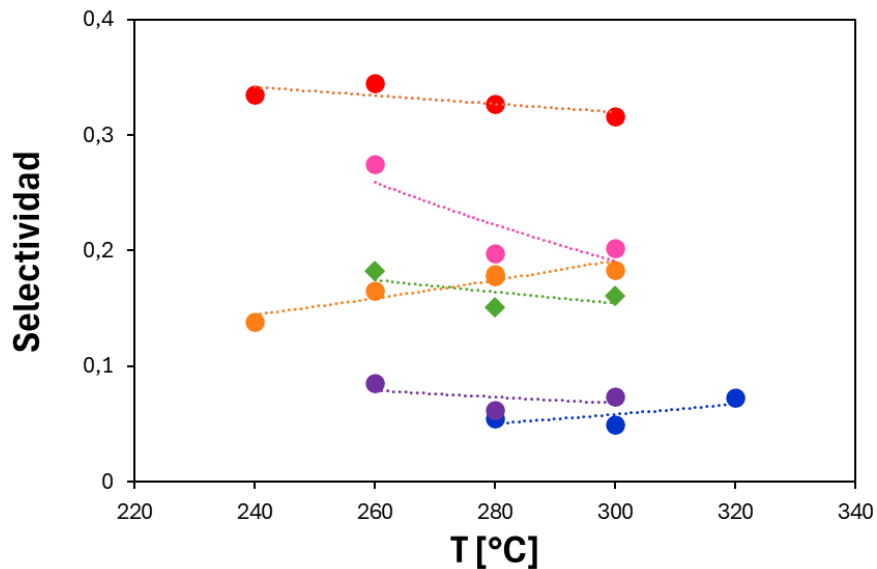


Figura 4.15. Selectividad a CH_3OH para los catalizadores: 3In/Si (●), 6InSi (●), 3In2V/Si (●), 6In2V/Si (●), 6In4V/Si (●) y MF-6In2V/Si (◆). Condiciones: $P=8$ bar, $F_T=10$ cm^3/min y $T=240, 260, 280, 300$ y 320°C , a 1,25 bar de CO_2 y 6,75 bar de H_2 .

Para evaluar la influencia de la presencia de V_2O_5 en los catalizadores de In_2O_3/SiO_2 en la selectividad de la hidrogenación de CO_2 para la formación de metanol, en la Figura 4.15 se muestran las selectividades en función del contenido de V_2O_5 , para los catalizadores con mayor contenido de In (6 at. /nm²). Se obtiene la mayor selectividad cuando el catalizador no contiene V_2O_5 . Cuando se incorpora esta especie, la selectividad disminuye hasta un mínimo a partir del cual pareciera mantenerse constante a mayores contenidos de V. De hecho, se demostró anteriormente que la velocidad de formación de metanol disminuye con el aumento del contenido de vanadio en el catalizador. Dado que la diferencia entre las selectividades de los catalizadores 6In2V/Si y 6In4V/Si pareciese no ser significativa, esto indicaría que, a cierta carga de V, la selectividad permanece invariable. Por su parte, la selectividad sobre el lecho con mezcla física (MF-6In2V/Si) resultó ligeramente menor a la observada sobre el catalizador equivalente (6In2V/Si), lo que sugiere que la reacción secundaria de oxidación de metanol sobre el óxido de vanadio es algo más favorecida que la oxidación de CO sobre esta misma fase a las condiciones de reacción estudiadas.

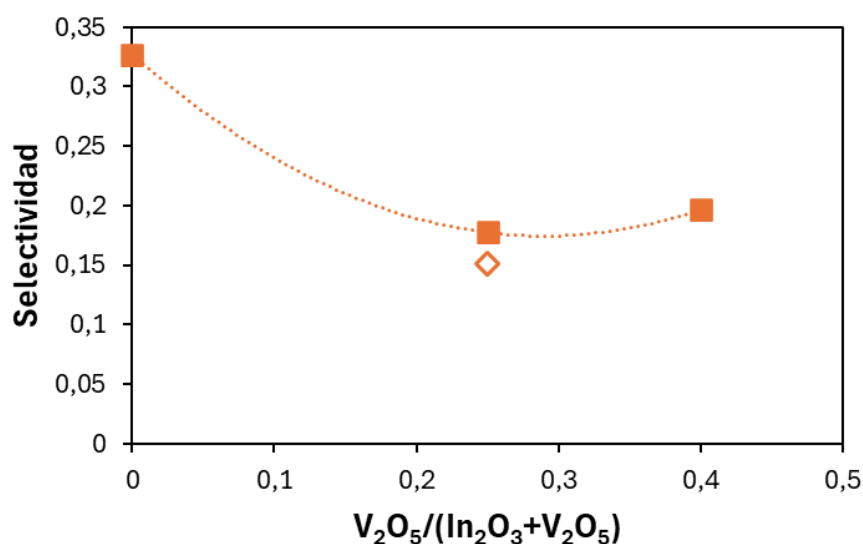


Figura 4.16. Selectividad del metanol en función de la razón molar V_2O_5/In_2O_3 para los catalizadores con 6 at. In/nm² (■) y mezcla física MF-6In2V/Si (◊). Condiciones: 280°C, P=8 bar y $F_T=10\text{ cm}^3/\text{min}$, a 1,25 bar de CO_2 y 6,75 bar de H_2 .

5. Conclusiones

Todos los catalizadores sintetizados presentan la estructura cristalina $c\text{-In}_2\text{O}_3$, sin detección de cristales de V_2O_5 debido a su baja densidad superficial. Similar tamaño medio de cristal de In_2O_3 (11-13 nm) en los catalizadores estudiados permite descartar el efecto estructural en el desempeño catalítico.

El aumento del contenido de V_2O_5 en los catalizadores disminuyó las velocidades de formación de CH_3OH y CO , lo que sería causado por una reacción parásito de oxidación del CH_3OH y CO a CO_2 sobre el V_2O_5 . El aumento en la selectividad a metanol a altos contenidos de V se debería a que existiría una oxidación preferencial del CO a CO_2 , en lugar de la oxidación de metanol.

A través de la evaluación del efecto del tiempo de residencia se evidenció una inhibición por productos sobre la reacción RWGS presumiblemente por la adsorción de H_2O en los sitios activos o por el mismo CO , sin afectar la formación de metanol, lo que sugiere una ruta primaria de reacción, además de la posibilidad de que los sitios activos de ambas reacciones podrían ser distintos.

El análisis de las presiones parciales mostró que la velocidad de formación de CH_3OH no depende de P_{CO_2} ni P_{H_2} , posiblemente por una alta saturación del intermediario más abundante en superficie, para las condiciones de reacción evaluadas. En cambio, la velocidad de formación de CO presentó una leve dependencia con P_{CO_2} , pero no de P_{H_2} , lo que sugiere que dichos productos no compartirían la misma etapa limitante de velocidad.

Las energías de activación aparente para la hidrogenación de CO_2 a metanol y la RWGS sobre todos los catalizadores estudiados, no cambia significativamente con el contenido de vanadio, lo que indica que la incorporación de V no afecta la naturaleza del sitio activo.

El incremento de la actividad catalítica de metanol con el contenido de V observado en un trabajo previo, no se debió a una sinergia derivada de la interacción In-V, sino a un aumento de la dispersión de la fase activa. Al descartar los efectos de sensibilidad estructural en catalizadores con similares dominios de In_2O_3 , el V no aporta a la velocidad de formación de metanol, más bien, permite que se lleve a cabo una reacción parásita de oxidación de metanol y CO .

6. Referencias

- [1] X. Liu, H. Zhang, J. Du, and J. Liao, "Research progress of methanol production via CO₂ hydrogenation: Mechanism and catalysts," Sep. 01, 2024, *Institution of Chemical Engineers*. doi: 10.1016/j.psep.2024.07.018.
- [2] H. Mansour and E. Iglesia, "Mechanistic Connections between CO₂ and CO Hydrogenation on Dispersed Ruthenium Nanoparticles," *J Am Chem Soc*, vol. 143, no. 30, pp. 11582–11594, Aug. 2021, doi: 10.1021/jacs.1c04298.
- [3] J. Zhong, X. Yang, Z. Wu, B. Liang, Y. Huang, and T. Zhang, "State of the art and perspectives in heterogeneous catalysis of CO₂ hydrogenation to methanol," Mar. 07, 2020, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/c9cs00614a.
- [4] S. Dang *et al.*, "Rationally designed indium oxide catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol with high activity and selectivity," 2020. [Online]. Available: <https://www.science.org>
- [5] S. Ay, M. Ozdemir, and M. Melikoglu, "Effects of metal promotion on the performance, catalytic activity, selectivity and deactivation rates of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 175, pp. 146–160, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.cherd.2021.08.039.
- [6] X. Jiang, X. Nie, X. Guo, C. Song, and J. G. Chen, "Recent Advances in Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol via Heterogeneous Catalysis," Aug. 12, 2020, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00723.
- [7] N. J. Azhari *et al.*, "Methanol synthesis from CO₂: A mechanistic overview," *Results in Engineering*, vol. 16, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.rineng.2022.100711.
- [8] D. Cai, Y. Cai, K. B. Tan, and G. Zhan, "Recent Advances of Indium Oxide-Based Catalysts for CO₂ Hydrogenation to Methanol: Experimental and Theoretical," Apr. 01, 2023, *MDPI*. doi: 10.3390/ma16072803.
- [9] O. Martin *et al.*, "Indium Oxide as a Superior Catalyst for Methanol Synthesis by CO₂ Hydrogenation," *Angewandte Chemie*, vol. 128, no. 21, pp. 6369–6373, May 2016, doi: 10.1002/ange.201600943.
- [10] N. Rui, Z. Wang, K. Sun, J. Ye, Q. Ge, and C. jun Liu, "CO₂ hydrogenation to methanol over Pd/In₂O₃: effects of Pd and oxygen vacancy," *Appl Catal B*, vol. 218, pp. 488–497, 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.06.069.
- [11] R. Zou, M. Liu, C. Shen, K. Sun, and C. J. Liu, "In situ DRIFTS and DFT study of CO₂ hydrogenation over the In₂O₃ catalyst," *Chemical Communications*, vol. 60, no. 14, pp. 1872–1875, Jan. 2024, doi: 10.1039/d3cc05973a.
- [12] M. Ren, Y. Zhang, X. Wang, and H. Qiu, "Catalytic Hydrogenation of CO₂ to Methanol: A Review," Apr. 01, 2022, *MDPI*. doi: 10.3390/catal12040403.
- [13] C.-Y. Chou and R. F. Lobo, "Direct Conversion of CO₂ into Methanol over Promoted Indium Oxide-based Catalysts," 2019. [Online]. Available: <http://www.elsevier.com/open-access/userlicense/1.0/>
- [14] C. Prado, "Efecto de la razón molar In/V en catalizadores de In₂O₃ promovidos con V₂O₅ sobre su actividad y selectividad para la hidrogenación de CO₂ hacia metanol," Tesis, Universidad de Concepción, Concepción, 2024.
- [15] Deo G and Wachs IE, "Reactivity of Supported Vanadium Oxide Catalysts: The Partial Oxidation of Methanol," *Journal of catalyst*, pp. 323–334, 1994.
- [16] X. Jiang *et al.*, "CO₂-Assisted Oxidative Dehydrogenation of Propane over VO_x/In₂O₃ Catalysts: Interplay between Redox Property and Acid–Base Interactions," *ACS Catal*, vol. 12, no. 18, pp. 11239–11252, Sep. 2022, doi: 10.1021/acscatal.2c02099.

- [17] Z. Helali, A. Jedidi, O. A. Syzgantseva, M. Calatayud, and C. Minot, "Scaling reducibility of metal oxides," *Theor Chem Acc*, vol. 136, no. 9, Sep. 2017, doi: 10.1007/s00214-017-2130-y.
- [18] U. S. . Ozkan, *Design of heterogeneous catalysts : new approaches based on synthesis, characterization and modeling*. Wiley-VCH, 2009.
- [19] F. Villagra, "Aspectos mecanísticos de la metanación de CO₂ sobre catalizadores bimetalicos Ni-Co," 2022.
- [20] J. M. . Smith, H. C. . Van Ness, M. M. . Abbott, and M. T. . Swihart, *Introduction to chemical engineering thermodynamics*. McGraw-Hill Education, 2018.
- [21] M. Albert. Vannice, *Kinetics of catalytic reactions*. Springer, 2005.
- [22] P. S. Shinde *et al.*, "A brief overview of recent progress in porous silica as catalyst supports," 2021, *MDPI AG*. doi: 10.3390/jcs5030075.
- [23] Z. Zhou, B. Qin, S. Li, and Y. Sun, "A DFT-based microkinetic study on methanol synthesis from CO₂hydrogenation over the In₂O₃catalyst," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 23, no. 3, pp. 1888–1895, Jan. 2021, doi: 10.1039/d0cp05947a.
- [24] N. Rui, Z. Wang, K. Sun, J. Ye, Q. Ge, and C. jun Liu, "CO₂ hydrogenation to methanol over Pd/In₂O₃: effects of Pd and oxygen vacancy," *Appl Catal B*, vol. 218, pp. 488–497, 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.06.069.
- [25] A. Khodakov, B. Olthof, A. T. Bell, and E. Iglesia, "Structure and Catalytic Properties of Supported Vanadium Oxides: Support Effects on Oxidative Dehydrogenation Reactions The effects of support (Al," 1999. [Online]. Available: <http://www.idealibrary.comon>
- [26] M. S. Frei, "Design of Indium Oxide-Based Catalysts for Sustainable Methanol Production."
- [27] B. D. Cullity and S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*. Pearson Education Limited, 2014.
- [28] A. Karelovic and P. Ruiz, "The role of copper particle size in low pressure methanol synthesis via CO₂ hydrogenation over Cu/ZnO catalysts," *Catal Sci Technol*, vol. 5, no. 2, pp. 869–881, Feb. 2015, doi: 10.1039/c4cy00848k.
- [29] H. Wang *et al.*, "Triple the steady-state reaction rate by decorating the In₂O₃ surface with SiO_x for CO₂ hydrogenation," *Journal of Energy Chemistry*, vol. 95, pp. 96–105, Aug. 2024, doi: 10.1016/j.jechem.2024.03.041.
- [30] Z. Helali, A. Jedidi, O. A. Syzgantseva, M. Calatayud, and C. Minot, "Scaling reducibility of metal oxides," *Theor Chem Acc*, vol. 136, no. 9, Sep. 2017, doi: 10.1007/s00214-017-2130-y.
- [31] M. Koranne, J. Goodwin, and G. Marcelin, "Characterization of Silica-and Alumina-Supported Vanadia Catalysts Using Temperature Programmed Reduction," *J Catal*, pp. 369–377, Jan. 1994.
- [32] F. Roozeboom, M. C. Mltlelmeljer-Hazeleger, J. A. Moulijn, J. Moderna, V. H. J. De Beer, and P. J. Sellings, "A Raman Spectroscopic and Temperature-Programmed Reduction Study of Monolayer and Crystal-Type Vanadia on Various Supports12," 1980. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [33] S. Ghosh, J. Sebastian, L. Olsson, and D. Creaser, "Experimental and kinetic modeling studies of methanol synthesis from CO₂ hydrogenation using In₂O₃ catalyst," *Chemical Engineering Journal*, vol. 416, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2021.129120.
- [34] T. C. Lin and A. Bhan, "Rates and reversibility of CO₂ hydrogenation on Cu-based catalysts," *J Catal*, vol. 429, Jan. 2024, doi: 10.1016/j.jcat.2023.115214.

- [35] D. Gasser and A. Baiker', "Methanol Oxidation on Vanadium Oxide Catalyst Prepared by in Situ Activation of Amorphous Vanadium Pentoxide Precursor," 1988.
- [36] M. S. Frei *et al.*, "Mechanism and microkinetics of methanol synthesis via CO₂ hydrogenation on indium oxide," *J Catal*, vol. 361, pp. 313–321, May 2018, doi: 10.1016/j.jcat.2018.03.014.
- [37] M. S. Frei *et al.*, "Role of Zirconia in Indium Oxide-Catalyzed CO₂ Hydrogenation to Methanol," *ACS Catal*, vol. 10, no. 2, pp. 1133–1145, Jan. 2020, doi: 10.1021/acscatal.9b03305.
- [38] M. Zhang, M. Dou, and Y. Yu, "Theoretical Study of the Promotional Effect of ZrO₂ on In₂O₃ Catalyzed Methanol Synthesis from CO₂ Hydrogenation," 2017. [Online]. Available: <https://www.elsevier.com/open-access/userlicense/1.0/>
- [39] L. Li *et al.*, "Operando spectroscopic studies on redox mechanism for CO₂ hydrogenation to CO on In₂O₃ catalysts," *J Catal*, vol. 439, Nov. 2024, doi: 10.1016/j.jcat.2024.115762.
- [40] K. Sun *et al.*, "Hydrogenation of CO₂ to methanol over In₂O₃ catalyst," *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 12, pp. 1–6, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.jcou.2015.09.002.
- [41] K. Stangeland, H. Li, and Z. Yu, "CO₂ hydrogenation to methanol: the structure–activity relationships of different catalyst systems," *Energy Ecol Environ*, vol. 5, no. 4, pp. 272–285, Aug. 2020, doi: 10.1007/s40974-020-00156-4.
- [42] O. Martin, "Novel Materials for CO₂ Capture and Conversion to Methanol."
- [43] V. V. Porsev, A. V. Bandura, and R. A. Evarestov, "Hybrid Hartree-Fock-density functional theory study of V₂O₅ three phases: Comparison of bulk and layer stability, electron and phonon properties," *Acta Mater*, vol. 75, pp. 246–258, Aug. 2014, doi: 10.1016/j.actamat.2014.04.068.
- [44] W. Zachariasen, "The crystal structure of the modification C of the sesquioxides of the rare earth metals, and of indium and thallium," *Norsk Geologisk Tidsskrift*, vol. 9, pp. 310–316, 1927, Accessed: Dec. 24, 2024. [Online]. Available: <https://www.crystallography.net/cod/1010341.html>
- [45] Haynes WM, "CRC Handbook of Chemistry and Physics," 2014.
- [46] National Institute of Standards and Technology (NIST), "NIST Chemistry WebBook." Accessed: Nov. 19, 2024. [Online]. Available: <https://webbook.nist.gov/chemistry/>

7. Anexos

7.1. Caracterizaciones

7.1.1. XRD

En la Figura 6.1 se observa el análisis XRD para el catalizador V_2O_5/SiO_2 . Los patrones obtenidos se comparan con el patrón de la fase ortorrómbica del V_2O_5 conocida como o- V_2O_5 , ya que de acuerdo con Porsev et al. [43] esta fase es una de las más comunes y más estable a condiciones ambientales. Sin embargo, es posible notar la ausencia de los picos representativos del o- V_2O_5 en los difractogramas de ambos catalizadores, solo pudiendo notarse el lomo de la sílica amorfa.

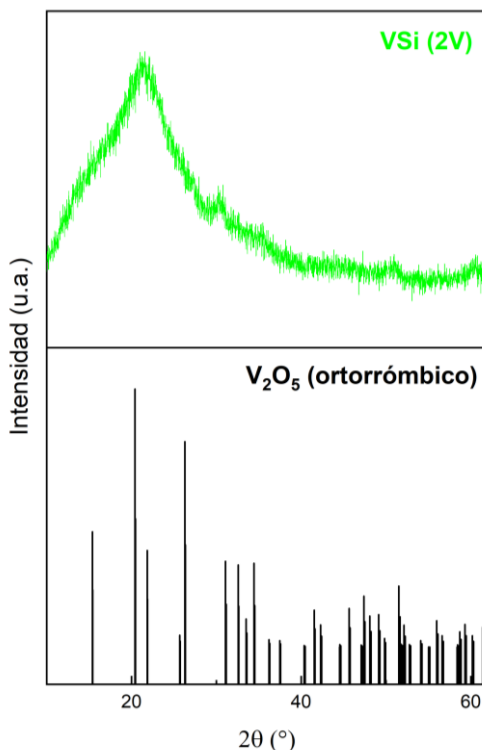


Figura 7.1. Difractograma catalizador V_2O_5/SiO_2

El patrón del c- In_2O_3 puro se obtuvo de la base de datos *Crystallography Open Database (COD)*, código 1010341 [44]. Los datos para obtener el difractograma se agregaron al software *VESTA*, el cual es un programa de visualización en 3D de modelos estructurales y morfologías cristalinas.

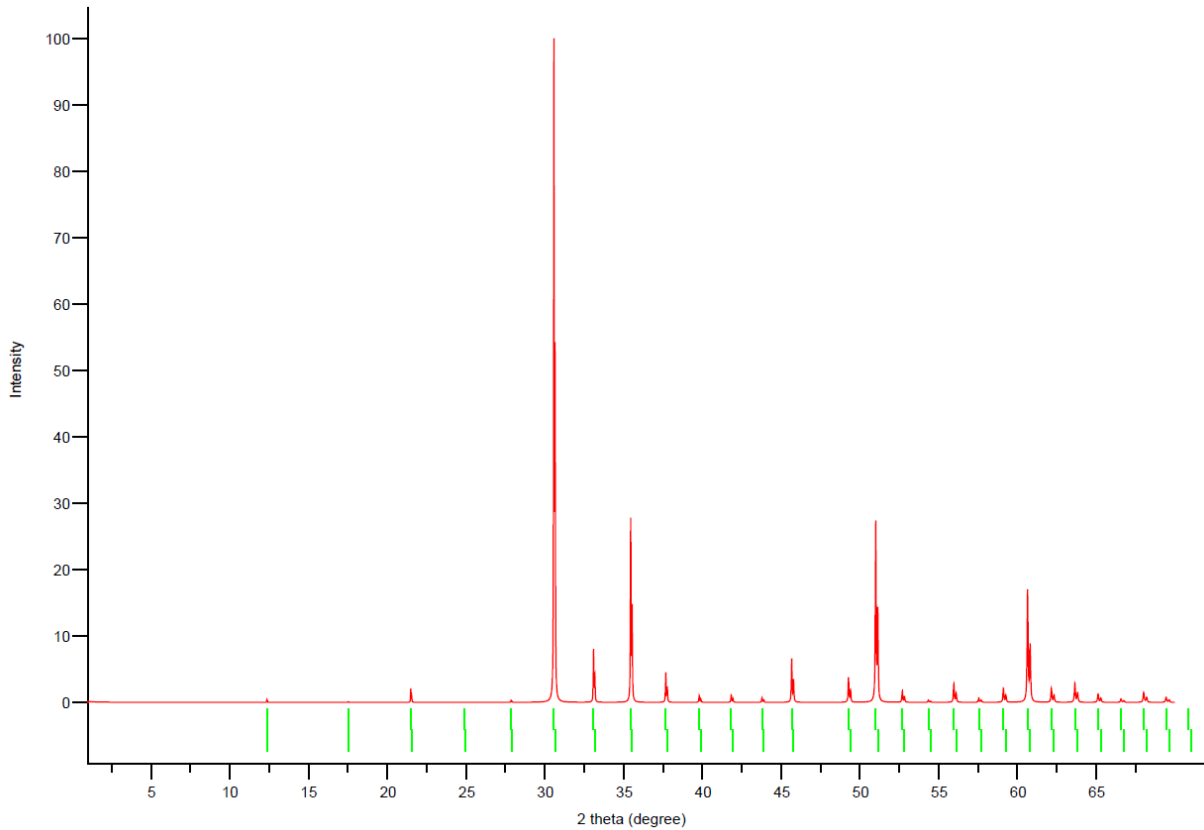


Figura 7.2. Patrón difractograma *c-In₂O₃*.

7.1.2. Estimación del tamaño de cristales

El tamaño de partículas se determinó utilizando la información entregada por los análisis de XRD y la Ecuación 1. Como memoria de cálculo se presenta el ejemplo del catalizador 6In2V/Si. Los parámetros necesarios se obtuvieron graficando el patrón XRD en el software *Origin*, escogiendo el pico ubicado en el ángulo $2\theta = 30,49^\circ$ o $0,53 \text{ rad}$, con un ancho a la mitad de la altura de $\beta = 0,66^\circ$ o $0,012 \text{ rad}$. Reemplazando todos los datos en la Ecuación 1 se tiene

$$L = \frac{0,94 \cdot 0,1542 \text{ [nm]}}{0,012 \text{ [rad]} \cdot \cos\left(\frac{0,53 \text{ [rad]}}{2}\right)} = 13,0 \text{ nm}$$

7.1.3. TPR-H₂

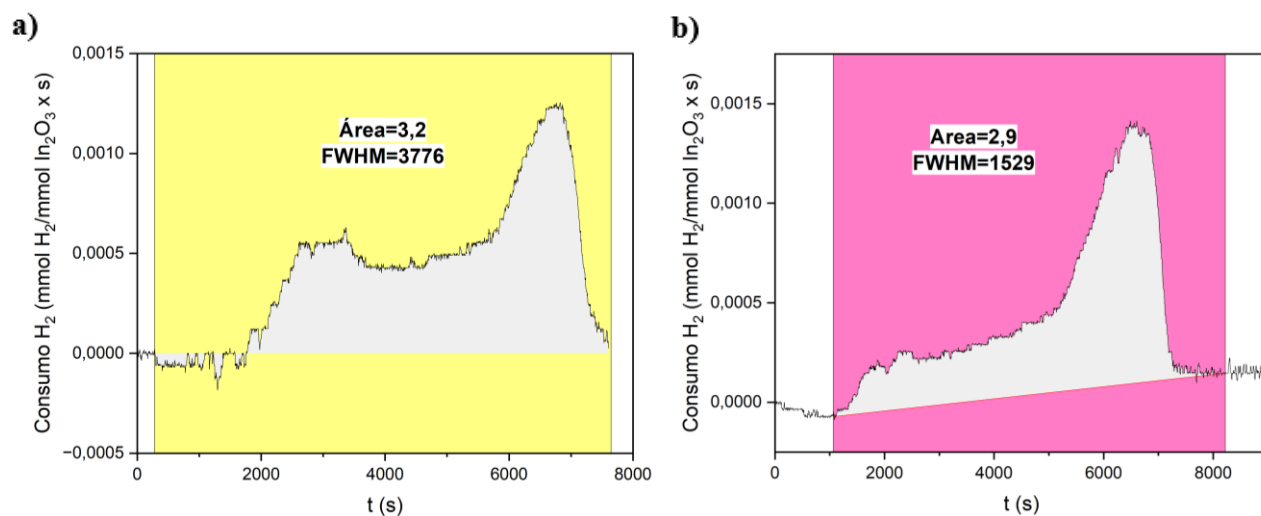


Figura 7.3. Consumo de H₂. (a) Catalizador 3In/Si. (b) Catalizador 6In/Si.

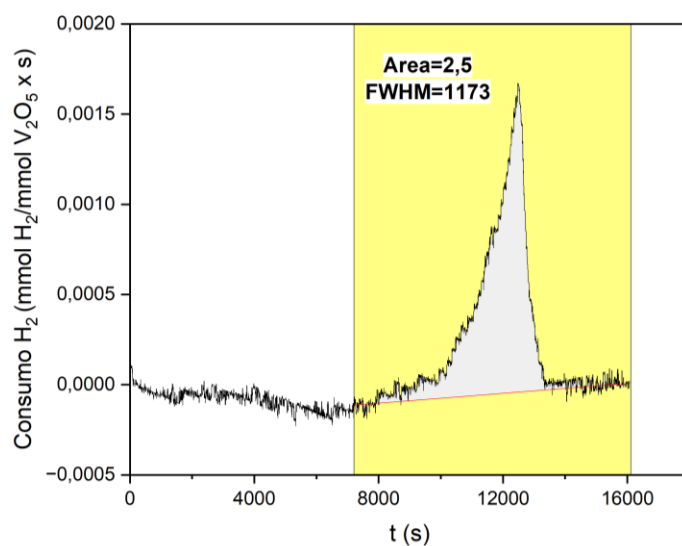


Figura 7.4. Consumo de H₂ catalizador 2V/Si.

7.2. Trabajo experimental

7.2.1. Tiempo de residencia

Tabla 7.1. Flujos experimentos tiempo de residencia.

Prueba	Presión [bar]	Temperatura [°C]	Flujo total [cm ³ /min]	Flujo CO ₂ [cm ³ /min]	Flujo H ₂ [cm ³ /min]
1	8	280	20	3,125	16,875
2	8	280	25	3,9	21,1
3	8	280	15	2,34	12,66
4	8	280	10	1,6	8,4

7.2.2. Temperatura

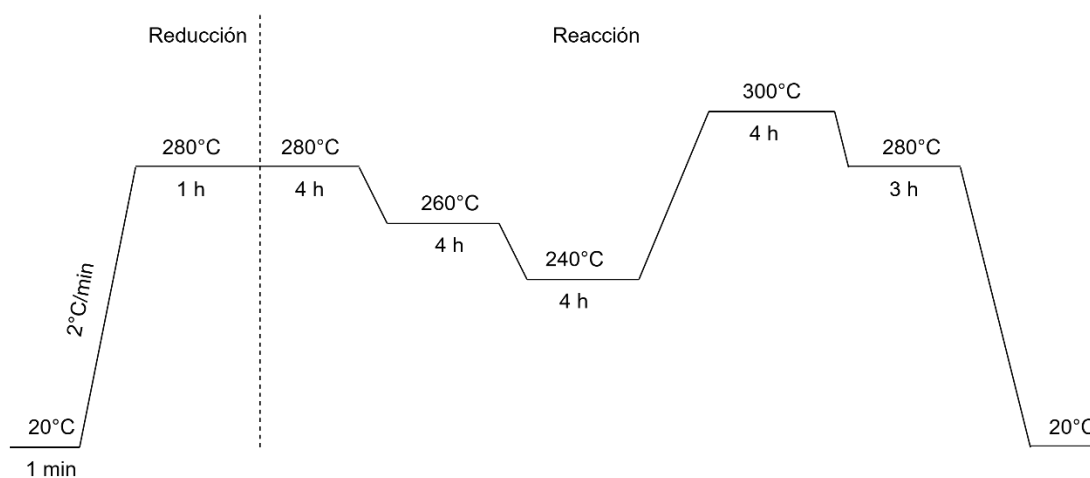


Figura 7.5. Rampa de temperatura del experimento. Condiciones: $P=8$ bar y $F_T=10$ cm³/min. Catalizadores: 6In/Si, 3In₂V/Si, 6In₂V/Si, 6In₄V/Si y MF-6In₂V/Si.

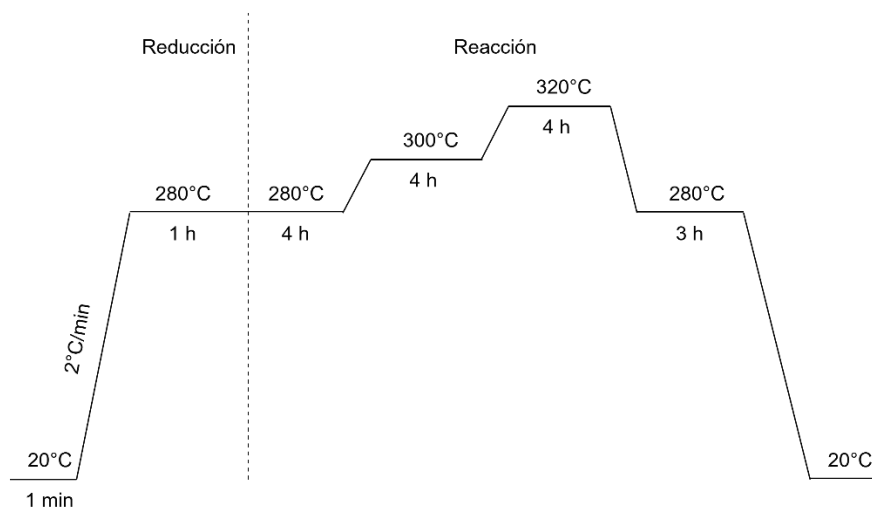


Figura 7.6. Rampa de temperatura del experimento. Condiciones: $P=8$ bar y $F_T=10$ cm³/min. Catalizador: 3In/Si.

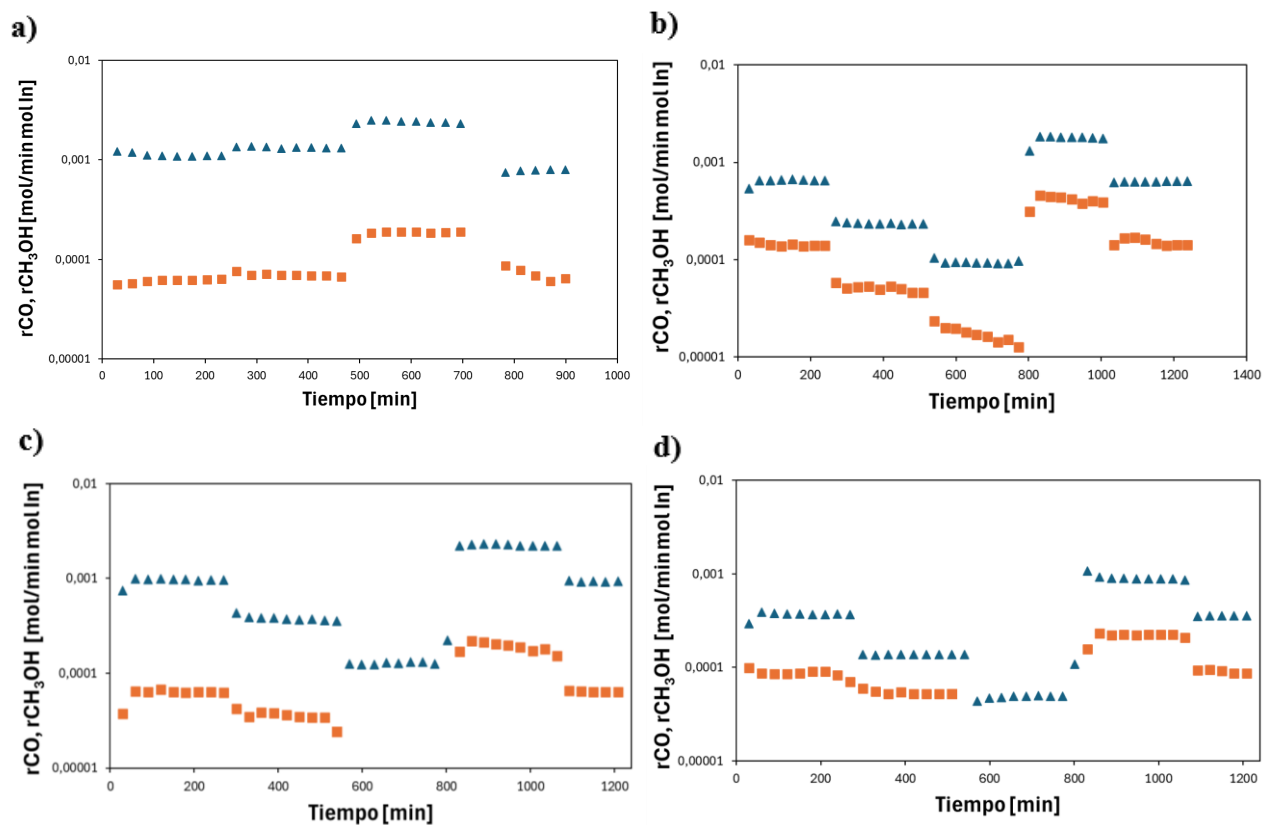
7.2.3. Presiones parciales

Tabla 7.2. Presiones parciales experimentos cinéticos. Condiciones: $T=280^{\circ}\text{C}$, $P_T=8\text{ bar}$ y $F_T=10\text{ cm}^3/\text{min}$.

Condición	P_{CO_2} [bar]	P_{H_2} [bar]	P_{N_2} [bar]
1°	1,25	6,75	0
2°	0,8	5	2,2
3°	2,1	5,9	0
4°	0,8	7,2	0
5°	1,25	5,9	0,85
6°	0,8	6,75	0,45
7°	0,8	5,9	1,3
8°	1,25	6,75	0

7.3. Actividad Catalítica

7.3.1. Efecto de la temperatura en las velocidades de formación



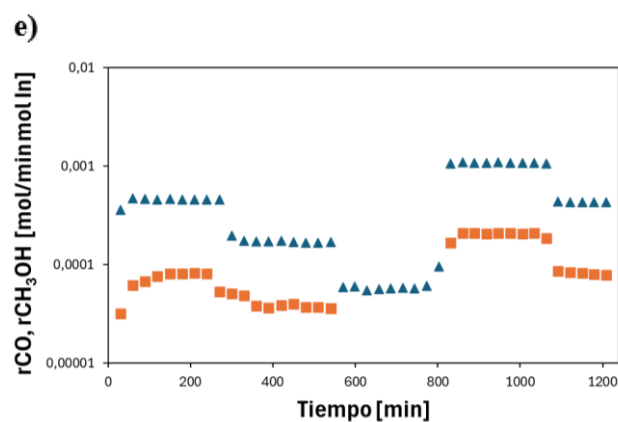


Figura 7.7. Velocidades de formación de CO (▲) y CH_3OH (■) para catalizadores: (a) 3In/Si, (b) 6In2V/Si, (c) 3In2V/Si, (d) 6In4V/Si y (e) MF-6In2V/Si. Condiciones: $P=8$ bar, $H_2/CO_2=5,25$, $F_T=10$ cm³/min y $T=280^\circ\text{C}$, 260°C , 240°C y 280°C .

7.3.2. Efecto del tiempo de residencia

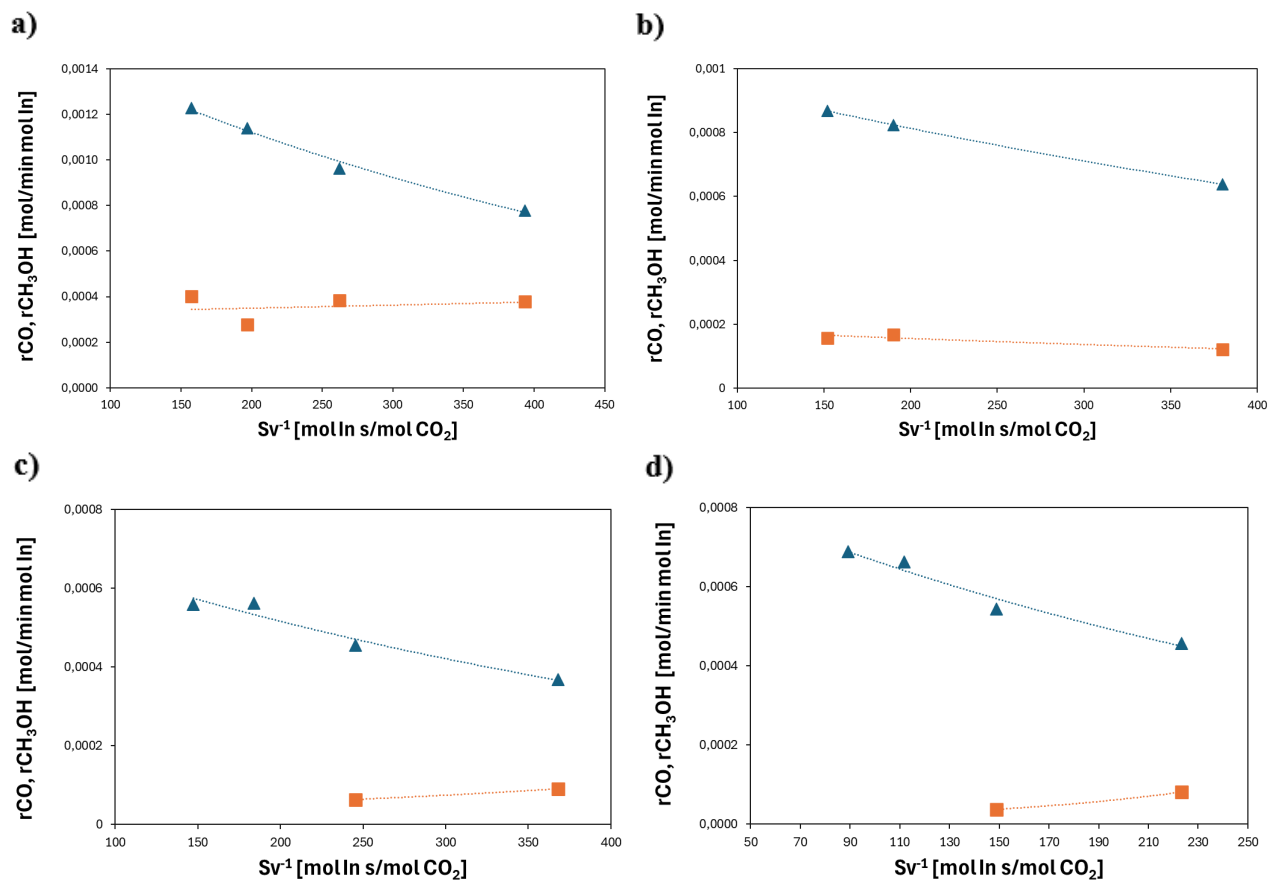
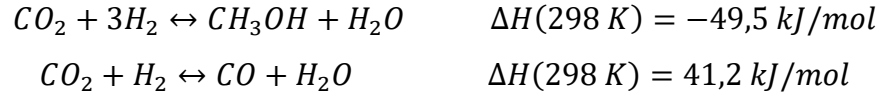


Figura 7.8. Efecto del tiempo de residencia en las velocidades de formación de CO (▲) y CH_3OH (■) para catalizadores: (a) 6In/Si, (b) 6In2V/Si, (c) 6In4V/Si y (d) MF-6In2V. Condiciones: $T=280^\circ\text{C}$, $P=8$ bar y $F_T=25, 20, 15$ y 10 cm³/min.

7.4. Aproximación al equilibrio

Durante la medición de la actividad catalítica, las dos reacciones dominantes corresponden a la hidrogenación de CO_2 a metanol y la RWGS.



Entonces, para determinar la aproximación al equilibrio, en primer lugar, se definen los cocientes de reacción para el metanol y monóxido de carbono en función de las presiones parciales. De esta forma

$$Q_{CH_3OH} = \frac{P_{CH_3OH} \cdot P_{H_2O}}{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}^3} \quad (10)$$

$$Q_{CO} = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}} \quad (11)$$

Reemplazando las Ecuaciones 10 y 11 en la Ecuación 6 se tiene

$$\eta_{CH_3OH} = \frac{1}{K_{eq,CH_3OH}} \cdot \left(\frac{P_{CH_3OH} \cdot P_{H_2O}}{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}^3} \right) \quad (12)$$

$$\eta_{CO} = \frac{1}{K_{eq,CO}} \cdot \left(\frac{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}} \right) \quad (13)$$

Las concentraciones en el equilibrio de cada uno de los compuestos se obtienen como se muestra en la Tabla 7.3.

Tabla 7.3. Tabla estequiométrica.

Especie	Flujo entrada	Avance con respecto al producto	Flujo salida
CO_2	$F_{CO_2,in}$	$-\xi_1 - \xi_2$	$F_{CO_2,in} - \xi_1 - \xi_2$
H_2	$F_{H_2,in}$	$-3\xi_1 - \xi_2$	$F_{H_2,in} - 3\xi_1 - \xi_2$
CH_3OH	0	ξ_1	ξ_1
CO	0	ξ_2	ξ_2
H_2O	0	$\xi_1 + \xi_2$	$\xi_1 + \xi_2$
N_2	$F_{N_2,in}$	0	$F_{N_2,in}$

Donde

F_i : flujo molar de la especie i [$mol\ min^{-1}$]

ξ_i : avance de la reacción de la especie i [$mol\ min^{-1}$]

Considerando que se trata de una solución con comportamiento ideal, se puede aplicar la ley de Raoult, tal que $P_i = y_i \cdot P$, así las Ecuaciones 12 y 13 se reescriben como

$$\eta_{CH_3OH} = \frac{1}{K_{eq,CH_3OH} \cdot P^2} \cdot \left(\frac{y_{CH_3OH} \cdot y_{H_2O}}{y_{CO_2} \cdot y_{H_2}^3} \right) \quad (14)$$

$$\eta_{CO} = \frac{1}{K_{eq,CO}} \cdot \left(\frac{y_{CO} \cdot y_{H_2O}}{y_{CO_2} \cdot y_{H_2}} \right) \quad (15)$$

Las constantes de equilibrio de las temperaturas experimentales se presentan en la Tabla 7.4.

Tabla 7.4. Constantes de equilibrio.

Constante de equilibrio	240°C	260°C	280°C	300°C	320°C
K_{eq,CH_3OH}	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$6,9 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$
$K_{eq,CO}$	0,009	0,013	0,018	0,024	0,032

Finalmente, la aproximación al equilibrio de cada catalizador a las temperaturas experimentales se presenta en la Tabla 7.5.

Tabla 7.5. Resultados aproximación al equilibrio.

Catalizador	Aproximación al equilibrio	240°C	260°C	280°C	300°C	320°C
3In/Si	η_{CH_3OH}			$7,6 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
	η_{CO}			$3,5 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$9,9 \cdot 10^{-4}$
6In/Si	η_{CH_3OH}	$5,9 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$7,1 \cdot 10^{-3}$	$6,1 \cdot 10^{-2}$	
	η_{CO}	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$8,5 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	
3In2V/Si	η_{CH_3OH}	-	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$8,7 \cdot 10^{-3}$	
	η_{CO}	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$7,1 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	
6In2V/Si	η_{CH_3OH}	$8,6 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	

	η_{CO}	$7,6 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
6In4V/Si	η_{CH_3OH}	-	$8,7 \cdot 10^{-5}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$
	η_{CO}	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$
MF-6In2V/Si	η_{CH_3OH}	-	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$
	η_{CO}	$9,0 \cdot 10^{-7}$	$6,5 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$

* -: No hubo formación de la especie a esa temperatura de reacción.

* Sólo en el catalizador 3In/Si la reacción se llevó a cabo entre las temperaturas 280°C-320°C

7.5. Criterio de Weisz-Prater

Para determinar el número de Weisz-Prater para la hidrogenación de CO_2 a CH_3OH , bajo condiciones de reactor diferencial, se utiliza la Ecuación 7. El cálculo se realiza para la condición más desfavorable de la reacción, lo que corresponde a $P_{CO_2} = 1,28 \text{ atm}$ y $T = 573,15 \text{ K}$.

Para comenzar, la concentración en la superficie se puede aproximar a la concentración de CO_2 en el seno del lecho catalítico.

$$C_s \approx C_o = \frac{P_{CO_2}}{R \cdot T} \quad (16)$$

Reemplazando los datos se tiene

$$C_o = \frac{1,28 [\text{atm}]}{82,06 \left[\frac{\text{atm cm}^3}{\text{mol K}} \right] \cdot 573,15 [\text{K}]} = 2,72 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$$

La difusividad se estima conociendo el tamaño medio del poro. Dado que el tamaño de poro para los catalizadores de In_2O_3 soportados en SiO_2 es aproximadamente 5,39 nm, lo cual es suficientemente pequeño (menor a 160 nm), se para concluir que la difusividad de poro es dominada por la difusividad de Knudsen.

$$D_e \approx D_{Kn} = \frac{\bar{v} \cdot d_p}{3} \quad (17)$$

Con

$\bar{v}$: velocidad media del gas [cm s^{-1}]

d_p : diámetro de poro [cm]

La velocidad media para la molécula de CO₂ se calcula con la siguiente expresión

$$\bar{v} = \left(\frac{8 \cdot K_b \cdot T}{\pi \cdot m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (18)$$

Donde

K_b : constante de Boltzman, $1,3806 \cdot 10^{-16} [erg K^{-1}]$

m : masa molar de la especie molecular [$g amu^{-1}$]

De esta forma

$$\bar{v} = \left(\frac{8 \cdot 1,3806 \cdot 10^{-16} \left[\frac{erg}{K} \right] \cdot 573,15 [K]}{\pi \cdot 44,01 [amu] \cdot 1,66 \cdot 10^{-24} \left[\frac{g}{amu} \right]} \right)^{\frac{1}{2}} = 52518 \frac{cm}{s}$$

Y entonces

$$D_{Kn} = \frac{52518 \left[\frac{cm}{s} \right] \cdot 5,39 \cdot 10^{-7} [cm]}{3} = 0,0094 \frac{cm^2}{s}$$

Como el catalizador fue tamizado el diámetro de las partículas varía entre 380-230 μm . Así, las partículas más grandes tienen un radio máximo de $R_p = 0,019 cm$.

Finalmente, para estas condiciones se tiene que la velocidad de reacción más alta corresponde a $r_{CO_2} = 2,26 \cdot 10^{-8} \frac{mol}{cm^3 s}$, así el valor del número de W-P es

$$N_{W-P} = \frac{2,26 \cdot 10^{-8} \left[\frac{mol}{cm^3 s} \right] \cdot 0,019^2 [cm^2]}{2,72 \cdot 10^{-5} \left[\frac{mol}{cm^3} \right] \cdot 0,0094 \left[\frac{cm^2}{s} \right]} = 0,000032 < 0,3$$

De esta forma se comprueba que no existen limitaciones de transferencia de masa interna en todas las condiciones de reacción, pues la presentada representa el caso más desfavorable.

7.6. Criterio de Mears

El número de Mears para evaluar la existencia de limitaciones en la difusividad externa se determina con la Ecuación 8. Para un flujo de alimentación de 10 cm³/min, la velocidad al interior del reactor (0,0065 m de diámetro) se calcula como

$$u = \frac{F_T}{A_T} = \frac{1,67 \cdot 10^{-7} \left[\frac{m^3}{s} \right]}{3,32 \cdot 10^{-5} [m^2]} = 0,005 \left[\frac{m}{s} \right] \quad (19)$$

Con dicha información es posible calcular los números adimensionales de Reynolds y de Schmidt

$$R'_e = \frac{u \cdot d_p \cdot \rho_f}{\mu \cdot (1 - \phi)} \quad (20)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho_f \cdot D_{CO_2-H_2}} \quad (21)$$

Donde

ρ_f : densidad del fluido [$kg\ m^{-3}$]

μ : viscosidad del gas [$kg\ m^{-1}s^{-1}$]

ϕ : porosidad del lecho [adimensional]

$D_{CO_2-H_2}$: difusividad entre CO_2 y H_2 , $2,066\ cm^2s^{-1}$ [45]

Por una parte, la viscosidad y la masa molar de la mezcla se determinan ponderando la respectiva propiedad de cada especie por su fracción molar. Así

$$\mu = 0,16 \cdot 2,69 \cdot 10^{-5} + 0,84 \cdot 1,4 \cdot 10^{-5} = 1,61 \cdot 10^{-5}\ Pa \cdot s$$

$$MM_m = 0,16 \cdot 44,009 + 0,84 \cdot 2,01568 = 8,73 \frac{kg}{kmol}$$

Por otra parte, la densidad de la mezcla se calcula a partir de la ley de los gases ideales

$$\rho_f = \frac{P \cdot MM_m}{R \cdot T} \quad (22)$$

Reemplazando, se tiene

$$\rho_f = \frac{8\ [atm] \cdot 8,73 \left[\frac{kg}{kmol} \right]}{0,082 \left[\frac{atm\ m^3}{kmol\ K} \right] \cdot 573,15\ [K]} = 1,49 \frac{kg}{m^3}$$

La porosidad se obtiene desde la densidad y el volumen de poros del catalizador

$$\phi = \rho_{cat} \cdot V_{poro} = 0,4193 \left[\frac{g}{cm^3} \right] \cdot 0,7038 \left[\frac{cm^3}{g} \right] = 0,3 \quad (23)$$

Luego reemplazando los datos en las Ecuaciones 20 y 21 se tiene

$$R'_e = \frac{0,005 \left[\frac{m}{s} \right] \cdot 0,00038 [m] \cdot 1,49 \left[\frac{kg}{m^3} \right]}{1,64 \cdot 10^{-6} \left[\frac{kg}{m \cdot s} \right] \cdot (1 - 0,3)} = 2,45$$

$$Sc = \frac{1,61 \cdot 10^{-6} \left[\frac{kg}{m \cdot s} \right]}{1,49 \left[\frac{kg}{m^3} \right] \cdot 0,0002066 \left[\frac{m^2}{s} \right]} = 0,0053$$

Por otro lado, para calcular el coeficiente de transferencia de masa externa (k_c) se emplea la correlación de Thoenes-Kramers, presentada a continuación

$$Sh' = R'_e^{\frac{1}{2}} \cdot Sc^{\frac{1}{3}} = 2,45^{\frac{1}{2}} \cdot 0,0053^{\frac{1}{3}} = 0,27 \quad (24)$$

De esta forma se calcula el número de Sherwood como

$$Sh = \frac{Sh' \cdot (1 - \phi) \cdot \gamma}{\phi} = \frac{0,27 \cdot (1 - 0,3) \cdot 1}{0,3} = 0,65 \quad (25)$$

Donde γ corresponde al factor de forma.

Ya que el número de Sherwood se describe como

$$Sh = \frac{k_c \cdot d_p}{D_{CO_2-H_2}} \quad (26)$$

Reemplazando la Ecuación 25 en la Ecuación 26 se tiene que

$$k_c = \frac{Sh \cdot D_{CO_2-H_2}}{d_p} = \frac{0,65 \cdot 0,0002066 \left[\frac{m^2}{s} \right]}{0,00038 [m]} = 0,36 \frac{m}{s} \quad (27)$$

La concentración en el seno del fluido se determina tomando en cuenta la conversión a lo largo del lecho catalítico

$$C_{CO_2,b} = C_{CO_2,i} \cdot \left(1 - \frac{X}{2} \right) \quad (28)$$

$$C_{CO_2,i} = \frac{P_{CO_2}}{R \cdot T} \quad (29)$$

Donde

$C_{CO_2,i}$: concentración de entrada [mol m^{-3}]

Para la condición que presenta la conversión más alta, correspondiente a 1,6%, se tiene

$$C_{CO_2,i} = \frac{0,16 \cdot 8 \text{ [atm]}}{0,082 \left[\frac{\text{atm m}^3}{\text{kmol K}} \right] \cdot \frac{1 \text{ kmol}}{1000 \text{ mol}} \cdot 573,15 \text{ [K]}} = 27,2 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

$$C_{CO_2,b} = 27,2 \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right] \cdot \left(1 - \frac{0,016}{2} \right) = 27 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

Finalmente, el número de Mears para la velocidad de reacción más alta, $r_{CO_2} = 5,29 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{kg s}}$, es

$$MR = \frac{5,29 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{kg s}} \cdot 293,9 \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] \cdot 0,00019 \text{ [m]} \cdot 1}{0,36 \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right] \cdot 27 \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]} = 3,09 \cdot 10^{-7} < 0,15$$

Lo que demuestra que no existen limitaciones de transferencia de masa externa bajo todas las condiciones de estudio, ya que el caso presentado es el más desfavorable.

El número de Mears para evaluar la existencia de limitaciones de transferencia de calor se determina con la Ecuación 9. Para ello, en primer lugar, se calcula el número de Nusselt a partir de la correlación de transferencia de calor que relaciona este con los números de Prandtl y Reynolds.

$$Nu = 2 + 0,6 \cdot Re^{\frac{1}{2}} \cdot Pr^{\frac{1}{3}} \quad (30)$$

Los números de Nusselt y Prandtl se definen como

$$Nu = \frac{h_t \cdot dp}{k_f} \quad (31)$$

$$Pr = \frac{\mu \cdot \widehat{C}_P}{k_f} \quad (32)$$

Donde

k_f : conductividad térmica del gas [$J \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$]

$\widehat{C}_P$: capacidad calorífica [$J \text{ g}^{-1} \text{ K}^{-1}$]

La conductividad térmica y capacidad calorífica del gas se calculan ponderando la respectiva propiedad de cada especie, obtenidas desde el NIST Chemistry WebBook [46], por su fracción molar.

Así

$$k_f = 0,16 \cdot 0,039 + 0,84 \cdot 0,3 = 0,26 \frac{J}{\text{m s K}}$$

$$\widehat{C_p} = 0,16 \cdot 1,0672 + 0,84 \cdot 14,541 = 12,39 \frac{J}{g K}$$

Reemplazando en la Ecuación 32

$$Pr = \frac{1,64 \cdot 10^{-6} \left[\frac{kg}{m s} \right] \cdot 12,39 \left[\frac{J}{g K} \right] \cdot \frac{1000 [g]}{1 [kg]}}{0,26 \left[\frac{J}{m s K} \right]} = 0,078$$

Y ahora reemplazando en la Ecuación 30

$$Nu = 2 + 0,6 \cdot 2,45^{\frac{1}{2}} \cdot 0,078^{\frac{1}{3}} = 2,4$$

Despejando el coeficiente de transferencia de calor de la Ecuación 31 se tiene

$$h_t = \frac{Nu \cdot k_f}{dp} = \frac{2,4 \cdot 0,26 \left[\frac{J}{m s K} \right] \cdot \frac{1 [kJ]}{1000 [J]}}{0,00038 [m]} = 1,63 \frac{kJ}{m^2 s K}$$

La entalpía de reacción para la hidrogenación de CO₂ a CH₃OH es de $-49,5 \text{ kJ/mol}$, y la energía de activación aparente para el caso más desfavorable es de $0,135 \text{ kJ/mol}$, por lo tanto, el número de Mears para la transferencia de calor es de

$$MR_H = \frac{\left| -49,5 \left[\frac{kJ}{mol} \right] \right| \cdot 22,17 \left[\frac{mol}{m^3 s} \right] \cdot 0,00019 [m] \cdot 0,135 \left[\frac{kJ}{mol} \right]}{1,63 \left[\frac{kJ}{m^2 s K} \right] \cdot 573,15^2 [K^2] \cdot R} = 6,32 \cdot 10^{-6} < 0,15$$

Lo que demuestra que no existen limitaciones de transferencia de calor bajo todas las condiciones de estudio, ya que el caso presentado es el más desfavorable.