



Universidad de Concepción

Dirección de Postgrado

Facultad de Ingeniería

**Producción de metanol y olefinas ligeras mediante
hidrogenación de CO₂ sobre catalizadores mono y
bifuncionales basados en In₂O₃**

Tesis Presentada a la Dirección de Postgrado de la Universidad de Concepción para
optar al grado académico de Doctor en Ciencias de la Ingeniería con Mención en
Ingeniería Química

POR: FRANCISCO ALEJANDRO VILLAGRA SOZA

Profesores guías

Romel Mario Jiménez Concepción

Alejandro Iván Karelovic Burotto

Enero 2026

Concepción, Chile

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

Dedicatoria

Dedicado a mi mamá María Isabel y a la memoria de mi abuela Marina Rebolledo

Toda virtud, salvo en la brevedad del reconocimiento, carece de resplandor y vive en una caverna oscura rodeada de otros habitantes, algunos muy peligrosos.

Roberto Bolaño - 2666

Agradecimientos

Mi más sincero agradecimiento al profesor Romel Jiménez por su invaluable ayuda e incansable mentoría durante mi etapa en el grupo CarboCat. Desde el primer momento en que arribé al laboratorio, me recibió con los brazos abiertos, introduciéndome al trabajo de laboratorio desde el día 1, siempre dispuesto a ayudarme a comprender la catálisis desde sus fundamentos. Agradezco profundamente el sello que ha dejado en mi forma de hacer ciencia, en la enseñanza en el aula y en su particular manera de ver la vida y enfrentar las adversidades y desafíos.

Agradezco también al profesor Alejandro Karelovic por su constante buena disposición, por su forma de analizar los problemas de manera relajada, pero sin perder nunca el rigor ni la profundidad en cada uno de los temas que abordamos, y por su permanente interés en contribuir a mejorar la calidad de nuestras investigaciones.

Al profesor Enrique Iglesia, cuya forma de llevar a cabo la ciencia deja una huella profunda, recordándonos la necesidad de ser rigurosos, de no dejar cabos sueltos y de aspirar siempre a la excelencia científica. Un ejemplo a seguir, aunque difícil de replicar.

Al grupo LSAC de la Universidad de California - Berkeley, agradezco la amabilidad y apoyo brindados en los momentos en que necesité ayuda técnica y consejos. En especial, al Dr. Wenshuo Hu, un gran científico y amigo, siempre dispuesto a compartir generosamente su conocimiento durante y después de mi pasantía. Asimismo, agradezco

al Dr. Nicholas Jaegers por su disposición para ayudarme a poner en funcionamiento el equipo UV-visible y aclarar mis dudas asociadas a esta técnica.

A todas las personas que forman parte del grupo CarboCat, sin duda un ejemplo de laboratorio tanto en lo humano como en lo científico. En particular, agradezco a Verónica Sanhueza, con quien llegamos juntos en 2018 y con quien el tiempo nos convirtió en grandes amigos. Su constante disposición para ayudar, acelerar experimentos o resolver cualquier obstáculo que retrasara el avance de la ciencia, la hacen un pilar fundamental del grupo. Agradezco también a Karen Aravena, quien me enseñó en mis inicios a trabajar en el laboratorio con rigor y confianza, incluso cuando el temor a dañar los equipos estaba presente. A Ignacia Ruiz, quien siempre ha estado dispuesta a ayudar en aquellos temas donde su formación aporta un conocimiento invaluable.

A los estudiantes de pregrado a quienes tuve la oportunidad de acompañar en su etapa final como supervisor profesional. Sin duda, fueron una parte importante de mi formación, ya que aprendí y crecí profesionalmente junto a ellos. Agradezco especialmente a: Ignacio Tapia, Sebastián Briones, Aníbal Gutiérrez, Catalina Prado, Samuel Pavez, Josefa Sánchez, Fran Baier, Francisco Santander y Tomás Garrido.

A los estudiantes de postgrado del grupo, verdaderas lumbreras, con quienes compartí congresos, actividades sociales y colaboraciones científicas: Sebastián Godoy, Daviel Gómez, Tomás Vergara, y la última camada de esta generación Gabriel Galdames y Bastián Fuentes.

A los profesores que confiaron en mí y me permitieron colaborar en sus trabajos: las profesoras Betina Faroldi y Laura Corgniali (Universidad Nacional del Litoral, Argentina), y el profesor Luis Arteaga (Universidad de Concepción).

A mi familia, en especial a mi mamá María Isabel, la persona que más ha marcado mi forma de ser, junto a mi abuela Marina Rebolledo. A mi hermana Andrea, cuyas conversaciones profundas en las largas noches siempre han sido un verdadero respiro para el alma, y a mi papá, por acompañarnos incondicionalmente en los momentos en que más lo hemos necesitado.

Agradezco especialmente a Konstanza Ortíz, quien llegó a darme el último empujón necesario para poder cerrar esta etapa sin perder el ánimo.

A mis grandes amigas, quienes, a pesar de la distancia impuesta por las exigencias de un doctorado, han estado siempre a mi lado, escuchándome, acompañándome y animándome: Natalia Navarro y Camila Espinosa.

Esta tesis representa la culminación de un largo periodo que comenzó en 2018 y que espero continúe de la mejor manera, con una nueva visión de la vida y siempre acompañado del rigor, la perseverancia, la humildad y la honestidad propias de un buen científico: sin talentos especiales, pero apasionadamente curioso.

Resumen

La transformación química de CO₂ a moléculas de mayor valor agregado constituye una estrategia que facilitaría la transición energética, y con ello el reemplazo paulatino de los recursos fósiles. En este sentido, la síntesis de nuevos materiales catalíticos, que permitan llevar a cabo procesos de hidrogenación e integración de las energías renovables, ha despertado un creciente interés científico e industrial. El uso de óxidos metálicos, junto a catalizadores bifuncionales en catálisis tándem, han demostrado ser alternativas prometedoras para la producción de moléculas claves como metanol y olefinas ligeras (C₂⁼-C₃⁼), respectivamente. No obstante, persisten controversias asociadas a las rutas de reacción, sus requerimientos fisicoquímicos y cinéticos. Adicionalmente, en catálisis tándem los estudios de los efectos de la proximidad y configuración de las fases activas en sistemas bifuncionales suelen eludir los efectos de las limitaciones difusionales en materiales microporosos.

El objetivo de esta tesis es estudiar el desempeño catalítico de catalizadores en base a In₂O₃, promovidos por óxidos, para la síntesis de CH₃OH, y acoplados a la zeolita SAPO-34 para la síntesis de olefinas. Para ello, se emplearon técnicas de caracterización estructural y química, y un riguroso análisis cinético e isotópico orientado en la determinación de la secuencia de pasos elementales, la modelación y los requerimientos cinéticos en la síntesis de metanol y CO. Adicionalmente, se llevaron a cabo estudios de proximidad, y configuración de lechos catalíticos bifuncionales para determinar sus efectos en las tasas de reacción y selectividades.

Los resultados evidencian que la síntesis de metanol sobre catalizadores basados en In_2O_3 es selectivamente inhibida por agua, con la etapa de hidrogenación de CH_2O^* a CH_3O^* como etapa limitante de velocidad. Por otra parte, la síntesis de CO procede mediante el rompimiento de enlace de la especie HCOO (o COOH). Se demuestra, en base al formalismo Langmuir-Hinshelwood, que ambos productos se forman en el mismo tipo de sitio activo, con un comportamiento insensible al soporte y tamaño de dominio de In_2O_3 . Asimismo, se evidenció la facilidad para modular las propiedades redox del In_2O_3 variando el soporte o modificando su estructura, lo que permitió obtener un descriptor experimental con capacidad predictiva para la síntesis de CO. Finalmente, se evidencia que los efectos de proximidad y configuración del lecho en los catalizadores bifuncionales no alteran las rutas de reacción ni las propiedades químicas de los materiales, lo que hace necesario abordar las limitaciones difusionales a la hora de estudiar la cinética y comparar los distintos materiales.

En conclusión, esta tesis aporta evidencia mecanística y metodológica relevante para el diseño racional y evaluación cinética de catalizadores mono y bifuncionales en la hidrogenación de CO_2 a metanol y olefinas ligeras.

Contenidos

<i>Dedicatoria</i>	<i>ii</i>
<i>Agradecimientos</i>	<i>iii</i>
<i>Resumen</i>	<i>vi</i>
<i>Contenidos</i>	<i>viii</i>
<i>Índice de Tablas</i>	<i>xii</i>
<i>Índice de Figuras</i>	<i>xiii</i>
<i>Lista de Abreviaturas</i>	<i>xix</i>
<i>Lista de Símbolos</i>	<i>xx</i>
Capítulo 1	1
1.1 Introducción	1
1.2 Hipótesis y Objetivos	8
1.2.1 Hipótesis	8
1.2.2 Objetivo general	8
1.2.3 Objetivos específicos	9
Capítulo 2	10
<i>Etapas elementales y requerimientos cinéticos en la hidrogenación de CO₂ sobre catalizadores basados en In₂O₃</i>	10
2.1 Introducción	10
2.2 Metodología	16
2.2.1 Síntesis y caracterización de catalizadores	16
2.2.2 Mediciones de las tasas de reacción y selectividades durante la hidrogenación de CO ₂	17
2.3 Resultados y Discusión	19
2.3.1 Efecto del tiempo de residencia y de las presiones parciales de H ₂ y CO ₂ en la hidrogenación de CO ₂ a CH ₃ OH y CO	19
2.3.2 Etapas elementales involucradas en la reacción de formación de CH ₃ OH durante la reacción CO ₂ -H ₂	29

2.3.3 Etapas elementales involucradas en la reacción de formación de CO durante la reacción $\text{CO}_2\text{-H}_2$ _____	31
2.3.4 Evaluación del mecanismo de reacción y el modelo cinético propuesto, considerando reactor integral _____	33
2.3.5 Consecuencias del tamaño de dominio y del soporte en la selectividad en la hidrogenación de CO_2 _____	35
2.3.6 Efecto de la temperatura en la conversión y descripción de la selectividad en la hidrogenación de CO_2 _____	41
Conclusiones _____	44
Capítulo 3 _____	46
<i>Vinculando los efectos de la estructura y del soporte en la hidrogenación de CO_2 catalizada por InO_x</i> _____	46
3.2 Metodología _____	50
3.2.1 Preparación de catalizadores _____	50
3.2.2 Caracterización estructural _____	50
3.2.3 Mediciones de velocidad catalítica _____	52
3.3 Resultados y discusión _____	55
3.3.1 Caracterización estructural de los materiales de InO_x soportados _____	55
3.3.2 Efecto del soporte en el desempeño catalítico de la hidrogenación de CO_2 _____	59
3.3.3 Efecto de la estructura sobre el desempeño catalítico de la hidrogenación de CO_2 _____	64
3.3.4 Evidencia de la disociación cuasi-equilibrada de H_2 a partir del intercambio isotópico $\text{H}_2\text{-D}_2$ _____	69
3.3.5 Efecto de las presiones de H_2 y D_2 sobre las tasas de intercambio isotópico y su vía de recombinación _____	73
3.4 Conclusiones _____	81
Capítulo 4 Consecuencia de las limitaciones difusionales y la proximidad de los sitios activos $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2\text{-SAPO-34}$ en la hidrogenación directa de CO_2 a olefinas ligeras _____	82
4.1 Introducción _____	82

4.2 Metodología	87
4.2.1 Síntesis de Catalizadores	87
4.2.2 Caracterización de materiales	88
4.2.3 Mediciones de selectividad y velocidad catalítica	88
4.3 Resultados y Discusión	90
4.3.1 Síntesis de CH ₃ OH y CO a condiciones de hidrogenación de CO ₂ a olefinas	90
4.3.2 Efecto del pretratamiento de la zeolita con NH ₄ NO ₃ en la selectividad y tasas de reacción durante la reacción CO ₂ -H ₂	93
4.3.3 Efecto de la distribución espacial de los lechos catalíticos de In ₂ O ₃ /ZrO ₂ y SAPO-34	95
4.3.3 Efecto de la razón de sitios oxido-metálico/SAPO-34 en las selectividades y tasas de reacción	102
4.3.3 Efecto de la dilución del lecho en las velocidades y selectividades	105
4.4 Conclusiones	111
Capítulo 5	112
Conclusiones y perspectivas	112
5.1 Preámbulo	112
5.2 Conclusiones generales	112
5.3 Perspectiva	114
Bibliografía	116
Apéndices	137
Apéndice capítulo 2	137
A.2.1 Caracterización de materiales	137
A.2.2 Aproximación al equilibrio	138
A.2.3 Co alimentación de CO	143
A.2.4 Derivación de mecanismo de reacción	144
A.2.5 Gráficos adicionales	150
A.2.6 Esquema experimental	151

Apéndice capítulo 3	152
A.3.1 Caracterización de materiales	152
Mediciones de Difracción de rayos X	152
TPR-H ₂	153
A.3.2 Evaluación cinética	156
Tasas de formación de CO	156
Tasas de formación de CH ₃ OH	157
Gráficos tipo Arrhenius para la formación de CO	157
Gráficos del tipo Arrhenius para la formación de CH ₃ OH	158
A.3.3 Criterio de Weisz-Prater para descartar limitaciones intrapartícula en las mediciones de intercambio isotópico	158
A.3.4 Aproximación al equilibrio de reacción HD	160
A.3.5 Derivación de mecanismo de intercambio isotópico HD	162
Mecanismo del tipo asociativo o Eley-Ridel	162
Derivación del mecanismo de recombinación	165
Apéndice capítulo 4	167
A.4.1 Caracterización de materiales	167
A.4.2 Comportamiento cinético	175
Apéndice – Lista de publicaciones y presentaciones periodo 2021-Actualidad	
	178
Publicaciones	178
Presentaciones Orales	179

Índice de Tablas

Tabla 2. 1 Parámetros ajustados de la ecuación de las tasas de formación de CH ₃ OH y CO (ecuaciones 2.31 y 2.3.2) sobre los datos de catalizadores basados en In ₂ O ₃	39
Tabla 2. 2 Parámetros ajustados de la ecuación de las tasas de formación de CH ₃ OH y CO (ecuaciones 2.3.1 y 2.2.2) sobre los datos de catalizadores basados en In ₂ O ₃ a diferentes temperaturas.	42
Tabla A.2.1. 1 : Areas superficiales y densidades superficiales para los catalizadores de In ₂ O ₃ soportados en ZrO ₂ y Al ₂ O ₃	138
Tabla A.2.2. 1 Tabla estequiométrica para cada uno de los elementos involucrados durante la reacción de hidrogenación de CO ₂	139
Tabla A.2.2. 2 Constante de equilibrio para las reacciones de hidrogenación de CO ₂ a CH ₃ OH y para la reacción RWGS a 553 y 533 K.....	140
Tabla A.2.3. 1 Efecto de la co-alimentación de CO en la tasa de formación de CH ₃ OH por mol de In.	143

Índice de Figuras

Figura 2. 1 Efecto del tiempo de residencia en las tasas de formación de a) CH_3OH b) CO a (●) 500 kPa H_2 y 670 kPa CO_2 , (◆) 820 kPa H_2 y 300 kPa CO_2 , (▲) 1330 kPa H_2 y 350 kPa CO_2 y 553 K sobre catalizador $8\text{In}/\text{nm}^2$ (ZrO_2). El inset de la Figura 1b corresponde al efecto del tiempo de residencia sobre la selectividad instantánea de CO ($r_{\text{CO}}/r_{\text{CH}_3\text{OH}}$).	22
Figura 2. 2 a) Selectividad instantánea de metanol en función de la razón de presiones parciales $\text{H}_2^2/\text{H}_2\text{O}$ y b) velocidad de formación metanol en función de la (presión de H_2O) ⁻¹ a (●) 500 kPa H_2 y 670 kPa CO_2 , (◆) 820 kPa H_2 y 300 kPa CO_2 , (▲) 1330 kPa H_2 y 350 kPa CO_2 y 553 K sobre catalizador $8\text{In}/\text{nm}^2$ (ZrO_2).	26
Figura 2. 3 Efecto de la presión parcial de H_2 para la formación de a) CO y b) CH_3OH corregida por agua a 670 kPa (◆) o 220 kPa (●) de CO_2 y 553 K. Efecto de la presión parcial de CO_2 para la formación de c) CO y d) CH_3OH corregida por agua a 600 kPa de H_2 y 553 K, sobre el catalizador $8\text{In}/\text{nm}^2$ (ZrO_2). Línea punteada utilizada para guiar la vista	28
Figura 2. 4 Gráfico de paridad para las tasas de formación de CO (círculos rojos) y CH_3OH (círculos azules) utilizando las expresiones de velocidad (ecuaciones 2.3.1 y 2.3.2) a 160-1350 kPa H_2 , 190-1000 kPa CO_2 y 553 K sobre catalizador $8\text{In}/\text{nm}^2$ (ZrO_2) línea punteada representa un error del 20%.	35
Figura 2. 5 Efecto del tiempo de residencia en las tasas de formación de CH_3OH (azul) y CO (rojo); y efectos de las presiones parciales de b) H_2 y de c) CO_2 sobre las tasas de formación de CH_3OH corregida por agua (■) y CO (■) sobre el catalizador $4\text{In}/\text{nm}^2$ (ZrO_2) a 210-1350 kPa H_2 , 110-1100 kPa CO_2 y 553 K.	37
Figura 2. 6 Gráficos de paridad de las tasas de formación medidas y predichas para la formación de a) CH_3OH y b) CO sobre catalizadores de In_2O_3 soportado en ZrO_2 (con dominios de 4 ■ y 8 ● In/nm^2) y soportado en Al_2O_3 ◆, utilizando el formalismo integral y el modelo propuesto en las ecuaciones 2.2.1 y 2.2.2 a 553 K a 210-1350 kPa H_2 , 110-1100 kPa CO_2 y 553 K.	40

Figura 2. 7 Selectividades instantaneas con respecto a las razones de $\langle H_2 \rangle^2 / \langle H_2O \rangle$: a) sobre catalizadores de 4 In/nm² (■), 8 In/nm² (●) soportados en ZrO₂ y 2.7 In/nm² soportado en Al₂O₃ (◆) a 553 K y b) a distintas temperaturas 553 K (verdes) y 533 K (grises) sobre catalizador 4In/nm² (ZrO₂).44

Figura 3. 1 Patrones de difracción de rayos X. Lineas verticales punteadas corresponden a los planos (222), (400) y (440) de c-In₂O₃. b) energías de absorción de bordes medidas por UV-visible para 3.2 In/nm² SiO₂ (negro), 2.6 In/nm² Al₂O₃ (rojo), 4.7 In/nm² ZrO₂ (azul), 4.5 In/nm² TiO₂ (verde)59

Figura 3. 2 a) Perfiles de reducción a temperatura programada (TPR-H₂). b) constante de velocidad de hidrógeno en función del recíproco de la temperatura para 3.2 In/nm² SiO₂ (●), 2.6 In/nm² Al₂O₃ (■), 4.7 In/nm² ZrO₂ (▲), 4.2 In/nm² TiO₂ (■)61

Figura 3. 3 Relación entre las velocidades de formación de a) CO y b) CH₃OH con las velocidades de reducción incipiente con H₂ (a 496 K) para los dominios de In₂O₃ soportados sobre 3.2 In/nm² SiO₂ (●), 2.6 In/nm² Al₂O₃(◆), 4.7 In/nm² ZrO₂ (▲), 4.5 In/nm² TiO₂(■) a 553 K, 640 kPa H₂ y 160 kPa CO₂.64

Figura 3. 4 a) velocidades de reducción a 496 K para catalizadores de In₂O₃ en función de la densidad superficial. b) dependencia de las energías de absorción de borde en función de las densidades superficiales de In₂O₃/MO (MO = SiO₂ (●), Al₂O₃ (◆), ZrO₂(▲)) a condiciones ambientales.....66

Figura 3. 5 Relación entre la tasa de formación de a) CO y b) metanol (extrapolados a conversión cero) y la velocidad de reducción incipiente con H₂ (496 K), para los dominios de In₂O₃ soportados sobre SiO₂(●), Al₂O₃(◆), ZrO₂(▲) y TiO₂ (■) a densidades superficiales diferentes (0.8-11 In/nm²) a 553 K, 640 kPa H₂ y 160 kPa CO₂.69

Figura 3. 6 velocidades de recombinación de HD(símbolos en negro) y razones $r_{des}/r_{H,react}$ (símbolos en gris) de las velocidades de desorción recombinativa (r_{des}) con la velocidad de consumo de hidrogeno ($r_{H_2,react}$) a 240 kPa H₂ y D₂, 160 kPa CO₂ sobre catalizadores de In₂O₃/SiO₂ (●,●) and In₂O₃ /ZrO₂(▲,▲).....73

Figura 3. 7 velocidades de intercambio isotópico por a) masa de catalizador, b) mol (g-atom) de In_2O_3 en función de D_2 o H_2 a 160 kPa de H_2 (símbolos en gris) o D_277

Figura 4. 1 Tasas de formación de CH_3OH (\blacktriangle) y CO (\bullet) en función del recíproco de la temperatura sobre el catalizador 13.5 wt% $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ a 160 kPa CO_2 y 640 kPa de H_2 .
.....92

Figura 4.2 Tasas de formación de a) C_2H_6 y b) C_2H_4 en función del recíproco de la temperatura sobre el catalizador bifuncional de 13.5 wt% $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ - SAPO-34 a 160 kPa CO_2 y 640 kPa de H_2 .
.....94

Figura 4.3 efecto de la distribución espacial de los catalizadores 13.5 wt% $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ y SAPO-34 a a) 553 K y b) 623K a 160 kPa CO_2 y 640 kPa H_2 para la distribución de lecho doble (dual bed), mezcla de gránulos por mezcla holgada (LM), mezcla de gránulos por mezcla íntima (IM) y mezcla de gránulos diluidos con arena de cuarzo en razón 1:10. .97

Figura 4.4 Selectividades instantáneas (entre hidrocarburos) para la formación de olefinas (C_2H_4 y C_3H_6) y parafinas (C_3H_8 y C_2H_6) para las distribuciones de materiales del tipo a) doble lecho, b) mezcla de gránulos por mezcla holgada (LM), c) mezcla de gránulos por mezcla íntima (IM), d) mezcla de gránulos altamente diluidos con arena de cuarzo a razón 1:10 a 553K , 640 kPa de H_2 y 160 kPa (símbolos grises) o 80 kPa de CO_2 (símbolos negros).
.....99

Figura 4.5 Dependencia de las velocidades de formación de a) C_2H_6 y b) C_3H_8 con la presión de C_2H_4 y C_3H_6 respectivamente a 553 K sobre los catalizadores con distinta proximidad: doble lecho (negro), mezcla de gránulos por mezcla holgada (LM) (azul) y mezcla de gránulos por mezcla íntima (IM) (verde) y mezcla de gránulos diluidos con arena de cuarzo (rojo); c) constantes de pseudo primero orden para las distintas distribuciones de fases activa hacia la formación de C_2H_6 (\bullet) y C_3H_8 (\blacksquare)..... 101

Figura 4.6 distribución de hidrocarburos durante la hidrogenación directa de CO_2 a olefinas sobre catalizadores de 13.5 wt % $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ y SAPO-34 con diferentes razones másicas del óxido metálico y la zeolita SAPO-34 medidos a a) 553 K b) 623 K y 160 kPa CO_2 y 640 kPa H_2 .
..... 103

Figura 4.7 tasas de formación de olefinas y parafina en función de la cantidad de sitios ácidos de Brønsted (variando la cantidad de zeolita en los lechos) a 640 kPa H ₂ y 160 kPa CO ₂ : a) 553 K y b) 623 K.....	105
Figura 4.8 Tasas se formación de a) C ₂ H ₆ y b) C ₂ H ₄ en función del recíproco de la temperatura para un lecho pobremente diluido con arena de cuarzo en razón 1:1 (●) y altamente diluido con arena d cuarzo en razón 1:10 (●) a 553 K y 640 kPa H ₂ -160 kPa CO ₂	106
Figura A.2.2. 1 Aproximación al equilibrio en función de las conversiones para la síntesis de CH ₃ OH y CO a partir de CO ₂ a (●) 500 kPa H ₂ y 670 kPa CO ₂ , (◆) 820 kPa H ₂ y 300 kPa CO ₂ , (▲) 1330 kPa H ₂ y 350 kPa CO ₂ y 553 K sobre catalizador 8In/nm ² (ZrO ₂).	141
Figura A.2.2. 2 Esquema de una reacción consecutiva para la formación de CH ₃ OH a partir de CO ₂ considerando una ruta de formación de CO intermedia	142
Figura A.2.5. 1 Efecto de las presiones parciales de a) CO ₂ y b) H ₂ en las tasas de formación de metanol (corregidas por la presión promedio de H ₂ O) medidas a 553 K y 500 kPa de H ₂ para el efecto de CO ₂ o a 550 kPa de CO ₂ para el efecto de H ₂ sobre el catalizador 2.7 In/nm ² (Al ₂ O ₃).....	150
Figura A.2.5. 2 Efecto de las presiones parciales de a) CO ₂ y b) H ₂ en las tasas de formación deCO medidas a 553 K y 500 kPa de H ₂ para el efecto de CO ₂ o a 550 kPa de CO ₂ para el efecto de H ₂ sobre el catalizador 2.7 In/nm ² (Al ₂ O ₃).....	151
Figura A.3- 1 Perfiles de reducción a temperatura programada (TPR-H ₂) sobre los catalizadores de In ₂ O ₃ /SiO ₂	153
Figura A.3- 2 Perfiles de reducción a temperatura programada (TPR-H ₂) sobre los catalizadores de In ₂ O ₃ /ZrO ₂	154

Figura A.3- 3 Perfiles de reducción a temperatura programada (TPR-H ₂) sobre los catalizadores de In ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	154
Figura A.3- 4 Perfil de reducción a temperatura programada (TPR-H ₂) sobre el catalizador de In ₂ O ₃ /TiO ₂	155
Figura A.3- 5 Patrones de difracción de rayos X (XRD) de los catalizadores de In ₂ O ₃ /SiO ₂ con diferentes densidades superficiales (3 y 6 In/nm ²).....	152
Figura A.3- 6 Patrones de difracción de rayos X (XRD) de los catalizadores de In ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ con diferentes densidades superficiales.....	153
Figura A.3- 7 Efecto de la conversión en las tasas de formación de CO, medidos a 640 kPa H ₂ , 160 kPa CO ₂ a 553K variando el flujo total de alimentación.....	156
Figura A.3- 8 Efecto de la conversión en las tasas de formación de CH ₃ OH, medidos a 640 kPa H ₂ , 160 kPa CO ₂ a 553K variando el flujo total de alimentación.....	157
Figura A.3- 9 Gráficos del tipo Arrhenius para la formación de CO sobre catalizadores de In ₂ O ₃ soportado con diferentes densidades superficiales y soportes medidos a 640 kPa H ₂ y 160 kPa CO ₂	157
Figura A.3- 10 Gráficos del tipo Arrhenius para la formación de CH ₃ OH sobre catalizadores de In ₂ O ₃ soportado con diferentes densidades superficiales y soportes medidos a 640 kPa H ₂ y 160 kPa CO ₂	158
Figura A.3- 11 Aproximación al equilibrio de la recombinación de HD a diferentes presiones parciales de H ₂ o D ₂ sobre los catalizadores de In ₂ O ₃ /ZrO ₂ a 553 K, 160 kPa H ₂ (símbolos grises) o 160 kPa D ₂ (símbolos negros)	161

Figura A.4.1. 1 imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) para la zeolita SAPO-34 tratada con NH ₃ NO ₄	167
Figura A.4.1. 2 imágenes de microscopia electrónica de barrido (SEM) sobre la Zeolita SAPO-34 sin tratar	168
Figura A.4.1. 3 Distribución del tamaño de cristales de las zeolitas a) tratadas con NH ₃ NO ₄ y b) sin tratar.....	168
Figura A.4.1. 4 Imagen FESEM-EDS de la zeolita SAPO-34 tratada con NH ₃ NO ₄	170

Figura A.4.1. 5 Imagen FESEM-EDS de la zeolita SAPO-34 tratada con NH_3NO_4	171
Figura A.4.1. 6 imágenes de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) del catalizador 13.5 wt% $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$	172
Figura A.4.1. 7 Temperatura de desorción programada de amoniaco (TPD- NH_3) medida sobre la zeolita SAPO 34 tratada con nitratao de amonio.....	173
Figura A.4.1. 8 Difracción de rayos X (XRD) de las zeolitas a) SAPO-34 sin tratamiento b) SAPO-34 tratada con NH_3NO_4 y posteriormente lavada sucesivamente con agua destilada y calcinada	174
Figura A.4.2. 1 Tasas de formación de a) propeno b) propano en función del tiempo de reacción a distintas temperaturas a 640 kPa H_2 , 160 kPa CO_2	175
Figura A.4.2. 2 Tasas de formación de propano y propeno en funcion del reciproco de la temperatura para un lecho diluido 1:10 con arena de cuarzo(●) y diluido 1:1(●) a 640 kPa de CO_2 y 160 kPa de H_2	176
Figura A.4.2. 3 tasas de formación de a) CH_4 y b) CO en funcion del tiempo a distintas temperaturas, sobre los catalizadores pobremente diluidos (▼●) y altamente diluidos (▲●) a 640 kPa CO_2 y 160 kPa de H_2	177

Lista de Abreviaturas

Abreviatura	Descripción
AIE	Tipo de zeolita aluminofosfato
ASF	Distribución de selectividad de Anderson-Schulz-Flory
BET	Formalismo de Brunauer-Emmett-Teller
CHA	Tipo de zeolita Chabatiza
DFT	Teoría del Funcional de la Densidad
DRIFT	Espectroscopía Infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier
EDS	Espectroscopia de Rayos X por Dispersión de Energía
EXAFS	Espectroscopía de absorción de rayos X
FESEM	Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo
FID	Detector de ionización de llama
FIDm	Detector de ionización de llama precedido por metanador
FTIR	Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier
GC	Cromatógrafo de gases
HOMO	Orbital Molecular Ocupado más Alto
KIE	Efecto cinético de isótopo
LUMO	Orbital Molecular Desocupado más Bajo
MTO	Reacción metanol a olefinas
MS	Espectrómetro de masas
MO	Oxido metálico
ODH	Deshidrogenación oxidativa
PVC	policloruro de vinilo
RPM	Revoluciones por minutos
RWGS	Reacción reverse water gas shift (reversa al desplazamiento agua-gas)
SEM	Microscopia electrónica de barrido
TCD	Detector de conductividad termal
TIE	Efecto termodinámico de isótopo
TPD	Desorción a temperatura programada
TPR	Reducción a temperatura programada
UV-VIS	Espectros de Ultravioleta-visible
WGS	Reacción water gas shift (desplazamiento de agua-gas)
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure
XRD	Difracción de rayos X

Lista de Símbolos

Símbolo	Descripción	Unidad
k_i	Constante de velocidad de un paso irreversible	$\text{mol s}^{-1} \text{ g}^{-\text{atom}} \text{ In}_2\text{O}_3^{-1}$
X_{MeOH}	Razón molar de metanol con respecto al CO2 alimentado	-
X_{CO}	Razón molar de CO con respecto al CO2 alimentado	-
r_i	Tasa de formación de i	-
τ	Tiempo de residencia en el lecho	s
P_i	Presión parcial de i	kPa
K_i	Constante de equilibrio o asociada a etapa cuasi-equilibrada	-
η	Aproximación al equilibrio	-
ρ_*	Densidad volumétrica de sitios activos	sitios cm^{-3}
D_{eff}	Difusividad efectiva	$\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$
L	Radio del dominio reactivo	cm
D_{KN}	Difusividad de Knudsen	-
r_{IRH}	Velocidad de reducción incipiente por H ₂	$\text{mol}_{\text{H}_2} \text{ mol}_{\text{In}_2\text{O}_3}^{-1} \text{ s}^{-1}$
ϕ_n	Modulo de thiele	-
N_{WP}	Numero de Weisz-Prater	-
\bar{v}	Velocidad media del gas	cm s^{-1}
C_s	Concentración en la superficie de la partícula	mol cm^{-3}
dp	Diámetro medio de poros	cm
r_{obs}	Velocidad observada	$\text{mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$
R_p	Radio de partículas	cm
R	Constante de los gases	$\text{atm cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

1.1 Introducción

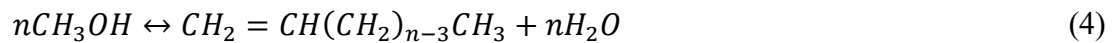
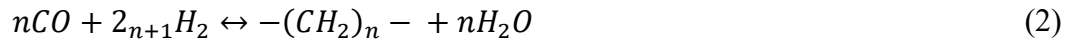
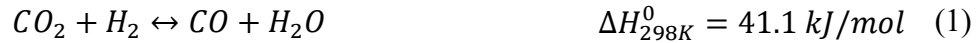
El proceso de transformación de CO₂ ha generado gran interés científico e industrial, ya que puede generar compuestos de mayor valor agregado a partir de la explotación de un residuo como materia prima [1], [2], [3]. Esto resulta ser atractivo económica y ambientalmente, contribuyendo a la economía circular. El proceso de captura y utilización de CO₂, mediante hidrogenación, muestra gran proyección para mitigar el impacto de sus emisiones a la atmósfera, además de incorporar energías renovables a la cadena de valor [4]. Por este motivo se ha generado un explosivo interés en el estudio de procesos para la producción de moléculas como CH₃OH, CO, CH₄ y olefinas (C₂⁻ - C₄⁻). Estas moléculas, de mayor valor agregado, son claves para conseguir la transición de una economía basada en combustibles fósiles a una basada en energías renovables, idealmente produciendo y utilizando el H₂ obtenido a través de la electrólisis de agua. De esta manera, la transformación de CO₂ e H₂, permite impulsar el desarrollo y el uso de energías renovables, lo que ha sido limitado por su naturaleza fluctuante y discontinua [4].

Actualmente, la economía mundial se basa en el uso de recursos fósiles, con un aumento sostenido de la necesidad energética. En este sentido el consumo petroquímico recae principalmente en etileno (33%), propileno (22%) y metanol (14%)[5]. Este tipo de moléculas son claves al ser materias primas (*commodities*) para la producción de elementos de gran uso como polietileno, policloruro de vinilo (PVC) u otros con

aplicación en la industria textil o de empaquetado [5], [6]. Los procesos de hidrogenación de CO₂, que permitan la producción de estas moléculas plataforma, representan un gran desafío a superar, debido a la estabilidad termodinámica y química del CO₂. Adicionalmente, la producción de hidrocarburos, C₂₊, posee una alta barrera energética a superar para generar el enlace C-C, junto a las reacciones competitivas que conducen a la formación de productos no deseados C₁ [7]. Los hidrocarburos de cadena larga (C₂₊) poseen mayor valor económico y densidades energéticas que los C₁, lo que justifica el diseño de catalizadores, activos, selectivos y estables, para la hidrogenación de CO₂ que permitan el uso eficiente de los recursos.

El metanol es considerado una molécula clave para alcanzar la carbono neutralidad, ya que permite la obtención de productos que actualmente provienen de recursos fósiles [4]. Por su parte, las olefinas, que han mostrado un mayor consumo que el CH₃OH [5], [8], [9], pueden ser obtenidas de este elemento mediante el proceso industrializado *metanol-to-olefins* (MTO) [10]. Un mayor desafío sería la transformación directa del CO₂ a olefinas, proceso que ha mostrado un rápido crecimiento en investigaciones más recientes [5], por lo atractivo de optimizar el uso de recursos.

La hidrogenación de CO₂ a C₂₊ puede principalmente seguir dos rutas a) Vía Fischer Tropsch (FT) modificada (ecuaciones 1 y 2) o b) vía mediada por metanol (ecuaciones 3 y 4) [5], [8], [11].



La ruta mediada por metanol ha mostrado gran interés, ya que no posee la restricción de selectividad de Anderson-Schulz-Flory (ASF), que muestra la ruta FT modificada, mostrando selectividades menores al 60% [11], [12], [13], [14] hacia C₂-C₄. Adicionalmente, los catalizadores que se suelen utilizar para estos procesos suelen ser altamente hidrogenantes, mostrando una mayor formación de hidrocarburos saturados[5]. Por otra parte, en la ruta mediada por metanol se han obtenido selectividades entre hidrocarburos cercanas al 85% hacia olefinas ligeras sobre catalizadores de ZnGa₂O₄/SAPO-34 [13], InZr/SAPO-34 [14] In₂O₃-ZnZrO_x/SAPO-34 [15]. Las altas selectividades que han mostrado los catalizadores bifuncionales, que siguen la ruta mediada por CH₃OH, explican la atracción científica e industrial para la utilización de este tipo de materiales, donde se lleve a cabo la formación de CH₃OH seguida por la reacción de deshidratación-acoplamiento C-C en un mismo sistema.

Las condiciones de operación industrial de la reacción de hidrogenación de CO₂ a CH₃OH difieren de lo reportado para la reacción MTO. El rendimiento de CH₃OH a partir de CO₂ es cinéticamente limitado a bajas temperaturas y termodinámicamente restringido

a altas por ser exotérmicas, y toma lugar entre 473-573 K. Por otro lado, las condiciones de operación para la producción de olefinas a partir de CH_3OH requiere altas temperaturas, 673-723 K [11], [16]. A pesar de lo anterior, se ha reportado que en catalizadores bifuncionales MO_x -Zeolita las tasas de consumo de CO_2 son mayores sobre los catalizadores híbridos, que el catalizador de óxido metálico, causada por el desplazamiento de la reacción de formación de CH_3OH al ser consumido en la misma zeolita [11], [13], acorde al principio de Le Chatelier. De esta manera, es necesario diseñar catalizadores que tengan una alta actividad a la formación de CH_3OH a mayores temperaturas para lograr condiciones que permitan la deshidratación y acoplamiento C-C en los sistemas bifuncionales. En la actualidad, el catalizador industrial para la producción de CH_3OH a partir de gas de síntesis es en base a Cu-ZnO con un bajo contenido de Al_2O_3 , por este motivo las investigaciones de hidrogenación de CO_2 se han centrado sobre este tipo de materiales [17]. Estos catalizadores han mostrado baja selectividad a CH_3OH para la reacción de hidrogenación de CO_2 , especialmente a $T > 523$ K, debido a su alta actividad en la reacción reversa de desplazamiento gas-agua (RWGS), que permite la formación de CO, y también una baja estabilidad debido a la sinterización de sitios activos promovido por el agua [17], [18], [19], [20]. Estas desventajas han motivado a modificaciones y búsqueda de nuevos elementos que hagan factible la transformación termocatalítica de CO_2 a CH_3OH . En este sentido, los catalizadores en base a In_2O_3 han mostrado ser eficientes a mayores temperaturas, manteniendo altas selectividades, y sin mostrar desactivaciones considerables [21], [22], [23]. Para este tipo de material el conocimiento mecanicista aún está en desarrollo, donde el entendimiento detallado de la ruta y etapas

elementales permitirá el diseño de catalizadores de manera racional, conociendo en detalle los factores claves para mejorar su desempeño. Por otra parte, el rol de promotores y acoplamiento con zeolitas para su transformación a olefinas es limitado y necesita de un estudio detallado para generar materiales con alto desempeño y distribución a los productos deseados.

La zeolita encargada de transformar el CH_3OH a olefinas define la distribución de productos. Diversos estudios indican que las zeolitas con una mayor producción de etileno-propileno serían las del tipo SAPO-34 [10], [24] y SAPO-18 [24], con topología CHA (Chabazita) y AIE (aluminofosfato) respectivamente. La ruta selectiva hacia la producción de etileno-propileno es definida en parte por las dimensiones de sus poros [25]. Se ha evidenciado que canales más amplios (HZSM-5) muestran selectividades menores a las olefinas deseadas ($\text{C}_2^=$ - $\text{C}_4^=$)[26], [27]. Las zeolitas SAPO-34 y 18 admiten la difusión del etileno y propileno, y a la vez previenen la difusión de aromáticos y productos de alto peso molecular. Sus grandes cavidades interiores permiten que se generen en ellas estas especies, pero no permiten su difusión a través de sus canales más estrechos, lo que induce la desactivación del catalizador [24]. Sumado a los efectos de la estructura de la zeolita se ha evidenciado que la proximidad entre la función ácida y la óxido-metálica son esenciales para la producción directa de olefinas [28]. Diversos estudios indican que existe una proximidad óptima entre los materiales, evidenciando desactivaciones de estos al anclar el óxido-metálico en la zeolita, haciéndolo menos activo. En estos estudios[28], [29], donde tratan de explicar un efecto en las diferencias en selectividades por un proceso físico de molienda de ambos elementos activos, no se

suelen estudiar los posibles efectos causados por las limitaciones difusionales en los materiales microporosos, como se ha evidenciado en las reacciones de isomerización de alcanos y de escisión- β [30], [31] o contracción del anillo de metilciclohexano [32], entre otros; estos efectos de las limitaciones difusionales debieran considerarse al estudiar y comparar el desempeño de catalizadores bifuncionales.

De esta manera, este trabajo aborda diversos aspectos del proceso de hidrogenación de CO_2 a metanol y olefinas ligeras. En primer lugar, en el Capítulo 2, se estudia el mecanismo de reacción y requerimientos cinéticos de la hidrogenación de CO_2 sobre catalizadores basados en In_2O_3 mediante un riguroso análisis cinético. Se lleva a cabo un análisis utilizando un modelo integral del reactor, debido al efecto inhibitor de uno de los productos de la reacción, cuyos gradientes de concentración a lo largo del lecho catalítico oscurecen la evaluación cinética, y su correcta comprensión y la comparación entre los catalizadores. Adicionalmente, en el Capítulo 3, se estudia el efecto de los distintos soportes en la reacción de hidrogenación de CO_2 sobre catalizadores de In_2O_3 soportado, evidenciando la modulación de la selectividad al variar las propiedades redox de los materiales, ya sea modificando el soporte o el tamaño de dominio de InO_x . Por último, en el Capítulo 4, se estudian las consecuencias de las limitaciones difusionales y proximidad de los sitios activos en los catalizadores bifuncionales basados en In_2O_3 y la zeolita SAPO-34, en la hidrogenación directa de CO_2 a olefinas ligeras. Este conocimiento permite entender en detalle los requerimientos estructurales y la relación estructura-función, para llevar a cabo un diseño eficiente de catalizadores para producir CH_3OH y

olefinas ligeras, en un rango de temperaturas necesario para la producción de metanol y acoplamiento C-C en los sitios óxidos-metálicos y ácidos respectivamente.

1.2 Hipótesis y Objetivos

1.2.1 Hipótesis

La síntesis de catalizadores en base a In con óxidos M_yO_x (V_2O_5 , ZrO_2 , TiO_2 y Al_2O_3 y SiO_2) mediante procedimientos que potencien la interacción entre las fases, mejora el rendimiento de metanol y, con ello, la producción de olefinas, debido a cambio en propiedades redox en la superficie y a la variación de las energías de activación aparentes de formación de CH_3OH y CO .

Es posible ajustar la distribución de los sitios activos en un catalizador bifuncional In-M/SAPO-34, variando la carga de la fase In-M en los poros de la zeolita SAPO-34, para favorecer la producción de etileno-propileno.

1.2.2 Objetivo general

Estudiar el desempeño catalítico de catalizadores en base a In_2O_3 promovidos por óxidos (V_2O_5 , ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2) para la síntesis de CH_3OH y olefinas ligeras al acoplarlo a la zeolita SAPO-34.

1.2.3 Objetivos específicos

- Dilucidar las rutas de reacción (mecanismo) para la formación de metanol y CO sobre el catalizador In-M.
- Estudiar el efecto de la razón In-M ($M = V, Zr, Ti, Al, Si$) sobre las propiedades redox y su relación con las actividades de formación de CO y CH_3OH .
- Evaluar la influencia de la carga del óxido In-M en la zeolita SAPO-34 sobre la actividad de los catalizadores bifuncionales y el rendimiento etileno-propileno.

Etapas elementales y requerimientos cinéticos en la hidrogenación de CO₂ sobre catalizadores basados en In₂O₃

2.1 Introducción

El incremento de la concentración atmosférica de CO₂ es considerada la principal causa antropogénica del calentamiento global [33]. Con el fin de mitigar dichos efectos, e incluso superar problemas asociados a la disminución de recursos fósiles, la economía de metanol ha mostrado ser una interesante alternativa [34], siendo una forma eficiente de almacenar hidrógeno, producido de recursos renovables, proyectándose así como una conveniente y versátil molécula plataforma. La mayoría de las investigaciones en reacciones de H₂-CO₂ a CH₃OH se ha centrado en catalizadores basados en Cu [35], [36], [37], por su uso en la síntesis industrial de CH₃OH a través de gas de síntesis, pero este metal presenta ciertas desventajas en procesos de hidrogenación exclusiva de CO₂. La mayor cantidad de agua producida durante la reacción induce la sinterización del material [38], limitando su estabilidad e inhibiendo cinéticamente la reacción [36], lo que ha propiciado la búsqueda de nuevos catalizadores para este proceso.

El uso de óxidos metálicos para la hidrogenación de CO₂, como In₂O₃/m-ZrO₂[39], [40], [41], [42], [43] o ZnO/m-ZrO₂[39], [44], ha ganado gran atención debido a su

destacable selectividad y estabilidad bajo condiciones de operación típicas de la industria ($P=5$ MPa, $T=473-573$ K). A pesar de su impacto en el último tiempo, donde se evidencian esfuerzos en desarrollar y entender la ruta de reacción, aún persisten controversias o falta de un análisis cinético riguroso en su evaluación. Las rutas propuestas se basan principalmente en cálculos teóricos sobre diferentes tipos de superficies de In_2O_3 (111), (110) [42], [45], [46] o In [47], o son desarrolladas a través del seguimiento de especies en espectroscopía IR, proponiendo rutas principalmente a través de resultados cualitativos. En este sentido, dilucidar la secuencia de etapas elementales y modelo cinético permitirían explicar sus selectividades a CH_3OH y CO , así como los requerimientos estructurales de la reacción.

Por una parte, la evidencia espectroscópica e isotópica en catalizadores basados en In_2O_3 ha sugerido la participación de especies tanto espectadoras, carbonatos, como también intermediarios, HCOO^* (de manera bidentada 1585 cm^{-1}) o CO^* , las cuales formarían parte de la ruta de formación de CH_3OH y CO , respectivamente. Además de las especies formiato en superficie, también se han observado CH_3O^* como parte de la vía de formación de metanol en catalizadores InZrO_2 preparados por coprecipitación [39], In_2O_3 soportado en ZrO_2 [48], [49], In_2O_3 o In_2O_3 dopado por litio [49]. Los autores indican que la formación de HCOO^* es estabilizada sobre el In_2O_3 , lo que podría afectar la formación de CH_3O^* , asociada a envenenamiento, bloqueando sitios de formación de CH_3O^* , evidenciando la dominancia en la superficie de la especie formiato. Por otra parte, una mayor disociación-activación de H_2 , evaluada mediante estudios DRIFTS-isotópicos (H_2 - D_2), permite hidrogenar con mayor facilidad el intermediario formiato a CH_3O^* . El rol de

la ZrO_2 se ha asociado a una transferencia de electrones de la ZrO_2 , generando In_2O_3 rico en electrones, el que juega un rol más importante que la vacancia de oxígeno, ya que ayuda a disociar H_2 y convertir el formiato a CH_3O^* con mayor facilidad [49]. Todas estas propuestas mecanísticas adolecen de una derivación rigurosa de mecanismos de reacción, que le den sentido químico a las etapas elementales que rigen la formación de metanol, y donde no se suele obtener y comparar parámetros cinéticos que expliquen el comportamiento observado. Adicionalmente, el mismo tipo de especies se han observado tanto en catalizadores de $InZrO_2$ [39], $ZnOZrO_x$ [44] e incluso en catalizadores basados en Cu [35], [50], proponiendo diferentes rutas en cada una de ellas, sin resolver el mecanismo de reacción que los gobierna. En este sentido, una de las propuestas basada en un mecanismo del tipo Langmuir-Hinshelwood sobre catalizadores de $In_2O_3-ZrO_2$, ha sugerido la participación de dos tipos de sitios de adsorción-activación. Uno de los sitios activaría el H_2 y adsorbe el H_2O , mientras en el otro ocurriría la activación de CO_2 y formación de intermediarios carbonosos (e.g. $HCOO^*$, $HCOOH$, etc). Esta propuesta surge debido a efectos dispares causados por los productos en las tasas de formación de CO y CH_3OH [39]. El orden de reacción con respecto al agua para la formación de CH_3OH fue cercano a -1 y mostró un efecto despreciable con la presión de metanol, mientras que la formación de CO mostró un orden cercano a 0 para ambos productos. Este comportamiento lo asocian a que las reacciones involucran una distinta cantidad de especies, adsorbidas en los distintos tipos de sitios, en la etapa limitante, sin profundizar en otras posibles causas como serían las inhibiciones selectivas de los productos, las cuales

también se han evidenciado en un mismo tipo de sitio activo [36] y explicarían las disparidades en los efectos de los productos.

Por otro lado, a partir de la teoría del funcional de densidad se han sugerido diversas rutas y superficies que participan en la reacción, desde In_2O_3 (111), (110) [42], [46] con vacancias y sin ellas, e incluso se ha propuesto la reducción total de las primeras capas de In_2O_3 , siendo el In metálico la superficie activa [47]. En esa última propuesta se ha indicado que existiría una relación entre el número de capas reducidas de In_2O_3 y su actividad, y el efecto de la ZrO_2 se debería a la optimización del número de estas capas. Esto se contradice con lo evidenciado experimentalmente mediante XANES-EXAFS-XRD donde, siguiendo la evolución de las nanopartículas de In_2O_3 , se ha evidenciado que una especie parcialmente reducida de In_2O_3 permite la mayor actividad, mientras que la superficie dominada por In reducido se asocia a la etapa de desactivación [51]. De esta manera, las diversas rutas de reacción propuestas profundizan las dudas mecanísticas, específicamente en lo relacionado con los sitios involucrados en la síntesis de los productos, la interconexión de las etapas elementales para la formación de CO y CH_3OH que determinan la selectividad y si el tipo de sitio activo involucrado es redox o metálico.

Es altamente aceptado que las vacancias de oxígeno en la superficie juegan un rol importante en la destacable selectividad en condiciones de operación industrial [39], [52], donde se ha propuesto que requiere de etapas de reducción-oxidación[53], [54], sugiriendo relevancia de sus propiedades redox en la reacción. Adicionalmente, se ha evidenciado un efecto en la actividad y selectividad al variar su soporte modificando algunas de sus

propiedades como su dispersión, estabilidad e interacciones con los portadores (e.g, ZrO_2 , TiO_2 , CeO_2 , Al_2O_3 , entre otros). El In_2O_3 soportado en m- ZrO_2 sobresalió en actividad y selectividad en comparación a los demás soportes, el cual también evidencia un efecto del contenido másico de In_2O_3 . En este sentido se ha propuesto que las variaciones en los desempeños catalíticos entre los catalizadores basados en In_2O_3 , ya sea por cambio en el soporte o densidad superficial al variar el contenido de indio, sería determinada por las interacciones electrónicas entre el In_2O_3 y el soporte, más allá de un efecto geométrico. En esta línea se ha propuesto que en los catalizadores de In_2O_3 soportado en ZrO_2 se mejora la activación de reactivos en las vacantes de oxígeno del In_2O_3 , donde asocian una contribución de la zirconia, mostrando efecto de las interfases, junto al impacto de los defectos de la del soporte, las cuales serían relevantes en este tipo de sistemas catalíticos. A pesar de este conocimiento, el entendimiento fundamental de la naturaleza de sitios activos y su mecanismo de reacción, el efecto de productos, y la secuencia de etapas elementales permanece limitado. Este desconocimiento se debe en parte a la falta de un análisis cinético que considere un balance de moles reacción-convección, que permita tomar en cuenta los gradientes axiales de los productos, mediante un modelo integral, y así evaluar adecuadamente los mecanismos y comparar los distintos materiales a través de los parámetros, que posean un significado químico que permita explicar los diferentes desempeños obtenidos.

Este estudio describe las tendencias cinéticas y la secuencia de etapas elementales de la reacción H_2-CO_2 a CO y CH_3OH sobre catalizadores de In_2O_3 con distinto tamaño de dominio ($8-2 \text{ In/nm}^2$) dispersado en ZrO_2 y Al_2O_3 sobre un amplio rango de presiones

parciales y a diferentes temperaturas, con el objetivo de evaluar la identidad y relevancia cinética de los intermediarios de reacción involucrados en la formación y selectividad de CH₃OH y CO. Se consideró un análisis de reacción tomando en cuenta un balance de moles reacción-convección, con el fin de considerar los gradientes axiales de H₂O, los cuales, se demuestra que oscurecen el tratamiento y análisis cinético. Se evaluó cómo la identidad del soporte influencia las tasas de formación de metanol y selectividad sin diferencias en sus tendencias cinéticas y secuencia de etapas elementales, considerando la misma forma funcional en todos los materiales evaluados. Las diferentes especies comúnmente asociadas al mecanismo, evidenciadas por mediciones espectroscópicas e isotópicas, junto a las tendencias cinéticas de los catalizadores oxofílicos como puede ser In₂O₃, ZnO, ZrO₂ y catalizadores basados en Cu, donde se suele proponer la participación de especies oxidadas en el ciclo (Cu⁺), sugiere similitudes en las rutas de reacción y especies involucradas, pero que deben ser evaluados considerando el formalismo de un reactor integral para poder comparar, proponer y comprender las rutas de reacción.

2.2 Metodología

2.2.1 Síntesis y caracterización de catalizadores

Los catalizadores de In_2O_3 fueron preparados mediante el método de impregnación húmeda e impregnación a humedad incipiente. La solución impregnante contiene $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ diluido en 70 cm^3 de etanol y 30 cm^3 de agua desionizada. Se añadió el soporte, m- ZrO_2 (2 g, Saint Gobain $55 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), a la solución impregnante junto a 25 cm^3 de agua desionizada. La solución junto al soporte se mantuvo en agitación constante durante 12 h y luego el líquido fue removido mediante el uso de rotavapor. Posteriormente, la m- ZrO_2 impregnada se dejó secar en una estufa durante 12 h a 378 K. La muestra fue tratada en aire ambiente estancado a 773 K durante 3h (rampa 0.033 K s^{-1}). El catalizador con una menor carga de In (5 wt%) fue sintetizado mediante el método de impregnación a humedad incipiente de polvos de m- ZrO_2 (Saint Gobain $55 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) con soluciones acuosas de $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ preparadas con agua desionizada ($18.2 \text{ M}\Omega\text{-cm}$). La solución impregnante fue añadida paulatinamente al soporte bajo agitación constante hasta alcanzar el volumen de poro de la muestra (previamente determinado por adsorción de N_2 a 77 K). Los sólidos impregnados fueron tratados en aire ambiente estancado a 378 K durante 12 h y luego calentados a 773 K a una rampa de 0.083 K s^{-1} y se mantuvo por 3 h.

Espectros de reflectancia difusa por UV-visible de las muestras fueron medidos usando un espectrómetro Varian (Cary 4) equipado con un accesorio de reflectancia difusa Harrick Scientific Praying-Mantis. Las muestras fueron previamente molidas en un

mortero de ágata y deshidratadas en el accesorio a 573K for 1h (rampa 0.083K s⁻¹) en un flujo de Ar (0.5 cm³ s⁻¹). Se utilizó la función de Kubelka Munk para convertir mediciones de reflectancia en espectros de absorción, usando MgO como referencia.

2.2.2 Mediciones de las tasas de reacción y selectividades durante la hidrogenación de CO₂

Las tasas de reacción, junto a los efectos del tiempo de residencia durante la hidrogenación de CO₂ fueron medidas usando un reactor de lecho empacado recto de acero inoxidable, con una línea de cuarzo en su interior (5 mm DI), para evitar las contribuciones de las paredes del reactor de acero durante la reacción. Los polvos de catalizador (tamizados en agregados de 380-250 µm) se mezclaron con arena de cuarzo (Sigma Aldrich, pretratada en 1M HNO₃, lavada con agua desionizada y tratada en un flujo de aire a 1073K por 8 h) para lograr temperaturas uniformes a lo largo del lecho. Las muestras fueron ubicadas en el centro del reactor entre lechos de lana de cuarzo. La temperatura fue controlada en un horno con 3 zonas de calentamiento por resistencia, equipado con un controlador de temperatura (Watlow, EZ-Zone PM Series). La temperatura del lecho fue monitoreada con una termocupla tipo K ubicada sobre el lecho catalítico, dentro de la línea de cuarzo. La presión del sistema fue ajustada mediante el uso de un regulador de contrapresión (Mity-Mite, Acero inoxidable). Las muestras fueron tratadas en un flujo de H₂ (99.999%, Airgas, 0.583 cm³ s⁻¹) a presión ambiente, calentando los materiales a 573 K y una rampa de 0.083 K s⁻¹ y manteniendo por 1 h. Los flujos

molares de alimentación de los reactantes fueron ajustados mezclando CO₂ (99.995%, Praxair), H₂ (99.999%, Airgas) y He (99.999%, Airgas), usado como balance, mediante controladores de flujo másico (Parker, modelo 201). La concentración de reactivos y productos fue medida mediante cromatografía gaseosa (Shimadzu GC-2014) usando una columna empacada (Porapak Q) y el detector de conductividad térmica (TCD). Las mediciones de velocidad se midieron a conversiones bajas (<10% de conversión de CO₂) para evitar efectos causados por agotamiento de reactivo. Las líneas del reactor se mantuvieron sobre los 353 K para evitar la condensación de agua y metanol. Las tasas de formación de CO y CH₃OH (r_{CO} y r_{CH_3OH} , respectivamente) son las tasas de formación directas (corregidas por la aproximación al equilibrio). Las velocidades fueron normalizadas por el número de átomos totales de In, fijados durante la preparación, Se estudiaron catalizadores de In₂O₃ con densidades superficiales entre 3-8 In/nm² y soportados en ZrO₂ y Al₂O₃, para evaluar posibles cambios en las rutas de reacción variando el soporte o la estructura. (Esquema del sistema experimental en Anexo A.2.6)

2.3 Resultados y Discusión

2.3.1 Efecto del tiempo de residencia y de las presiones parciales de H₂ y CO₂ en la hidrogenación de CO₂ a CH₃OH y CO

El efecto del tiempo de residencia se evaluó variando la velocidad espacial de los reactantes (entre 0.583 y 3.33 cm³ s⁻¹) a presiones parciales de H₂ y CO₂ fijas. La Figura 2.1 muestra el efecto del tiempo de residencia en las velocidades de formación directa de CH₃OH y CO a distintas condiciones de presiones parciales de CO₂ y H₂ sobre el catalizador de In₂O₃/ZrO₂, con una densidad superficial de 8 In/nm². Las velocidades directas fueron obtenidas corrigiendo las velocidades netas por su aproximación al equilibrio ($\eta_{RWGS} < 0.01$ and $\eta_{CH_3OH} < 0.05$, ver detalles en Apéndice 2.2.2 Figura A.2.2.1). Se evidencia que ambos productos muestran un decaimiento en sus tasas de formación con el incremento del tiempo de residencia, incluso a conversiones bajo el 7%, descartando que este decaimiento se deba exclusivamente a un efecto del agotamiento de reactivos. Este comportamiento es consistente con una inhibición causada por uno o más productos de la reacción (CH₃OH, CO, H₂O); la mayor disminución la experimenta la síntesis de CH₃OH. En la condición A (500 kPa H₂- 670 kPa CO₂) se observa que la velocidad de formación de CH₃OH disminuye 1.75 veces con respecto a la mayor tasa de formación, mientras que el CO sólo disminuye en 1.19 veces. A tiempos de residencias (y razones H₂/CO₂) mayores, (curva B a 820 kPa H₂ -300 kPa CO₂ y curva C a 1330 kPa H₂ -350 kPa CO₂) la tasa de formación de CO muestra una menor disminución en sus velocidades, mientras el CH₃OH continúa mostrando una marcada caída.

El efecto dispar del tiempo de residencia sobre las tasas de formación de los productos también se ha observado en catalizadores basados en Cu, lo que comúnmente se ha asociado a que la formación de ambos productos ocurre sobre diferentes tipos sitios activos [55], [56], pero métodos de titulación [57] y un riguroso análisis cinético [36] sobre estos materiales lo han descartado. En cambio, se ha demostrado que este efecto es causado principalmente por una inhibición cinética del H₂O durante la reacción, que se puede explicar a través del mecanismo de reacción que lo rige. Para el caso de los catalizadores basados en In₂O₃ también se ha evidenciado una inhibición selectiva del metanol con el agua y no por parte del CO [39], [40]. Sin embargo, no hay estudios sistemáticos y rigurosos sobre este tipo de catalizador, que expliquen la causa de esta inhibición en el contexto del mecanismo de la reacción que permitan concluir si la formación de productos se lleva a cabo en el mismo tipo de sitio activo o en sitios de naturaleza diferente.

Para evidenciar si el CO es uno de los productos que afecta la velocidad de formación de CH₃OH, como se ha observado en los procesos de hidrogenación de CO₂ [58], [59], [60] o CO[61], [62], [63], [64] hacia CH₄, se añadió CO en la corriente de alimentación (hasta ~3 veces la concentración de CO formado en similares condiciones de reacción) sin evidenciar cambios significativos en la velocidad de formación de metanol (Apéndice 2.3, Figura A.2.3.1 y Tabla A.2.3.1), de esta manera el producto principal que afecta la reacción sería el H₂O en línea con lo observado en la literatura [39], [40]. Debido a la adición de CO a la corriente de alimentación, no fue posible ver el efecto que experimenta la tasa de formación de CO, por la dificultad de medición. Además del

efecto inhibitorio selectivo a CH_3OH del H_2O , esta también afectaría las velocidades de formación de ambos productos debido a la adsorción competitiva en superficie de especies asociadas (e.g. H_2O^* , OH^* , O^*), explicando así la ligera disminución de la velocidad de formación de CO con el tiempo de residencia. En este sentido, estudios DFT han evidenciado que la adsorción disociativa del agua ($\text{H}_2\text{O} + 2^* = \text{OH}^* + \text{H}^*$) es levemente preferida energéticamente, en comparación a la molecular ($\text{H}_2\text{O} + ^* = \text{H}_2\text{O}^*$), sobre superficies de In_2O_3 y podría explicar estas disminuciones de tasas de formación de CO , pero su débil efecto hace difícil de discernir sus parámetros asociados, debido a que se hace notorio especialmente en estudios de tiempo de residencia, sumado a la dominancia en superficie de especies formiato [7].

Evalutando la selectividad instantánea a CO ($r_{\text{CO}}/r_{\text{CH}_3\text{OH}}$) se evidencia un aumento con el tiempo de residencia (Inset Figura 2.1), como era de esperar, por el efecto inhibitorio más relevante del tiempo de residencia sobre el metanol que sobre el CO que se discute arriba, evidenciando la inhibición preferencial del agua sobre el metanol. Sumado a lo anterior, se evidencia una tendencia de dicha razón a valores finitos para tiempo de residencia cero, lo que sugiere que ambos productos son primarios, descartando así la ruta consecutiva de conversión de CO a metanol; esta ruta es también descartada mediante un análisis termodinámico (Apéndice A.2.2).

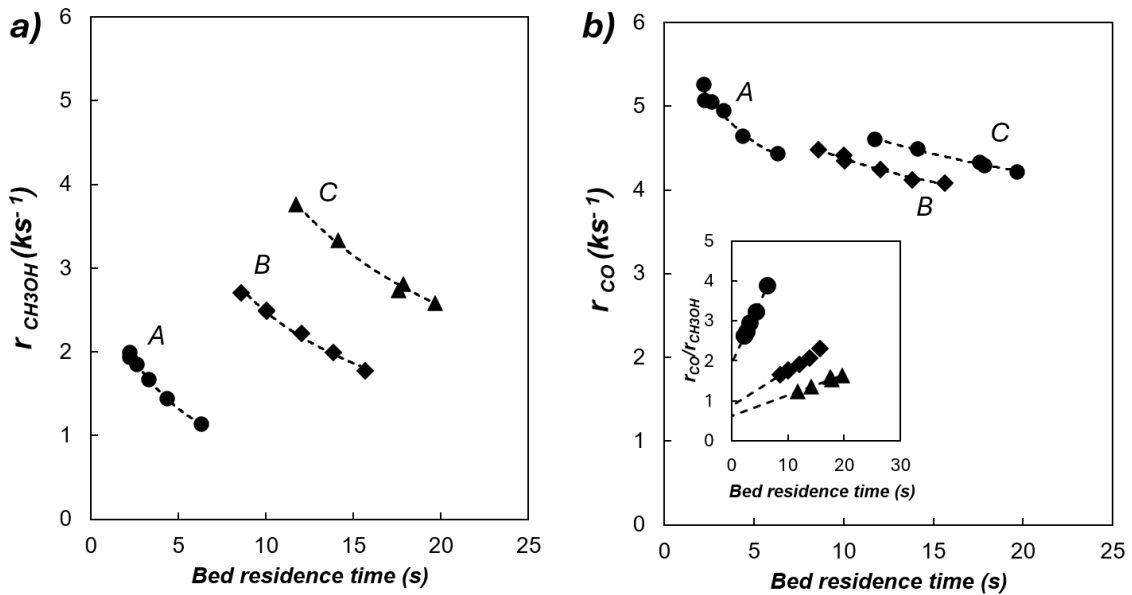


Figura 2. 1 Efecto del tiempo de residencia en las tasas de formación de a) CH_3OH b) CO a) (●) 500 kPa H_2 y 670 kPa CO_2 , (◆) 820 kPa H_2 y 300 kPa CO_2 , (▲) 1330 kPa H_2 y 350 kPa CO_2 y 553 K sobre catalizador $8In/nm^2$ (ZrO_2). El inset de la Figura 1b corresponde al efecto del tiempo de residencia sobre la selectividad instantánea de CO (r_{CO}/r_{CH_3OH}).

Los datos cinéticos medidos fueron evaluados en un conjunto de mecanismos de reacción que pudiesen explicar los distintos comportamientos (efecto de presiones parciales de CO_2 e H_2 , efecto del tiempo de residencia y de presiones parciales de productos) utilizando el formalismo integral, condicionado por la significativa inhibición por producto observada y discutida anteriormente. En este sentido, las tendencias cinéticas observadas pueden ser descritas con precisión con un mecanismo para la formación de CH_3OH y CO con las expresiones Ec. 2.3.1 y Ec. 2.3.2. El mecanismo propuesto considera la inhibición cinética causada por el H_2O en la ecuación 2.3.1, mostrando una dependencia inversamente proporcional con su presión parcial.

$$r_{CH_3OH} = \frac{\alpha P_{CO_2} P_{H_2}^{2.5}}{P_{H_2O} \left(1 + \sqrt{1 + \gamma P_{CO_2} P_{H_2}^{0.5}} \right)^2} \quad \text{Ec. 2.3. 1}$$

$$r_{CO} = \frac{\beta P_{CO_2} P_{H_2}^{0.5}}{\left(1 + \sqrt{1 + \gamma P_{CO_2} P_{H_2}^{0.5}} \right)^2} \quad \text{Ec. 2.3. 2}$$

P_i representa las presiones parciales de la especie i ($i = CO_2, H_2, H_2O$). Los parámetros α , β , y γ son términos cinéticos y termodinámicos agrupados. En este caso, se considera como especies en superficie la especie formiato bidentado, el cual ocupa dos sitios activos (Ver derivación en Apéndice A.2.4) y el término de la unidad representa los sitios vacíos. Esta expresión de velocidad se utiliza para ajustar datos cinéticos y poder asignar significancia química a los parámetros de la ecuación y etapas de reacción. Las especies dominantes en superficie y el efecto inhibitor preferencial del agua deberían depender de factores como tamaños de domino, soporte, temperatura y presiones parciales de reactivos y productos. En este caso, se presentan sólo las especies dominantes bajo el amplio rango de mediciones, pero es probable que existan, a coberturas detectables, otras especies a ciertas condiciones medidas y sobre otros catalizadores, las que deben ser analizadas con precaución y mediante un análisis estadístico y de sensibilidad de los parámetros de manera rigurosa, que permita determinar si es posible determinarlos a las condiciones de reacción estudiadas.

Debido a que las expresiones Ec.2.3.1 y Ec.2.3.2 poseen términos idénticos en sus denominadores que permiten una descripción adecuada de las velocidades medidas, se

demuestra que la formación de CH₃OH y CO, ocurren en la misma superficie catalítica (mismo tipo de sitio activo), en contradicción con reportes previos que han propuesto dos tipos de sitios activos durante la formación de productos [39], [65]. De esta manera, el efecto dispar del tiempo de residencia sobre la formación de los productos es explicado por una inhibición preferencial de CH₃OH causada por el H₂O. En las siguientes secciones se utilizarán las ecuaciones de velocidad (Ec. 2.3.1) y (Ec.2.3.2) para describir el comportamiento en las velocidades de formación y selectividades de CO y CH₃OH sobre superficies de In₂O₃ soportados en ZrO₂ y Al₂O₃, en un amplio rango de condiciones (presiones parciales de CO₂, H₂ y diferentes temperaturas) y diferentes densidades superficiales de indio en los catalizadores estudiados, demostrando la validez de estas expresiones.

Considerando la razón entre las velocidades de formación de CH₃OH y CO (ecuaciones 2.3.1 y 2.3.2), es posible explicar el efecto inhibitor preferencial en la síntesis de metanol, ayudado por la simplificación de los términos iguales asociados a las coberturas (mismo tipo de sitio activo), obteniéndose una linealización de la expresión (ecuación 2.3.3). Las mediciones a distintos tiempos de residencias, mostradas en la Figura 2.1, deberían colapsar en una sola curva, que permita explicar los efectos dispares de ambos productos sin complejizar los modelos añadiendo términos adicionales con sentido físico cuestionable. Se evidencia que la selectividad instantánea de CH₃OH es proporcional a (H_2^2/H_2O) , lo que se puede notar en la Figura 2.2, donde las rectas tienden a colapsar en esta curva, pero se evidencia una leve desviación sistemática que la ecuación 2.3.3 no es capaz de capturar de manera exacta, especialmente para las mayores presiones

parciales de H₂O (menores valores de H_2^2/H_2O). Esto se podría deber a que la formación de metanol no es inhibida de manera inversamente proporcional por el agua con la linealidad que predicen las ecuaciones 2.3.1 y 2.3.3, y podría darse de manera parcial, como se ha evidenciado en los catalizadores basados en Cu [36].

$$\frac{r_{CH_3OH}}{r_{CO}} = \frac{\alpha}{\beta} \left(\frac{P_{H_2}^2}{P_{H_2O}} \right) \quad \text{Ec. 2.3.3}$$

Por otra parte, de la ecuación 2.3.1 es posible evidenciar que la velocidad de formación de metanol sería inversamente proporcional a la presión parcial de agua. Se evidencia un crecimiento monótono en su formación con el recíproco del agua, Figura 2.2.b, en concordancia con el modelo propuesto. No obstante, se observan leves desviaciones sistemáticas respecto de la linealidad a menores razones H₂:CO₂, lo que sugiere una dependencia con la presión de agua más compleja. A pesar de esto, el modelo asume una relación inversa ideal, lo que permite su simplificación y obtención de parámetros cinéticos con intervalos de confianza aceptables, como se verá en la sección 2.3.5 y 2.3.6.

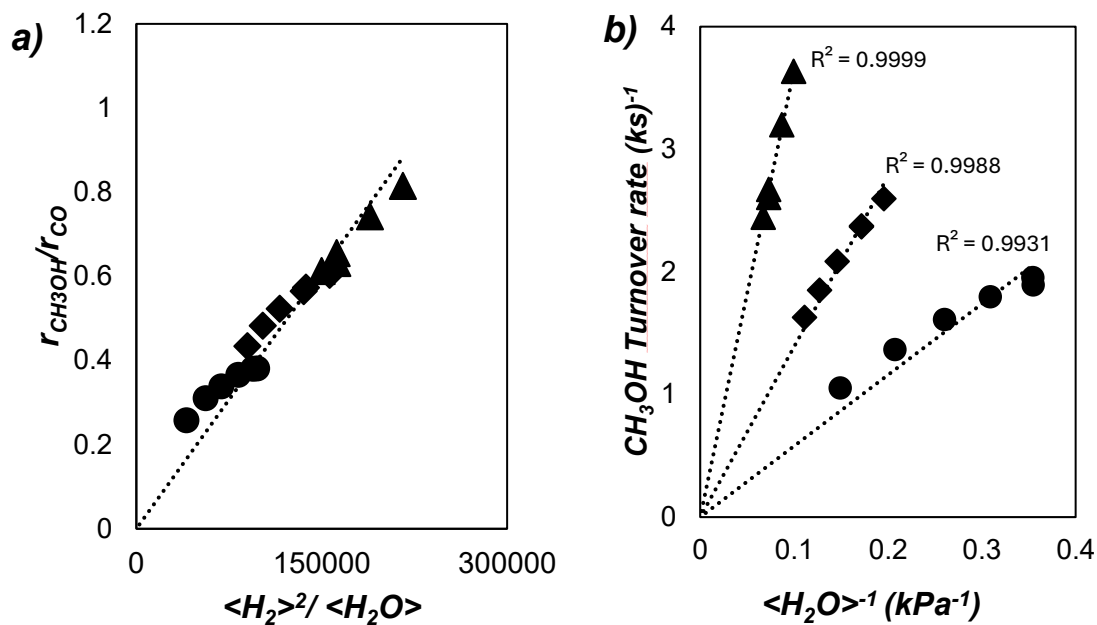


Figura 2. 2 a) Selectividad instantánea de metanol en función de la razón de presiones parciales H_2^2/H_2O y b) velocidad de formación metanol en función de la $(\text{presión de } H_2O)^{-1}$ a (●) 500 kPa H_2 y 670 kPa CO_2 , (◆) 820 kPa H_2 y 300 kPa CO_2 , (▲) 1330 kPa H_2 y 350 kPa CO_2 y 553 K sobre catalizador 8In/nm² (ZrO_2).

Debido a que la formación de metanol evidencia el efecto inhibitorio del agua (casi inversamente proporcional), este efecto oscurece el análisis de las tendencias de los datos cinéticos. Por este motivo, en la Figura 2.3 la formación de metanol se corrigió por agua, es decir, la ordenada representa el producto de la velocidad directa de formación de metanol multiplicada por el promedio de la presión de agua en el reactor (la mitad de la presión de agua a la salida del reactor) para cada condición de reacción. Las tendencias cinéticas evidencian una gran dependencia del metanol con respecto a la presión de H_2 , tal como se ha propuesto en las rutas mecanísticas sobre catalizadores de In_2O_3 [39], [40], [42] y $Zn\ ZrOx$ [39], [65]. Por otra parte, para el caso de la formación de CO se ve un

efecto asintótico con la presión de H_2 y CO_2 (Figura 2.3), que se explica porque los términos del numerador, los cuales consideran la composición del estado de transición en la etapa limitante de velocidad, son compensados por la predominancia de la cobertura de una especie en superficie como el formiato bidentado en este tipo de materiales [39], [40], [48] y por lo general en los catalizadores que llevan a la formación de CH_3OH .

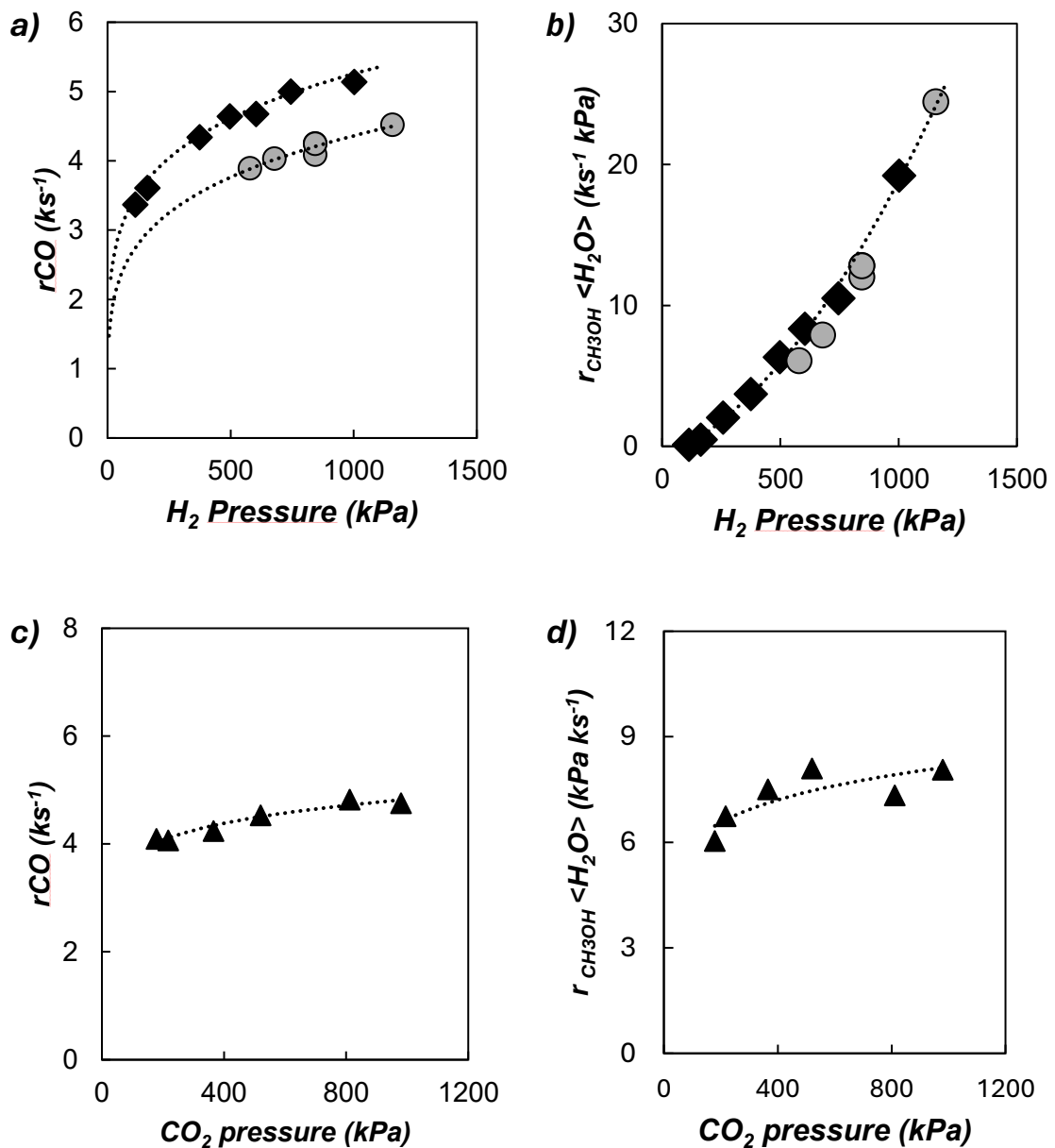


Figura 2. 3 Efecto de la presión parcial de H₂ para la formación de a) CO y b) CH₃OH corregida por agua a 670 kPa (♦) o 220 kPa (●) de CO₂ y 553 K. Efecto de la presión parcial de CO₂ para la formación de c) CO y d) CH₃OH corregida por agua a 600 kPa de H₂ y 553 K, sobre el catalizador 8In/nm² (ZrO₂). Línea punteada utilizada para guiar la vista

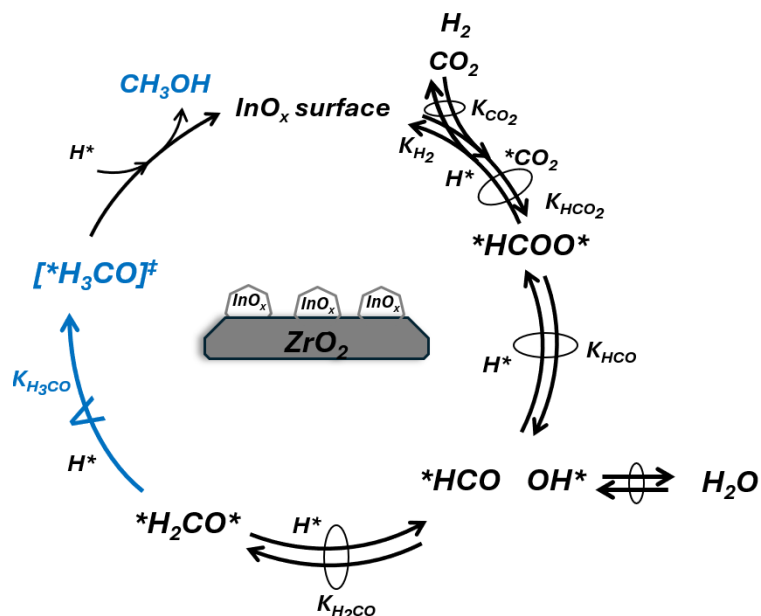
2.3.2 Etapas elementales involucradas en la reacción de formación de CH₃OH durante la reacción CO₂-H₂

El mecanismo propuesto considera la participación de un átomo de carbono en el estado de transición de su etapa limitante, proveniente del CO₂, descartando una vía secuencial a través de la síntesis de CO y posterior formación de metanol vía hidrogenación de CO, como lo demuestra la Figura 2.1b, (Inset) y los cálculos termodinámicos (ver Apéndice A.2.2). Adicionalmente, la dependencia en el numerador con P_{H₂} indica la preferencia de una ruta asistida por H* en la formación de metanol, tal como se ha propuesto en las diferentes rutas para la síntesis de metanol sobre catalizadores basados en Cu[35], [36], [55], [56], In₂O₃[39], [40], ZnZrO_x [39], [65]. El esquema 2.1 muestra la secuencia de pasos elementales que considera la formación de metanol a través de la hidrogenación de CO₂. Se considera la adsorción cuasi equilibrada de CO₂ y H₂, seguido por etapas que consideran la formación de la especie formiato bidentado (enlazado a dos sitios activos adyacentes) de manera equilibrada. La etapa limitante de velocidad propuesta sería la hidrogenación de una especie CH₂O*, para dar lugar a una especie metoxilo (CH₃O*). La etapa equilibrada de desorción de agua, relacionada con la formación de especies hidroxilo, explica la proporcionalidad inversa entre la formación de metanol y la presión parcial de H₂O, como se evidenció en la Figura 3.2. De esta manera, se tiene la expresión para la formación de metanol como sigue:

$$r_{MeOH} = \frac{k_{H_3CO}K_{H_2CO}K_{HCO}K_{HCO_2}K_{CO_2}K_{H_2}^{2.5}P_{CO_2}P_{H_2}^{2.5}}{K_{H_2O}P_{H_2O}} \theta_*^2 \quad \text{Ec. 2.3.4}$$

$$\theta_* = \frac{2}{\left(1 + \sqrt{1 + 8K_{HCOO}K_{CO_2}K_{H_2}^{0.5}P_{CO_2}P_{H_2}^{0.5}}\right)} \quad \text{Ec. 2.3.5}$$

La ecuación 2.3.4 y 2.3.5 le asigna un significado químico a cada uno de los parámetros mostrados en la ecuación 2.3.1, además, considera al formiato bidentado como la especie dominante en superficie, lo que permite explicar el comportamiento asintótico que muestran la cinética con respecto a las presiones parciales de los reactivos (Figura 2.3a, c y b). Los términos en el denominador de la ecuación 2.3.5 consideran las coberturas de las especies dominantes en superficie, las cuales serían sitios vacíos y formiato bidentados, siguiendo el formalismo de Langmuir (ver más detalles de la derivación en Apéndice A.2.4). Las especies y sus coberturas dependen del material, su densidad superficial, el soporte utilizado, sus presiones parciales de reactivos y temperaturas. Este tipo de intermediarios de reacción y secuencia de pasos se han sugerido en los catalizadores basados en In_2O_3 , mediante cálculos teóricos y microcinética [40], [42], la cual ha mostrado similitudes en comportamiento con los catalizadores basados en Cu [36], lo que podría ser explicado por la oxofilicidad de los materiales utilizados, lo que hace que el sitio activo sean especies parcialmente oxidadas y que durante el ciclo catalítico se reducen, explicando un mecanismo del tipo redox, como se ha propuesto en materiales basados en Cu [66] o In_2O_3 para la reacción de RWGS.



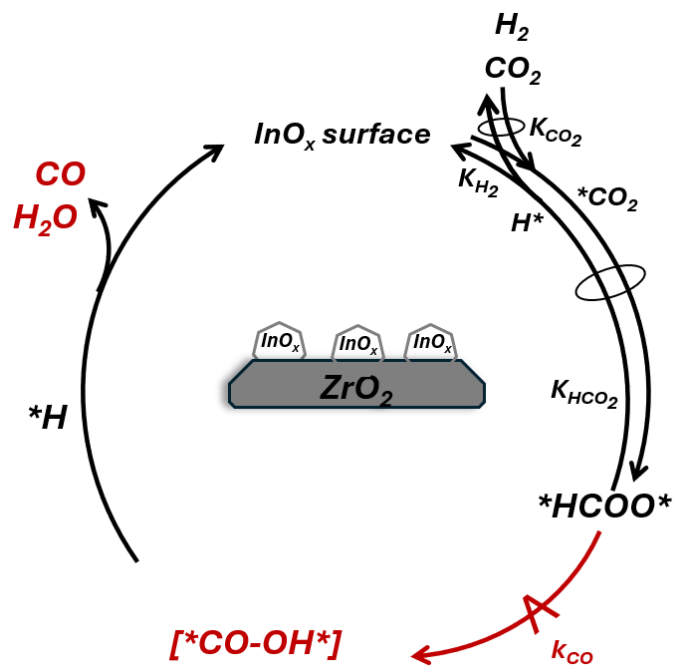
Esquema 2.1. Etapas elementales para la reacción $\text{CO}_2\text{-H}_2$ y parámetros cinéticos y termodinámicos asociados para la formación de CH_3OH .

2.3.3 Etapas elementales involucradas en la reacción de formación de CO durante la reacción $\text{CO}_2\text{-H}_2$

Los términos del numerador de la ecuación 2.3.2 consideran la composición del estado de transición de la etapa cinéticamente relevante para la formación de CO durante la hidrogenación de CO_2 . Las etapas elementales sugieren la formación equilibrada de la especie formiato (o carboxilato) en superficie, el cual luego se descompone en el paso cinéticamente relevante para dar lugar a la formación de CO y OH. Las etapas elementales propuestas consideran una menor participación del H_2 en su etapa limitante, a diferencia del CH_3OH , en línea con el comportamiento asintótico observado durante las mediciones cinéticas. El modelo cinético no cambia matemáticamente si la especie reactiva es

carboxilato, pero esta especie no ha podido ser detectada en superficie para ninguno de los catalizadores estudiados, y se suele asignar como especie determinante en la formación de CO debido a cálculos teóricos. La ecuación 2.3.6 representa la forma funcional de la ecuación 2.3.2, con la cobertura de sitios vacíos estando definida anteriormente en la ecuación 2.3.5.

$$r_{CO} = \frac{k_{CO} K_{HCOO} K_{H_2}^{0.5} K_{CO_2} P_{CO_2} P_{H_2}^{0.5}}{L} \theta_*^2 \quad \text{Ec. 2.3.6}$$



Esquema 2.2. Etapas elementales para la reacción CO_2-H_2 y parámetros cinéticos y termodinámicos asociados para la formación de CO.

2.3.4 Evaluación del mecanismo de reacción y el modelo cinético propuesto, considerando reactor integral

La formación de agua durante la reacción de hidrogenación de CO₂ y su concentración en fase fluida varía a lo largo del reactor y al mismo tiempo afecta cinéticamente las tasas de reacción. Debido a esto, es necesario considerar los cambios de presiones parciales en dirección axial mediante un modelo integral. En este sentido, tal como se ha podido evidenciar en reacciones de hidrogenación de CO₂ a metano[58], [62], [67], este tipo de evaluación permite describir rigurosamente los gradientes axiales de los productos y sus consecuencias en las velocidades de reacción. Incluso se ha evidenciado efectos difusionales intrapartícula en pellet catalíticos con tamaño superior a 750 μm, los cuales también deben ser considerados en las evaluaciones cinéticas con marcados efectos inhibitorios, donde el formalismo diferencial es incapaz de representar [62]. Debido al efecto combinado de cambios de presiones parciales de reactivos en conjunto con la de los productos, las interpretaciones mecanísticas mediante una inspección visual de los datos es limitada, como se evidenció en la sección 2.3.1. Por lo tanto, se hace esencial considerar el formalismo integral con la resolución simultánea de las ecuaciones diferenciales 2.3.7 y 2.3.8, donde r_{CH_3OH} y r_{CO} son las velocidades netas de formación de metanol y CO, respectivamente.

$$\frac{dX_{CH_3OH}}{d\tau} = r_{CH_3OH}(1 - \eta_{CH_3OH}) \quad (7)$$

$$\frac{dX_{CO}}{d\tau} = r_{CO}(1 - \eta_{RWGS}) \quad (8)$$

X_{CH_3OH} y X_{CO} corresponden a la razón de los flujos molares de metanol y CO en cada posición axial con respecto a la tasa molar de CO_2 alimentada, η_{CH_3OH} y η_{RWGS} son las aproximaciones al equilibrio de las reacciones de síntesis de metanol y la reacción desplazamiento gas-agua reversa respectivamente.

Los datos de las Figuras 2.1-2.3 obtenidos sobre el catalizador $8In/nm^2$ (ZrO_2), fueron ajustados utilizando las expresiones de las ecuaciones 2.3.1-2.3.2, las que describen de manera precisa las velocidades de formación de CO y CH_3OH , como se hace evidente en los gráficos de paridad (Figura 2.4). Más aun, en las secciones siguientes se demuestra que este modelo propuesto es capaz de representar con precisión los datos cinéticos a diferentes temperaturas, diferentes tamaños de dominio de In_2O_3 y diferentes tipos de soporte.

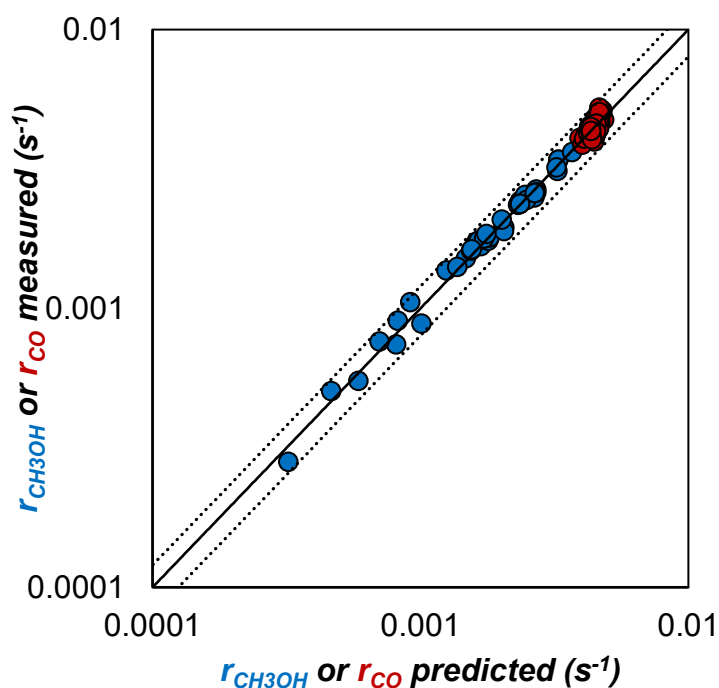


Figura 2. 4 Gráfico de paridad para las tasas de formación de CO (círculos rojos) y CH₃OH (círculos azules) utilizando las expresiones de velocidad (ecuaciones 2.3.1 y 2.3.2) a 160-1350 kPa H₂, 190-1000 kPa CO₂ y 553 K sobre catalizador 8In/nm² (ZrO₂) línea punteada representa un error del 20%.

2.3.5 Consecuencias del tamaño de dominio y del soporte en la selectividad en la hidrogenación de CO₂

La Figura 2.5 muestra el efecto del tiempo de residencia y las presiones parciales para la formación de CH₃OH y CO para el catalizador de 4 In/nm² (ZrO₂). En este catalizador, debido a su menor carga de In₂O₃, se espera tener una mayor cantidad de especies oligoméricas y menor cantidad y/o tamaño de cristales que lo evaluado en las secciones anteriores, lo que se evidencia con una mayor energía de borde, medida

utilizando espectroscopia UV-Visible (Apéndice A.2.1, Figura A.2.1). De esta manera, se tiene un catalizador al cual se le variaron sus propiedades redox, al variar el contenido del material y su tamaño de dominio, tal como se ha evidenciado en catalizadores basados en MoO_x [68], [69], [70] y VO_x [71]. Se observa que el comportamiento con respecto al incremento en las presiones parciales de H_2 y CO_2 , junto con los tiempos de residencia, es similar al que muestra el catalizador con mayor densidad superficial (Figuras 2.3). La formación de CO aumenta a mayores presiones parciales de H_2 y CO_2 , hasta alcanzar el comportamiento asintótico en la velocidad de reacción, Figura 2.5 b y c. Adicionalmente existe una leve disminución en la velocidad de formación de CO con el aumento del tiempo de residencia, a diferencia del efecto observado en el metanol, el cual muestra que la inhibición del agua es selectiva para este producto debido a su ruta de reacción, como se explicó en la sección 3.1, confirmando que este efecto se mantiene a tamaños de dominio menor. Por otro lado, también se evidenció que la ruta de reacción es insensible a la identidad del soporte, ya que las tendencias mostradas por el catalizador de 2.7 In/nm^2 (Al_2O_3) son similares a las observadas cuando el In_2O_3 se soporta en ZrO_2 (ver Apéndice A.2.5, Figura A.2.5.1 y 2.5.2). Esto sugiere que las tasas de formación de CH_3OH y CO son descritas por la misma secuencia de etapas elementales y ecuaciones de velocidad representadas por las ecuaciones 2.3.1 y 2.3.2.

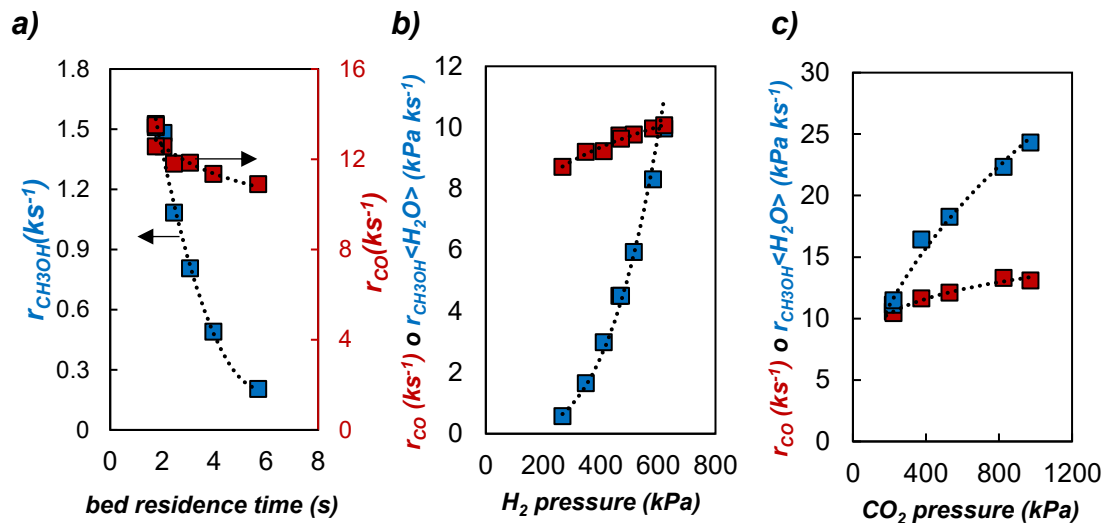


Figura 2. 5 Efecto del tiempo de residencia en las tasas de formación de CH₃OH (azul) y CO (rojo); y efectos de las presiones parciales de b) E de H₂ y de c) CO₂ sobre las tasas de formación de CH₃OH corregida por agua (■) y CO(■) sobre el catalizador 4In/nm² (ZrO₂) a 210-1350 kPa H₂, 110-1100 kPa CO₂ y 553 K.

La Tabla 2.1 muestra los parámetros obtenidos del ajuste del modelo descrito previamente, ecuaciones 2.3.1 y 2.3.2, utilizando el formalismo integral. Se evidencia que, al disminuir el dominio, los valores de los parámetros cinéticos asociados a la síntesis de CH₃OH y CO (α y β) aumentan. Este aumento se puede asociar tanto a un mayor número de sitios activos presentes como a cambios electrónicos derivados de variaciones en las propiedades redox, que afectan algún parámetro relacionado con la formación de los productos y que modula esta propiedad. En el caso del catalizador con 4In/nm² (ZrO₂) se espera tener un mayor número de sitios activos, causado por una mayor dispersión del elemento activo, donde se espera una mayor cantidad de especies oligoméricas, a

diferencia del catalizador de $8\text{In}/\text{nm}^2$ (ZrO_2) el cual tendría cristales, evidenciado por sus espectros de UV-visible (Apéndice A.2.1, Figura A.2.1). Aun así, es interesante destacar que con la disminución del tamaño de dominio de In_2O_3 , el parámetro β aumenta cerca de 3 veces, mientras que α sólo cerca de 2. Considerando que la formación de ambos productos ocurre sobre el mismo tipo de sitio activo (demostrado previamente), esto sugiere que los cambios observados en los valores de estos parámetros cinéticos al variar el contenido de la fase activa en los catalizadores, se debe a efectos combinados del incremento en la cantidad de sitios activos y también de la modificación en sus propiedades redox. De hecho, el mayor incremento en β que en α , sugiere que las propiedades redox del sitio activo tienen mayor efecto sobre la formación de CO que sobre la síntesis de metanol. Esto es consistente con el estudio que se muestra en el Capítulo 3 de esta tesis.

Por otra parte, el parámetro asociado a la adsorción de la especie formiato ($\gamma = 8K_{\text{HCOO}}K_{\text{CO}_2}K_{\text{H}_2}^{0.5}$) no cambia al variar sus propiedades redox. De esta manera el cambio en el parámetro asociado k_{CO} es el que experimenta principalmente los cambios al variar las propiedades del material. De este modo, la formación de CO se vería afectada por las propiedades redox del sitio activo y puede ser modulada mediante el diseño de los catalizadores, ya sea a través de cambios en sus densidades superficiales o modificando el soporte. El hecho de que el parámetro γ se mantenga constante podría atribuirse a que las superficies están densamente cubiertas por especies formiato, causando efectos de repulsión entre ellas. Estas interacciones amortiguan cualquier efecto asociado a la

identidad del óxido metálico o la densidad superficial, disminuyendo diferencias en las energías de enlace adsorbato-óxido metálico, y en consecuencia, impidiendo la observación de variaciones significativas en el valor de dicho parámetro. Este efecto también se ha reportado en catalizadores de Ru con distintos tamaños de nanopartículas en procesos de hidrogenación de CO y CO₂ hacia metano [67]. Por otra parte, se confirma la variación y modulación de las actividades al variar el soporte. Esto explica las diferencias observadas en la actividad del In₂O₃ soportado en Al₂O₃ en comparación con ZrO₂. En este caso se evidencia una diferencia entre 3 y 2 órdenes de magnitud en sus parámetros asociados a la formación de CH₃OH y CO respectivamente.

Tabla 2. 1 Parámetros ajustados de la ecuación de las tasas de formación de CH₃OH y CO (ecuaciones 2.31 y 2.3.2) sobre los datos de catalizadores basados en In₂O₃.

Catalizador	Temperatura (K)	α (s ⁻¹ kPa ^{-3.5})	β (s ⁻¹ kPa ^{-3.5})	γ (kPa ^{-1.5})
8In/nm ² (ZrO ₂)	553	$(1.17 \pm 0.08) \times 10^{-10}$	$(3.8 \pm 0.2) \times 10^{-5}$	$(6.7 \pm 0.4) \times 10^{-3}$
4In/nm ² (ZrO ₂)	553	$(2.0 \pm 0.2) \times 10^{-10}$	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^{-4}$	$(6.9 \pm 0.1) \times 10^{-3}$
2.7 In/nm ² (Al ₂ O ₃)	553	$(1.1 \pm 0.2) \times 10^{-13}$	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-6}$	$(2 \pm 1) \times 10^{-4}$

La Figura 2.6 evidencia que el modelo cinético propuesto (ecuaciones 2.3.1 y 2.3.2) y las etapas elementales (esquemas 2.1 y 2.2) permiten predecir con precisión las tasas medidas de CH₃OH y CO sobre catalizadores con distintos tamaños de dominio y sobre un distinto soporte. El modelo propuesto, a través de sus parámetros cinéticos,

entrega sentido fisicoquímico a las rutas de formación de CH_3OH y CO , lo que permite un análisis y predicción de la actividad y selectividades del proceso para un amplio rango de condiciones de reacción, así como también constituye una herramienta valiosa para el diseño racional de catalizadores.

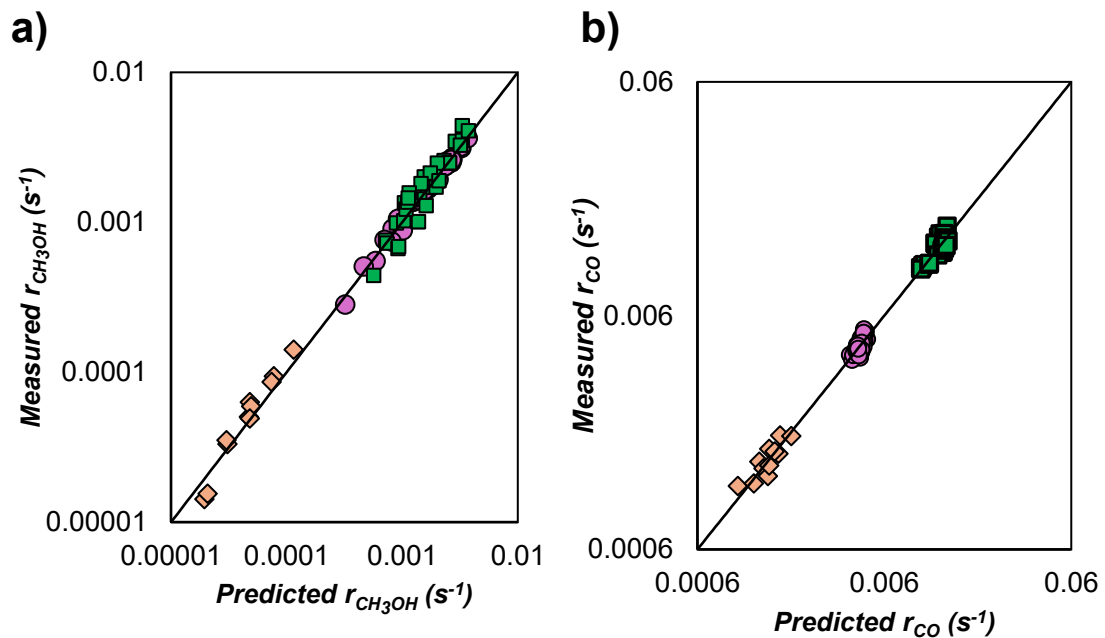


Figura 2. 6 Gráficos de paridad de las tasas de formación medidas y predichas para la formación de a) CH_3OH y b) CO sobre catalizadores de In_2O_3 soportado en ZrO_2 (con dominios de 4 \blacksquare y 8 \bullet In/nm^2) y soportado en Al_2O_3 \blacklozenge , utilizando el formalismo integral y el modelo propuesto en las ecuaciones 2.2.1 y 2.2.2 a 553 K a 210-1350 kPa H_2 , 110-1100 kPa CO_2 y 553 K.

2.3.6 Efecto de la temperatura en la conversión y descripción de la selectividad en la hidrogenación de CO₂

El efecto de la temperatura muestra gran relevancia en cambios de las constantes cinéticas y de adsorción, debido a la dependencia exponencial de cada una de ellas; estas variaciones se traducen en cambios en la formación de productos y en las coberturas de las especies superficiales, respectivamente. El modelo cinético, representado por las ecuaciones 2.2.1 y 2.2.2, ha demostrado representar con precisión las mediciones experimentales a distintas temperaturas y en un rango amplio de presiones parciales de CO₂ y H₂, tal como se puede ver en el gráfico de paridad de los materiales (Figura 2.6). Además, la Tabla 2.1 demuestra la consistencia del modelo a través del parámetro γ , que en este caso evidencia la exotermicidad de las etapas que permiten la formación de la especie formiato, mostrando mayores valores a menor temperatura, lo que indica que la superficie está mayormente cubierta por dicha especie. Se debe considerar que los parámetros asociados a la formación de metanol, α y β (Tabla 2.2), muestran una leve dependencia de la temperatura, lo que indicaría que existen pequeños cambios en sus selectividades con los cambios en la temperatura, seguramente asociado a similares valores de energía de activación aparentes involucradas en los parámetros α y β , es decir, similares E_{app} para formar metanol y CO sobre catalizadores de In₂O₃ soportado.

Tabla 2. 2 Parámetros ajustados de la ecuación de las tasas de formación de CH₃OH y CO (ecuaciones 2.3.1 y 2.2.2) sobre los datos de catalizadores basados en In₂O₃ a diferentes temperaturas.

Catalizador	Temperatura (K)	α (s ⁻¹ kPa ^{-3.5})	β (s ⁻¹ kPa ^{-1.5})	γ (kPa ^{-1.5})
4In/nm ² (ZrO ₂)	553	(2.0±0.2) × 10 ⁻¹⁰	(1.1±0.1) × 10 ⁻⁴	(6.9±0.1) × 10 ⁻³
4In/nm ² (ZrO ₂)	533	(2.3±0.1) × 10 ⁻¹⁰	(7.6±0.6) × 10 ⁻⁵	(1.5±0.2) × 10 ⁻²

Las selectividades instantáneas de metanol, definidas como r_{CH_3OH}/r_{CO_2} , son descritas por la ecuación 2.3.3 basados en las expresiones de velocidad de las ecuaciones 2.3.1 y 2.3.2. Se evidencia que esta razón de tasas de reacción dependen de las presiones de H₂ y H₂O, además de los parámetros asociados a la formación de metanol y CO (α, β), estas razones representan una medida de las selectividades instantáneas de metanol para cada uno de los catalizadores.

La Figura 2.7a evidencia el efecto del tamaño del dominio y el soporte sobre las selectividades instantáneas r_{CH_3OH}/r_{CO} . Se evidencia la tendencia lineal en función de la razón de presiones $\frac{P_{H_2}^2}{P_{H_2O}}$, lo que demuestra que la secuencia de etapas elementales propuesta, representa adecuadamente las mediciones cinéticas. Se encontró que la selectividad instantánea r_{CH_3OH}/r_{CO} aumentan ligeramente con el incremento del tamaño del dominio, para el mismo soporte, es decir, el cambio de dominio genera diferencias en los requerimientos de los estados de transición de las etapas elementales para la formación de CH₃OH y CO. Debido a que los dos productos se forman sobre el mismo tipo de sitio,

este resultado confirma que este aumento de selectividad instantánea no es causada por un aumento en el número de sitios activos que forman los productos, sino que serían causadas por diferencias en las propiedades redox del material donde la estabilización del estado de transición de CO sería mayor que el de formación de CH₃OH al disminuir el tamaño de dominio, causando una disminución en su selectividad instantánea. Lo mismo sucedería en los catalizadores de In₂O₃/Al₂O₃, donde el soporte modula estas propiedades redox favoreciendo la selectividad a CO.

La Figura 2.7b muestra el efecto de las temperaturas sobre los catalizadores 4 In/nm. En este sentido se evidencia que existe una leve dependencia., lo que se debería a las energías de activación similares para la formación de CO y CH₃OH, manteniendo selectividades similares incluso a altas temperaturas, destacando, sobre lo observado en los catalizadores basados en Cu. El efecto de la temperatura en la selectividad refleja la dependencia de las entalpías del estado de transición en la formación de CH₃OH y CO. En este sentido, se evidenció una dependencia levemente mayor con la temperatura en la formación de CO que metanol, aumentando su selectividad ligeramente.

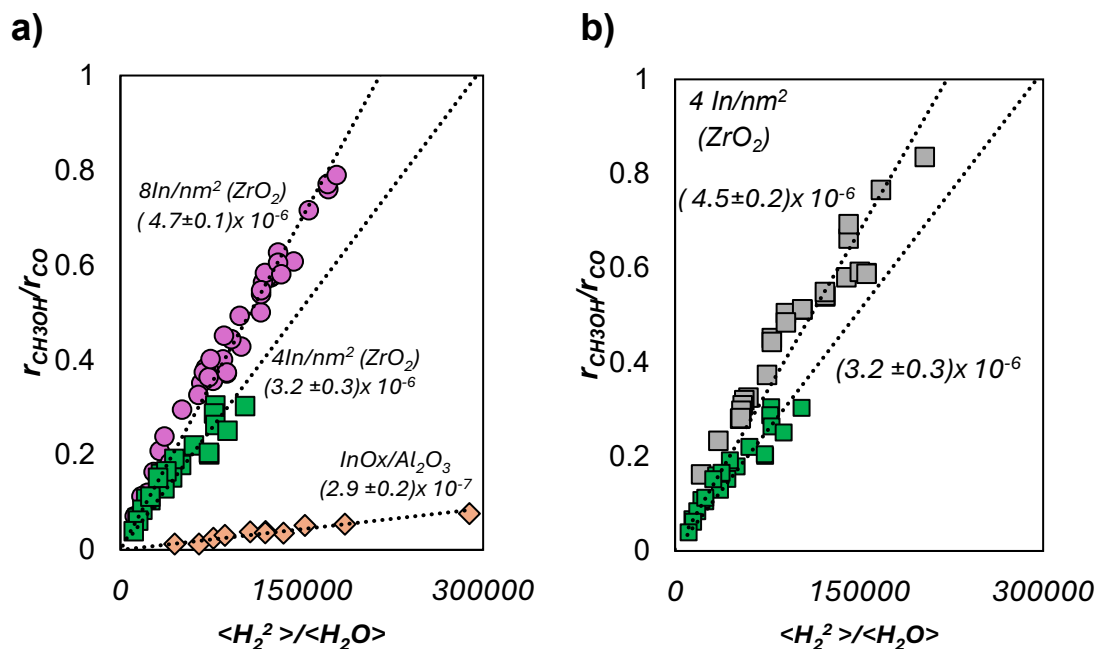


Figura 2. 7 Selectividades instantáneas con respecto a las razones de $\langle H_2 \rangle^2 / \langle H_2O \rangle$: a) sobre catalizadores de 4 In/nm² (■), 8 In/nm² (●) soportados en ZrO₂ y 2.7 In/nm² soportado en Al₂O₃ (◆) a 553 K y b) a distintas temperaturas 553 K (verdes) y 533 K (grises) sobre catalizador 4In/nm² (ZrO₂).

Conclusiones

A partir de evidencia cinética se estableció el mecanismo y la secuencia de etapas elementales que rigen la reacción CO₂-H₂ para la formación de CH₃OH y CO sobre catalizadores basados en In₂O₃. Los resultados demuestran que el agua inhibe selectivamente la formación de metanol, sin ejercer un efecto relevante en la formación de CO, lo que se atribuye a las diferentes rutas de reacción involucradas. El marcado efecto inhibitorio del H₂O, hace necesario el uso de un modelo integral, que considere los gradientes axiales, durante la regresión de los datos de velocidad.

Se determinó que la síntesis de metanol se lleva a cabo a través de hidrogenaciones sucesivas, siendo la hidrogenación de H_2CO^* a CH_3O^* la etapa determinante de velocidad. En contraste la formación de CO ocurre a través de la descomposición de HCOO^* (o COOH^*). Ambos ciclos catalíticos tendrían lugar sobre un mismo tipo de sitio activo, el cual se encuentra densamente cubierto por especies formiato enlazado a dos sitios activos adyacentes. Las similitudes observadas en las tendencias cinéticas y la capacidad del modelo propuesto de representar precisamente los datos experimentales evidencian que los pasos elementales e intermediarios relevantes son comunes durante la reacción independiente de la densidad superficial de In_2O_3 y de la identidad del soporte.

El enfoque metodológico permite una comparación y evaluación rigurosa de los parámetros del modelo cinético que controlan la selectividad y actividad de los materiales. El mecanismo propuesto posibilita la obtención de un descriptor de selectividad de manera experimental, lo que facilitará el diseño racional y la evaluación predictiva de catalizadores basados en In_2O_3 para la hidrogenación de CO_2 .

Vinculando los efectos de la estructura y del soporte en la hidrogenación de CO₂ catalizada por InO_x

3.1 Introducción

La creciente demanda energética, causada por el crecimiento de la población mundial, y el uso de recursos fósiles ha generado un aumento sostenido en las emisiones y concentración de CO₂ en la atmósfera, contribuyendo al incremento de la temperatura global y cambios climáticos asociados al calentamiento global [72], [73]. La captura y uso de CO₂ mediante procesos de hidrogenación ha mostrado ser una alternativa prometedora en la producción de portadores energéticos, permitiendo la integración y uso de energías renovables, si el H₂ es producido a través de la electrólisis de agua. Considerando esto, el metanol es una forma eficiente de almacenar energía. Este puede ser usado como combustible líquido o como materia prima para la síntesis de químicos que actualmente son producidos en la industria petroquímica (e.g. olefinas, parafinas, y derivados)[33], [34], [74]. En este sentido, las investigaciones se han centrado en el desarrollo de nuevos materiales que permitan la síntesis de metanol a partir de CO₂ con una mejor actividad, selectividad y estabilidad

Los catalizadores basados en Cu han sido extensamente estudiados debido a su uso en la producción industrial de metanol a partir de gas de síntesis (CO/CO₂/H₂). Sin embargo, estos materiales han mostrado cortos ciclos de vida durante la hidrogenación

exclusiva de CO₂, evidenciado una sinterización promovida por agua. Adicionalmente, este tipo de catalizadores han mostrado una significativa inhibición causada por agua durante la reacción[36]. En este sentido, la síntesis de metanol sobre óxidos metálicos ha mostrado un creciente interés científico a partir de los 2000s, debido a su alta estabilidad y selectividad a metanol[44]. Catalizadores de In₂O₃ e In₂O₃/m-ZrO₂ han mostrado ~100% de selectividad a metanol, y una mayor estabilidad a condiciones industrialmente relevante (5-10 MPa y 473-573 K) que el catalizador comercial (Cu-Zn-Al)[52]. Esta mayor estabilidad y selectividad a metanol a altas temperaturas, también lo hacen un material idóneo para ser utilizado en catálisis tándem durante la hidrogenación de CO₂ a parafinas y olefinas al combinarlos con zeolitas[28], [29].

Una gran cantidad de estudios sobre catalizadores basado en In₂O₃, se han enfocado en promover la fase activa, con el fin de mejorar su actividad y selectividad a metanol. Por lo general, el uso de promotores metálicos (e.g Ni, Pd, Pt, etc [75], [76], [77], [78]) ha mejorado la actividad de estos catalizadores, manteniendo la alta selectividad. Por otra parte, el uso de cationes alcalinos (K, Cs, Nb) han promovido la RWGS. Gran parte de los mecanismos han propuesto que la ruta de síntesis de metanol se lleva a cabo a través de la formación y aniquilación de vacancias de oxígeno, o consideran las vacancia de oxígeno como el sitio activo[40], [42], [79]. Este tipo de mecanismo involucra la red de oxígeno del In₂O₃, el cual requiere etapas de reducción-oxidación. Por lo tanto, las propiedades redox del material deben influenciar su capacidad de catalizar la reacción. Sin embargo, se siguen evidenciando controversias en cuanto al efecto de las propiedades de los materiales. Por lo general se asume que los mejores desempeños de los materiales

promovidos se deben a una mejorada disociación del H_2 o una mayor densidad de vacancias de oxígeno. De esta manera no existe evidencia rigurosa que permita medir y descartar otros efectos asociados a las propiedades estructurales y químicas del material. Estas propiedades pueden ser afectadas por el soporte o la densidad superficial, la cual impacta la estructura.

Se ha evidenciado que gran parte de las reacciones de óxidos soportados, como es en las reacciones de deshidrogenación oxidativa de propano[70], [80], metanol[71], conversión oxidativa de dimetil eter [69], etc., son fuertemente afectadas por su estructura y por la interacción del elemento activo con los soportes óxidos. En este sentido, las diferencias en sus desempeños catalíticos se han asociado a variaciones en las propiedades redox de estos materiales. La estrecha relación entre desempeño y propiedades redox se debe a la transferencia electrónica desde los átomos de oxígenos a los centros metálicos durante la etapa limitante de velocidad. Específicamente, para la hidrogenación de CO_2 se ha evidenciado que la identidad de los soportes en los catalizadores basados en InO_x afecta fuertemente la velocidad de formación de metanol y CO [52]. Sin embargo, aún no se ha establecido una relación clara entre estas observaciones y las propiedades redox y la actividad catalítica de los materiales, lo que subraya la persistente controversia sobre la base fisicoquímica de los efectos estructurales y del soporte en el rendimiento catalítico.

Este trabajo utilizó los conocimientos adquiridos a través de los años en reacciones que involucran a los óxidos soportados para estudiar los efectos de los soportes en la estructura, reducibilidad y propiedades de los dominios de InO_x para la hidrogenación de

CO₂ a metanol y CO. Se presenta un estudio de los procesos de transferencia electrónica y su relación en la actividad y selectividad de los dominios de InO_x sobre los soportes de Al₂O₃, ZrO₂, SiO₂ y TiO₂ con distintas densidades superficiales. Este estudio aborda el efecto de las propiedades catalíticas y estructurales al variar el contenido de InO_x y los soportes sobre su comportamiento catalítico. Además, se evaluó la capacidad de activar el hidrógeno en los materiales mediante experimentos de intercambio isotópico. Se descubrió que habría un suministro suficiente de H₂ (D₂) para llevar a cabo las reacciones, mostrando tasas de formación de recombinación de H₂ (D₂) entre 1 y 2 órdenes de magnitud mayores que el consumo de H₂ durante la reacción. Esto sugiere que la activación del hidrógeno es una etapa cuasi-equilibrada y no representa la etapa cinéticamente relevante. Por otro lado, el análisis cinético del intercambio isotópico H-D mostró que la vía de intercambio isotópico está dominada por una ruta asociativa de un solo sitio. Además, se descubrió que el In₂O₃ soportado en ZrO₂ muestra una capacidad mucho más rápida para disociar el H₂, pero esta no sería la única causa de las diferencias en el rendimiento catalítico, ya que existiría una relación entre la estructura y la reducibilidad que es relevante para su actividad y selectividad.

3.2 Metodología

3.2.1 Preparación de catalizadores

Los catalizadores soportados se prepararon mediante el método de impregnación a humedad incipiente sobre los soportes ZrO_2 (Saint Gobain $55 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), SiO_2 (Saint Gobain, $235 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), Al_2O_3 (Saint Gobain, $224 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) con soluciones acuosas de $\text{In}(\text{NO}_3)_x \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99.99%) preparada con agua destilada. Se varió el contenido de In al impregnar los soportes con soluciones a distintas concentraciones. Los materiales impregnados se secaron durante 24 h a temperatura ambiente y luego a 378K durante 24h. En el caso de los catalizadores con alto contenido de In_2O_3 , se hizo una impregnación sucesiva de los materiales (17 wt% In_2O_3 / SiO_2 , 13.5 wt% In_2O_3 / ZrO_2 y 20 wt% In_2O_3 / Al_2O_3). Adicionalmente los materiales con 5 wt% In_2O_3 soportados en TiO_2 (Sigma Aldrich, $51 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) fueron preparados mediante el método de impregnación húmeda con una solución acuosa de 300 mL con 3 g de soporte bajo agitación vigorosa a 343 K hasta evaporar el agua. Posteriormente el material impregnado se dejó secar a temperatura ambiente durante 24h y luego a 378K durante 24. Todas las muestras fueron tratadas en aire estancado a 773K durante 3 h (rampa de 0.083K s^{-1}).

3.2.2 Caracterización estructural

Áreas superficiales fueron medidas por fisisorción de N_2 utilizando el equipo Micromeritics VII y aplicando el formalismo BET. Los catalizadores fueron evacuados a 453 K durante la noche previa a la fisisorción. Los espectros UV-Visible fueron medidos

usando el espectrofotómetro Evolution 260 BIO (Thermo Scientific), equipado con una esfera integradora. Los espectros fueron medidos en el rango entre 190-800 nm usando la función Kubelka Munk. Adicionalmente, las mediciones de difracción de rayos X (XRD) fueron llevados a cabo a temperatura ambiente usando el difractómetro Bruker D4 Endeavor con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.154$ nm) en un rango de medición entre 2 - 90° y a una velocidad de escan de $0.02^\circ \text{ s}^{-1}$.

Las mediciones de reducción a temperatura programada, TPR- H_2 , se llevaron a cabo con el equipo ChemBET TPR/TPD (Quantachrome). Típicamente, se colocaron entre 0.080 y 0.150 g de las muestras en el reactor posterior al tratamiento de calcinación. Los catalizadores se colocaron dentro de un reactor de cuarzo en forma de U (4 mm de diámetro interior) contenido entre dos piezas de lana de cuarzo. Los materiales se pretrataron durante 0.25 h a 393 K (0.083 K s^{-1}) en flujo de Ar (Air Liquide; 99.999 %; 0.5 $\text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) y posteriormente se enfriaron a temperatura ambiente. La temperatura de las muestras se aumentó de 303 K a 1100 K a 0.167 K s^{-1} en un flujo de H_2/Ar (Linde; 9.94 % H_2) con un flujo total de 0.5 $\text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. El consumo de H_2 se monitoreó mediante un detector de conductividad térmica (TCD), previamente calibrado con CuO (Sigma-Aldrich), para cuantificar la cantidad de H_2 consumida durante el programa de reducción térmica. La velocidad de consumo de H_2 incipiente se midió durante la etapa de reducción inicial [70], [80] (conversión de oxígeno <15 % para todos los catalizadores). Estas velocidades pueden relacionarse con las constantes de velocidad de reducción suponiendo una dependencia de primer orden del H_2 para el consumo de oxígeno reticular. Las constantes de velocidad de reducción incipientes se ajustaron utilizando una expresión de

tipo Arrhenius para determinar la entalpía de activación del H₂ ($\Delta H_{H_2}^\ddagger$). Además, se comparó entre los catalizadores la velocidad de consumo de H₂ a 496 K (temperatura máxima de reducción incipiente alcanzada en In₂O₃/ZrO₂, la cual correspondería a la temperatura donde reacciona la media de los sitios más reducibles)

3.2.3 Mediciones de velocidad catalítica

Las velocidades de formación de CO y CH₃OH y sus selectividades se midieron en un reactor recto de acero inoxidable (6.1 mm de diámetro interno). Se cargaron entre 0.150 y 0.600 g de catalizadores (tamizados a agregados de 250-380 μm), normalmente diluidos con 0.200 g de arena de cuarzo (Sigma-Aldrich; lavada con HNO₃ 2.0 M y tratada en aire estancado a 1073 K durante 12 h). Las muestras se colocaron en el centro del reactor entre dos piezas de lana de cuarzo. El reactor se colocó dentro de un horno y la temperatura se controló y supervisó mediante un controlador electrónico de temperatura (Omega Instruments) y una termocupla tipo K en contacto directo con la pared exterior del reactor en el punto medio del lecho catalítico. Antes de las mediciones cinéticas, las muestras se pretrataron en un flujo de H₂ (Air Liquide; 99.999 %, 0.583 cm³ s⁻¹) calentándolas a 573 K a 0.03 K s⁻¹ y manteniéndolas a esa temperatura para los catalizadores soportados en SiO₂, y a 0.083 K s⁻¹ para otros materiales. Tras el pretratamiento, las muestras se enfriaron a 553 K y se presurizaron con el flujo de reacción, 0.42 cm³ s⁻¹ (relación H₂/CO₂ = 4), utilizando un regulador de contrapresión (Equilibrar). Se evaluó el efecto del tiempo de residencia a 553 K, 640 kPa de H₂ (Air Liquide; 99.999 %) y 160 kPa de CO₂, variando el flujo de alimentación total entre 0.167

y $1 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Adicionalmente, se midió la actividad a las mismas presiones parciales y caudal de alimentación de $0.167 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, a temperaturas entre 493 K y 573 K. Las mediciones se realizaron a conversiones inferiores al 10 % para garantizar un régimen diferencial. La concentración de gases a la salida del reactor se midió utilizando un cromatógrafo de gases SRI 8610C equipado con tres detectores. Detector de ionización de llama (FID), detector de ionización de llama precedido por un metanador (FIDm) y 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).

Las mediciones de la tasa de intercambio isotópico se llevaron a cabo en la misma configuración experimental descrita anteriormente sobre los catalizadores de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ y $m\text{-ZrO}_2$ (0.150 g – 0.420 g, tamizados a agregados de 250-380 μm). Para evaluar la reversibilidad de la etapa de disociación del H_2 , se introdujeron 240 kPa de H_2 (Air Liquide; 99.999 %), 240 kPa de D_2 (Air Liquide; 99.999 %), 160 kPa de CO_2 (Air Liquide; 99,999 %) y Ar (Air Liquide; 99,999 %; utilizado como patrón interno) a 553 K. Las concentraciones de CO, CH_4 , CO_2 y CH_3OH se midieron mediante el GC descrito anteriormente, que se acopló en línea a un espectrómetro de masas cuadrupolo (Omnistar GSD 320, Pfeiffer), donde se midieron las concentraciones de HD, H_2 y D_2 . Se midieron las velocidades de formación directa de HD ($\eta < 0,10$, véase Apéndice A.3.4, Figura A.3.11), en las que la velocidad de desorción recombinativa debe describirse para una alimentación equimolar de $\text{H}_2 - \text{D}_2$ como:

$$r_{des} = 2 r_{HD} \quad \text{Ec. 3.2.1}$$

En este caso, se considera la recombinación total (H_2 , D_2 y HD) y se utiliza el factor 2 para una alimentación equimolar [81]. El consumo de H_2 o D_2 durante la reacción de hidrogenación se determinó mediante la ecuación 2:

$$r_{H_{react}} = r_{CO} + 4r_{CH_4} + 3r_{CH_3OH} \quad \text{Ec. 3.2.2}$$

Para estudiar la cinética de la tasa de intercambio isotópico, se introdujeron diferentes composiciones de H_2 y D_2 (entre 48 y 480 kPa) a 553 K. Las tasas se corrigieron por la aproximación al equilibrio (η).

$$r_f = \frac{r_n}{(1 - \eta_{HD})} \quad \text{Ec. 3.2.3}$$

$$\eta_{HD} = \frac{(P_{HD})^2}{K_{HD}(P_{H_2})(P_{D_2})} \quad \text{Ec. 3.2.4}$$

En este caso, se siguió el procedimiento descrito por Leung, Iglesia y sus colaboradores [82]. La constante de equilibrio de la reacción de intercambio de isótopos de hidrógeno $H_2 + D_2 \rightarrow 2HD$ es igual a 4.

3.3 Resultados y discusión

3.3.1 Caracterización estructural de los materiales de InO_x soportados

Las características fisicoquímicas de los catalizadores basados en InO_x posterior al pretratamiento de calcinación son listados en la Tabla 3.1. Se observa un amplio rango de densidades superficiales de In_2O_3 en diferentes tipos de soportes. Las densidades superficiales de 0.8 a 11 átomos de In/nm^2 implican una progresión desde especies aisladas de InO_x hasta cristalitas de In_2O_3 , por sobre la cobertura de la monocapa. Normalmente, los óxidos soportados alcanzan una cobertura de la monocapa con una densidad superficial cercana a 4-5 átomos metálicos/ nm^2 , pero se han observado diferencias en el empaquetamiento por parte de los óxidos metálicos sobre los soportes[83], [84]. Por ejemplo, el óxido de vanadio tiende a agruparse más densamente en la superficie, logrando una cobertura monocapa de 8 átomos/ nm^2 (excepto en SiO_2), mientras que el renio logra una cobertura monocapa de 2 átomos/ nm^2 , debido a la volatilidad de los dímeros Re_2O_7 [83]. En el caso de los catalizadores de In_2O_3 soportado, la cobertura monocapa no se ha determinado experimentalmente. A pesar de que se ha informado de que esta cobertura se alcanza a los $\sim 2.5 \text{ In}/\text{nm}^2$ en los catalizadores de soportados en Al_2O_3 , el XRD de este estudio muestra pequeños cristalitas, incluso a $\sim 1.2 \text{ In}/\text{nm}^2$ [85]. Se ha observado la presencia de pequeños cristales en la alúmina incluso con una densidad superficial cercana a $0.7 \text{ In}/\text{nm}^2$ [86]. En el caso del In_2O_3 soportado en ZrO_2 , se ha observado una cobertura de monocapa en materiales con bajo contenido de In_2O_3 (0.8 % en peso), pero no se han

reportado las áreas superficiales, lo que hace imposible estimar sus densidades superficiales [87].

Tabla 3.3. 1: Areas superficiales y densidades superficiales para los catalizadores de InOx/MO (MO= Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ y ZrO₂)

Soporte	Contenido de In ₂ O ₃ (wt. %)	Área superficial (m ² /g)	Densidad superficial (In/nm ²)
TiO ₂	5	48	4.5
Al ₂ O ₃	20.0	183	4.7
Al ₂ O ₃	11.1	184	2.6
Al ₂ O ₃	8.5	195	1.9
Al ₂ O ₃	5.9	205	1.2
Al ₂ O ₃	4.0	210	0.8
SiO ₂	9.0	121	3.2
SiO ₂	17.0	113	6.5
ZrO ₂ ^a	2.5	23	4.7
ZrO ₂	2.5	54	2
ZrO ₂	13.5	52	11

^a Pretratamiento de calcinación llevado a cabo a 1073 K (rampa 0.083 K s⁻¹)

La Figura 3.1a muestra el patrón XRD para densidades superficiales similares (~2-4 In/nm²) en catalizadores de In₂O₃ soportados en SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂ y TiO₂. Se evidencia

la formación de cristales de In_2O_3 en SiO_2 (~ 12 nm para el plano (222), cristal c- In_2O_3), incluso con esta baja densidad superficial. La formación de cristales a bajas densidades superficiales en SiO_2 se ha observado de manera habitual y se ha asociado con la baja reactividad de los hidroxilos de sílice, lo que limita el anclaje de los óxidos metálicos [88]. Por otro lado, los catalizadores soportados en TiO_2 y ZrO_2 no muestran picos distinguibles, lo que sugiere que están por debajo del límite de cobertura monocapa. En el caso del $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, se observa la aparición incipiente del pico correspondiente al plano (222) de la fase c- In_2O_3 , lo que podría estar relacionado con el hecho de que la densidad superficial se aproxima al límite de cobertura monocapa establecido en la bibliografía, ~ 2.5 In/nm^2 [85]. Estos pequeños cristales se evidenciaron en los difractogramas, incluso a densidades superficiales más bajas (0.8 In/nm^2 , véase Apéndice A.3.1, Figura A.3.2). La Figura 3.1b muestra el gráfico del tipo Tauc, utilizado para medir las energías del borde de absorción. Se asumió una transición electrónica directa y permitida, basándose en la bibliografía [41]. La energía de borde se determinó a través de la intersección de la parte lineal de la función $\alpha h\nu$ con la abscisa. Este gráfico muestra energías de absorción de borde óptico superiores a 3.3 eV para todos los catalizadores. Se ha demostrado que la energía de absorción de borde disminuye al aumentar la densidad superficial [68], [89], lo que provoca una disminución de la energía necesaria para promover un electrón desde el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) al orbital molecular desocupado más bajo (LUMO). Estos cambios en las energías de borde de absorción se han relacionado con el número de vecinos metálicos más cercanos, lo que reduce la banda a medida que aumenta la formación de enlaces M-O-M [89]. Los resultados indican que existe una amplia

distribución de tamaños de dominios de In_2O_3 en estos materiales, pero la mayoría de ellos tienen una cobertura de In_2O_3 inferior a la monocapa, como lo demuestra su alto valor de energía del borde de absorción. La formación de cristales de In_2O_3 sobre Al_2O_3 a esta baja densidad superficial puede deberse a una temperatura y un tiempo de tratamiento insuficientes para lograr una mayor dispersión de In_2O_3 . Adicionalmente, el material con mayor contenido de In_2O_3 no mostró cristales en los patrones XRD, a diferencia de los demás catalizadores soportados en Al_2O_3 . Aun así su energía de borde de absorción es menor acercándose al valor de cristales, lo que sugiere que los materiales no muestran superficies completamente uniformes de In_2O_3 soportados en Al_2O_3 , donde incluso los catalizadores con menor contenido (0.8 In/nm^2) presentarían cristales. Se ha demostrado que la migración iónica de sales u óxidos en la fase bulk se produce a $0.5T_m$ (T_m es la temperatura de fusión), mientras que en la superficie de un sólido se produce a $0.3T_m$, lo que permite la dispersión espontánea de estos materiales [90]. En el caso del In_2O_3 , a diferencia de los óxidos de metales de transición, que tienen valores de T_m mucho más bajos, se requieren pretratamientos más intensos, ya sea a temperaturas más altas o durante períodos más largos, para promover la dispersión, pero se debe tener cuidado de no afectar la superficie del material. En el caso de los catalizadores soportados en SiO_2 , se observan valores de 3.7 eV para la energía de absorción de borde, lo que indica la presencia de cristalitas de In_2O_3 , como se evidencia claramente en el XRD. Por otro lado, en el caso del $\text{InO}_x/\text{TiO}_2$, se obtiene un valor de ~ 3.4 eV, que no es a causa de los cristales de In_2O_3 (no evidenciados en XRD), sino debido a que la señal de TiO_2 (~ 3.3 eV considerando una

banda de absorción directa [91]) se superpone con las especies dispersas de In_2O_3 , lo que hace imposible distinguirlas.

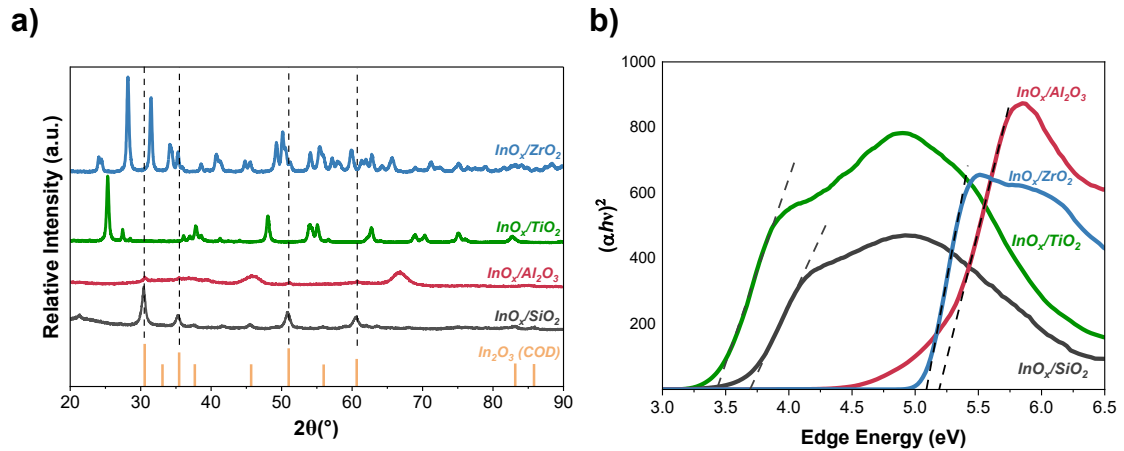


Figura 3. 1 Patrones de difracción de rayos X. Líneas verticales punteadas corresponden a los planos (222), (400), (440) y (622) de $c\text{-In}_2\text{O}_3$ a 30.6° , 35.5° , 51.0° y 60.6° . b) energías de absorción de bordes medidas por UV-visible para $3.2 \text{ In/nm}^2 \text{ SiO}_2$ (negro), $2.6 \text{ In/nm}^2 \text{ Al}_2\text{O}_3$ (rojo), $4.7 \text{ In/nm}^2 \text{ ZrO}_2$ (azul), $4.5 \text{ In/nm}^2 \text{ TiO}_2$ (verde). El difractograma XRD incluye el patrón de referencia de In_2O_3 (naranja, COD 1010341)

3.3.2 Efecto del soporte en el desempeño catalítico de la hidrogenación de CO_2

La Figura 3.2a muestra los perfiles de reducción de catalizadores con densidades superficiales similares de In_2O_3 ; se observan comportamientos diferentes al variar el soporte. A bajas temperaturas, hay un pico claro para todos los catalizadores (450-560 K), lo que estaría relacionado con los sitios más reducibles del In_2O_3 . Por otro lado, en el catalizador que mostró los cristales más grandes, $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, hay un pico a una temperatura más alta, que se ha asociado con la reducción de las especies de In_2O_3 bulk.

Se ha informado que la cinética de reducción de las especies bulk es lenta, por ejemplo, para V_2O_5 [92]; esto explicaría, por analogía, lo que se ha observado en In_2O_3 . Además, cabe señalar que hay especies menos accesibles de InO_x en los cristales, lo que dificulta la reducción del material. Este pico a altas temperaturas también se observó en el catalizador In_2O_3/ZrO_2 , que contiene cristales de In_2O_3 (densidad superficial 11 In/nm^2 , Apéndice A.3.1, Figura A..3.5). Por lo tanto, los picos observados a temperaturas más altas en el TPR- H_2 están relacionados con la presencia de cristales, cuya reducción se ve obstaculizada por la accesibilidad limitada del H_2 al bulk de In_2O_3 .

Las comparaciones TPR- H_2 se realizaron considerando solo la eliminación de una pequeña fracción de átomos de oxígeno para evitar contribuciones de transformaciones estructurales que podrían oscurecer el análisis, y son consistentes con el hecho de que solo una parte de la red de oxígeno participa en el ciclo catalítico [80], tal y como se ha propuesto en los catalizadores basados en In_2O_3 [40], [42]. Así, comparando las tasas de consumo de hidrógeno durante la primera etapa de reducción, en la que el grado de reducción es bajo (Figura 3.2b), se pueden estimar las diferentes entalpías de activación del hidrógeno para esta reacción. Así, las barreras energéticas para el In_2O_3/ZrO_2 (70 kJ mol^{-1}) son entre 20 y 30 kJ mol^{-1} más bajas que las del In_2O_3/Al_2O_3 (87 kJ mol^{-1}), In_2O_3/TiO_2 (100 kJ mol^{-1}) e In_2O_3/SiO_2 (86 kJ mol^{-1}). Las figuras 3.2a y 3.2b también indican que, para el In_2O_3 soportado en Al_2O_3 o SiO_2 , se requiere una temperatura más alta para iniciar la etapa de reducción incipiente (460 K y 500 K , respectivamente), mientras que en el caso del In_2O_3/ZrO_2 la etapa de reducción incipiente comienza mucho antes (440 K) y con entalpías de activación más bajas, lo que podría estar asociado a su

mayor actividad para la hidrogenación del CO₂ en comparación con los otros soportes. Por otro lado, en el caso de In₂O₃/TiO₂, un soporte reducible, se observa una mayor velocidad de consumo incipiente de hidrógeno, pero también con una entalpía más alta, lo que podría incluir reducciones por parte del soporte que el análisis TPR-H₂ no es capaz de discriminar. Las diferencias entre los valores de reducción de entalpía calculados mediante TPR-H₂ pueden reflejar diferencias en pasos cinéticamente relevantes, los cuales están estrechamente relacionados con los procesos de transferencia de electrones. En este sentido, estos resultados sugieren que el soporte es útil para modular las propiedades redox del In₂O₃.

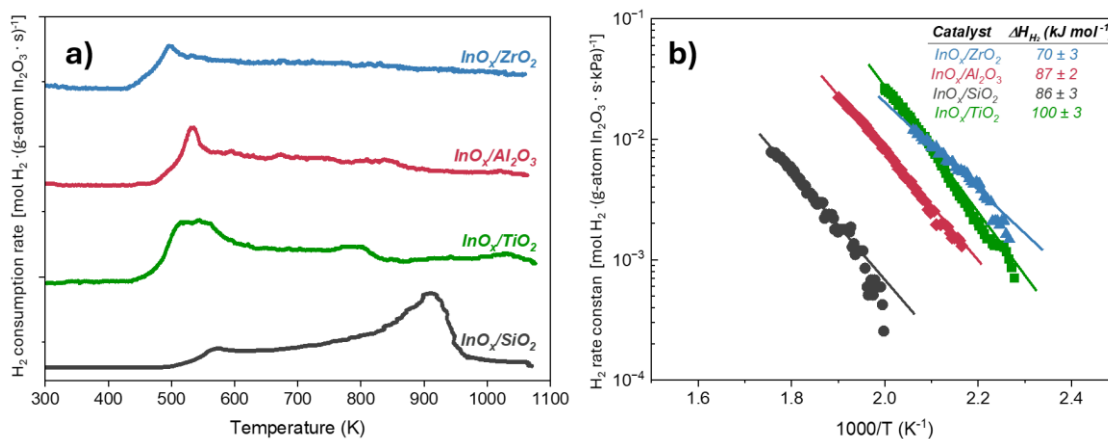


Figura 3. 2 a) Perfiles de reducción a temperatura programada (TPR-H₂). b) constante de velocidad de hidrógeno en función del recíproco de la temperatura para 3.2 In/nm² SiO₂ (●), 2.6 In/nm² Al₂O₃ (■), 4.7 In/nm² ZrO₂ (▲), 4.2 In/nm² TiO₂ (■)

La Figura 3.3 muestra las tasas de formación de metanol y CO extrapoladas a una conversión cero en función de la tasa de reducción incipiente con hidrógeno (T_{IRH}), medida a 496 K. La extrapolación de las tasas a una conversión cero se realiza para evitar los

efectos causados por la inhibición del producto en las mediciones cinéticas [36] (véase Apéndice A.3.2 Figura A.3.7-A.3.8). Por otro lado, la baja densidad superficial de los materiales elegidos minimiza los problemas de accesibilidad de los reactivos a todos los átomos de InO_x , excepto en el caso del SiO_2 , que tiene cristalitas a esa carga (Figura 3.1a); esto representa una forma de medir la velocidad por sitio expuesto. Como se ha demostrado en catalizadores de MoO_x sobre diferentes soportes, la tendencia hacia una mayor reducción permite la generación de un mayor número de vacantes de oxígeno, en paralelo con un aumento de las velocidades de reacción para las reacciones de oxidación [69], [70]. Además, esto indicaría que la etapa cinéticamente relevante de la reacción está asociada con la formación de un centro reducido. El crecimiento monótono de la velocidad de formación de CO con la velocidad de reducción incipiente se evidencia claramente en los óxidos no reducibles (ZrO_2 , Al_2O_3 y SiO_2) entre los catalizadores estudiados. Por otro lado, el comportamiento del In_2O_3 soportado sobre óxido reducible, TiO_2 , no sigue la tendencia. Este catalizador mostró una tasa de formación de CO casi dos órdenes de magnitud superior al valor esperado, si se considera la tasa de reducción incipiente con H_2 como descriptor de la actividad para la formación de CO, es decir, este descriptor subestima el valor de r_{CO} para el catalizador $\text{In}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$. Este comportamiento fuera de tendencia podría deberse a varios factores, principalmente a una vía de reacción diferente que favorece la RWGS, debido a la descomposición del metanol, o a algún intermediario en su vía de formación en fase fluida, en los sitios de TiO_2 . En este sentido, se ha demostrado que el ácido fórmico se deshidrata para formar CO y H_2O en los sitios TiO_2 [93], una especie que se ha considerado un intermediario del metanol en $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$

[36] e In_2O_3 mediante cálculos computacionales [23]. El cambio en el mecanismo o la naturaleza del sitio podría estar respaldado por las grandes diferencias en las energías de activación para la formación de metanol entre los catalizadores soportados en titania ($E_{\text{app,CO}} = 65 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $E_{\text{app,CH}_3\text{OH}} = 36 \text{ kJ mol}^{-1}$, Apéndice A.3.2, Figura A.3.10) y los demás soportes (por ejemplo, $E_{\text{app,CO}} = 134 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_{\text{app,CH}_3\text{OH}} = 160 \text{ kJ mol}^{-1}$ en $4,7 \text{ In/nm}^2$ soportado en ZrO_2 , véase Apéndice A.3.2, Figura A.3.9).

En el caso de la síntesis de metanol, Figura 3.3b, se observa una tendencia al aumento con las velocidades de reducción en soportes no reducibles, pero es menos directa que la observada en la formación de CO. Por otro lado, el catalizador soportado en TiO_2 muestra una velocidad de formación de metanol aproximadamente un orden de magnitud inferior a la esperada en función de su velocidad de reducción incipiente con H_2 , lo que evidencia un efecto sobre la actividad y la selectividad causado por la reducibilidad del soporte, que debe evaluarse en futuras investigaciones. Esto sugiere que las mediciones de las tasas de reducción incipiente con H_2 no permiten una correlación tan directa con la tasa de formación de metanol, lo que se confirma con más detalle en la sección 3.3.3. Del mismo modo, se ha propuesto que los perfiles de reducción son insuficientes para representar con precisión la actividad de la deshidrogenación oxidativa (ODH) del propano [80], lo que se asoció al hecho de que los requisitos del proceso de reducción y del proceso de reacción sólo se comparten hasta cierto punto.

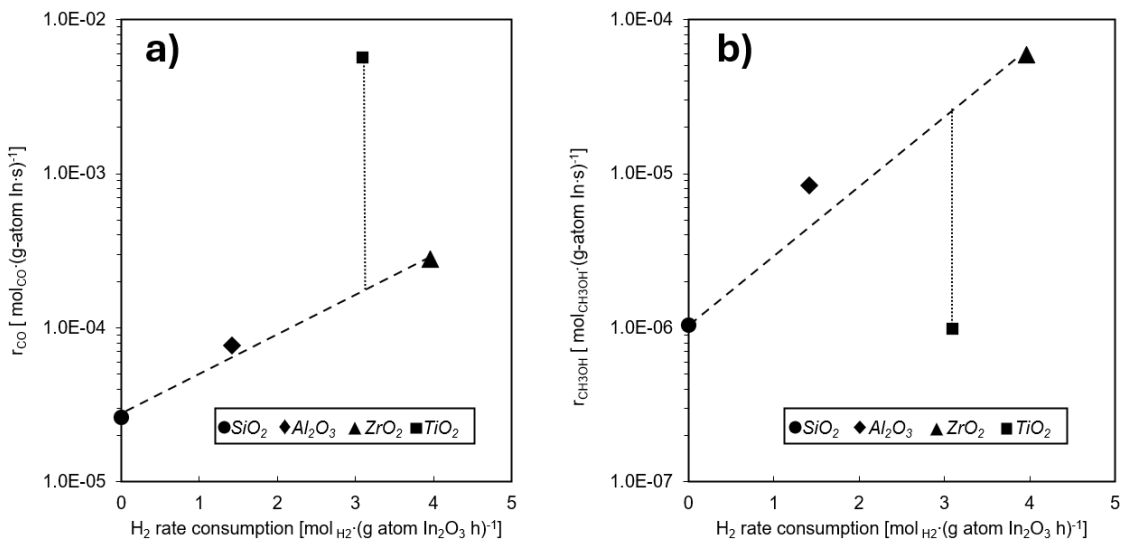


Figura 3. 3 Relación entre las velocidades de formación de a) CO y b) CH₃OH con las velocidades de reducción incipiente con H₂ (a 496 K) para los dominios de In₂O₃ soportados sobre 3.2 In/nm² SiO₂ (●), 2.6 In/nm² Al₂O₃ (◆), 4.7 In/nm² ZrO₂ (▲), 4.5 In/nm² TiO₂ (■) a 553 K, 640 kPa H₂ y 160 kPa CO₂.

3.3.3 Efecto de la estructura sobre el desempeño catalítico de la hidrogenación de CO₂

Se estudiaron catalizadores con diferentes cargas de In₂O₃ soportados en ZrO₂, SiO₂, Al₂O₃ y TiO₂ para analizar el efecto de la estructura sobre el rendimiento catalítico. La Figura 3.4a muestra las velocidades de reducción incipientes con H₂ de los catalizadores a 496 K en función de la densidad superficial de In₂O₃ en las muestras. En el caso de InO_x/Al₂O₃, se produce un aumento de la r_{IRH} a medida que aumenta la densidad superficial de los materiales, pero a densidades superficiales elevadas estas velocidades de reducción disminuyen. Se espera la formación de oligómeros a bajas densidades de In₂O₃ y cristales a densidades más altas [70], [80], [94]. Esta tendencia indica que los

dominios más grandes exhiben una interacción más débil entre el óxido reducible y el soporte, lo que permite que los electrones se deslocalicen de manera más eficaz, facilitando una reducción más fácil del metal [70], [80]. A pesar de que en las mediciones de XRD no se evidenciaron especies cristalinas en el de mayor densidad superficial de In/nm^2 , sus energías de absorción indican una mayor formación de oligómeros, acercándose al valor de In_2O_3 cristalino. El efecto observado en XRD podría deberse a la heterogeneidad en la estructura de los materiales. En este sentido, se ha demostrado que cuando se forman nanopartículas de In_2O_3 , la cinética de reducción es más lenta debido a la inaccesibilidad del H_2 a los cristales de InO_x ; también se ha observado un comportamiento similar en catalizadores de V_2O_5 soportados en Al_2O_3 [94], [95]. Esta disminución fue evidente en los catalizadores de In_2O_3 soportados en ZrO_2 , sin que se observara el aumento esperado en r_{IHD} a densidades superficiales más bajas. Por otro lado, la velocidad de reacción incipiente resultó insignificante en los catalizadores de In_2O_3 soportados en SiO_2 a 496 K (Figura 3.4a).

La Figura 3.4b muestra las tendencias en las energías de absorción de borde de los catalizadores medidas por UV-visible, a medida que varía el contenido de In_2O_3 y, por lo tanto, su densidad superficial. Las diferencias en la deslocalización de electrones muestran una disminución en su energía de absorción de borde a medida que aumenta el tamaño del dominio, alcanzando su valor límite en cristales [68], [80], [96]. Se logró una amplia gama de energías de absorción de borde para los catalizadores estudiados, siguiendo el formalismo del gráfico de Tauc, simplemente variando la carga de In_2O_3 . Se observa que se produce una disminución de la energía de absorción de borde al aumentar la densidad

superficial, alcanzando un valor asintótico de ~ 3.7 eV, que es característico de los cristales de In_2O_3 [41], [87], [97]. Cabe señalar que el valor de energía de absorción de borde de los cristales se alcanza con el catalizador $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ con una densidad superficial de $3.2 \text{ In}/\text{nm}^2$, mientras que el catalizador $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ muestra el mismo valor con una densidad superficial de $11 \text{ In}/\text{nm}^2$, es decir, el ZrO_2 permite una mayor dispersión del In_2O_3 . Estos resultados concuerdan con las pruebas proporcionadas por la difracción de rayos X (véase Apéndice A.3.1, Figura A.3.5). La Figura 3.4 no incluye datos del catalizador In_2O_3 soportado en TiO_2 , ya que la energía de absorción del borde del TiO_2 (~ 3.3 eV considerando una banda de absorción directa [91]) se superpone con las energías de absorción de borde esperadas para el In_2O_3 soportado altamente disperso, como se muestra en la Figura 3.1.b y se explica en la sección 3.3.2.

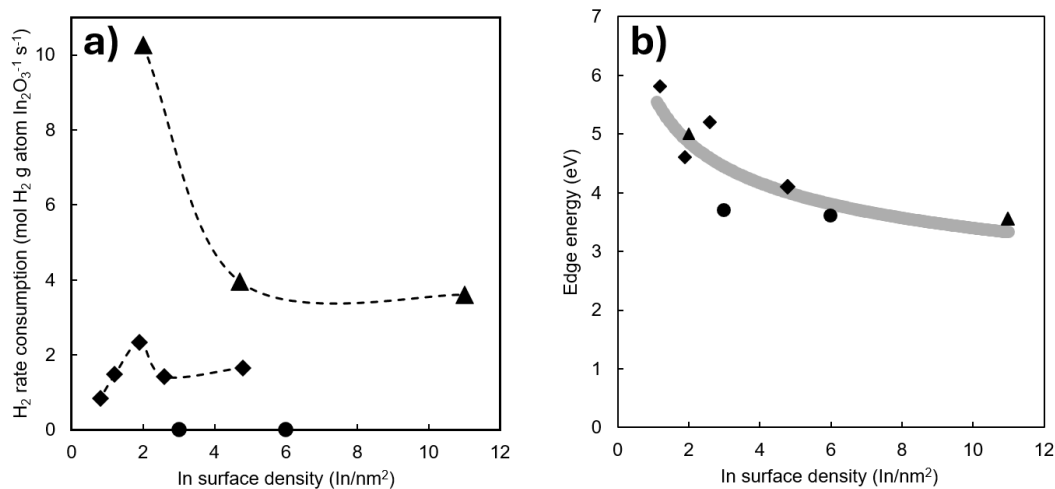


Figura 3. 4 a) velocidades de reducción a 496 K para catalizadores de In_2O_3 en función de la densidad superficial. b) dependencia de las energías de absorción de borde en función de las densidades superficiales de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{MO}$ ($\text{MO} = \text{SiO}_2$ (\bullet), Al_2O_3 (\blacklozenge), ZrO_2 (\blacktriangle)) a condiciones ambientales.

Las velocidades de formación de CO y CH₃OH, extrapoladas a una conversión cero, se relacionaron con la velocidad de reducción incipiente (Figura 3.5) para todos los catalizadores que se muestran en la Tabla 3.1. La Figura 3.5a muestra que existe una correlación directa entre la velocidad de formación de CO y la velocidad de reducción incipiente con hidrógeno (excepto para el catalizador de In₂O₃ soportado en TiO₂). Esto sugiere que la vía de formación de CO está estrechamente relacionada con la facilidad de generar centros reducidos en el In₂O₃ soportado. Además, esto indica que tanto la reducción del óxido de indio como la etapa determinante de la velocidad de formación de CO tienen requisitos similares de transferencia de electrones, caracterizándose el estado de transición de esta última por la transferencia de electrones desde la red de oxígeno al metal.

Por otro lado, la velocidad de formación de metanol no muestra una tendencia clara con la velocidad de reducción incipiente con hidrógeno, Figura 3.5b. En otras palabras, la reducibilidad del In₂O₃ por sí solo no es un descriptor adecuado para el $r_{\text{CH}_3\text{OH}}$. Este comportamiento podría deberse al hecho de que el estado de transición para la formación de metanol no requiere exclusivamente la formación de un centro reducido, lo que exige detalles más precisos de los procesos de transferencia de electrones implicados. De hecho, estudios previos sobre el In₂O₃ han sugerido que la ruta de formación del metanol es más larga y compleja que la ruta de formación del CO, ya que implica un mayor número de especies intermedias hidrogenadas[23], [42], tal como se evidenció en el Capítulo 2. Por lo tanto, es posible que la formación del estado de transición no requiera exclusivamente

la formación de un centro reducido, lo que hace que la relación entre la velocidad de formación del metanol y la velocidad de reducción incipiente con H_2 sea menos directa.

Cabe destacar la tendencia significativamente diferente observada para In_2O_3/TiO_2 , que se aleja notoriamente de la predicción del r_{IRH} (Figura 3.5). Este comportamiento sugiere que el metanol formado se deshidrata para formar CO en este catalizador, o que un efecto electrónico diferente sobre el In_2O_3 es causado por un soporte reducible como el TiO_2 .

En resumen, la tasa de reducción incipiente con H_2 parece ser un descriptor adecuado para la tasa de formación de CO sobre In_2O_3 soportado sobre óxidos no reducibles (SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3), pero no predice con precisión la formación de metanol, probablemente porque el estado de transición de esta vía no solo requiere la formación de un sitio reducido, sino que también implica la capacidad del sitio activo para la activación del hidrógeno y la posterior hidrogenación del intermediario superficial relevante (por ejemplo, $HCOO^*$, $HCOOH^*$, etc.). Esta capacidad del catalizador se estudiará en la sección 3.3.4.

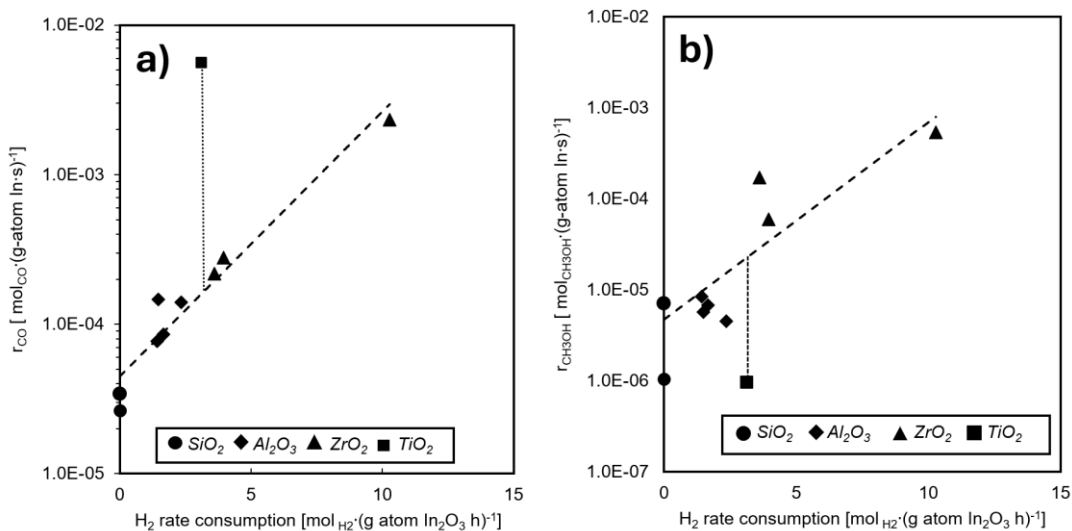


Figura 3. 5 Relación entre la tasa de formación de a) CO y b) metanol (extrapolados a conversión cero) y la velocidad de reducción incipiente con H₂ (496 K), para los dominios de In₂O₃ soportados sobre SiO₂(●), Al₂O₃(◆), ZrO₂(▲) y TiO₂ (■) a densidades superficiales diferentes (0.8-11 In/nm²) a 553 K, 640 kPa H₂ y 160 kPa CO₂.

3.3.4 Evidencia de la disociación cuasi-equilibrada de H₂ a partir del intercambio isotópico H₂-D₂

La activación del H₂ en catalizadores de In₂O₃ sigue siendo un tema controvertido, ya que su rendimiento catalítico se ha relacionado con la capacidad de los catalizadores para disociar el hidrógeno[75], [77]. Otros estudios indican efectos aditivos, en lugar de sinérgicos, cuando se añade un promotor como el Ni, que favorece las etapas de hidrogenación de las especies metoxi o formiato [78]. Además, los estudios basados en DFT demuestran que durante la hidrogenación del CO₂ se sigue una vía de activación heterolítica del H₂ [40], [42], [98]. Durante esta adsorción disociativa, se forman especies de hidruro (In-H^{δ-}) e hidroxilo (OH^{δ+}). Esta propuesta se ve respaldada por el hecho de

que las distancias oxígeno-oxígeno dentro de la red In_2O_3 son demasiado grandes para facilitar la disociación homolítica [98]. A pesar de ello, también se ha propuesto que, tras la disociación del H_2 , el H adsorbido en el In migraría hacia las especies de O, formando otra especie OH. Algunos autores también proponen la adsorción molecular con formación de protones como $\text{In-OH}_2^{\delta+}$, ya que informan del comportamiento frustrado del par de Lewis de los nanocristales $\text{In}_2\text{O}_{3-x}(\text{OH})_y$ [99]. Sin embargo, estas propuestas mecanísticas no se han relacionado con la actividad catalítica, que se ve muy afectada por el soporte y la estructura.

Para evaluar si las diferencias en la actividad entre los catalizadores se deben a variaciones en la cinética de activación del hidrógeno y su capacidad de suministrar hidrógeno, se llevaron a cabo reacciones de intercambio isotópico H_2/D_2 . Estudios anteriores han demostrado que la etapa de disociación del H_2 está cuasi equilibrada en metales como el Co [61], [63], el Pt[81] y el Ru[58], [67], lo que significa que la velocidad de formación de especies hidrógeno (por ejemplo, H^*) es mayor que la velocidad a la que estas especies se consumen para formar los productos de la reacción. Este tipo de información cinética sigue siendo limitada en los estudios sobre óxidos, en particular sobre el In_2O_3 soportado. No obstante, a menudo se destaca que esta sería una etapa limitante, que se supera añadiendo metales como promotores, mejorando así la actividad para hidrogenar el CO_2 , aunque sin evidencia cinética directa [44], [75], [77], [100].

Las relaciones entre la velocidad de desorción recombinativa y la velocidad de consumo de hidrógeno durante la reacción se muestran en la figura 3.6 ($r_{\text{des}}/r_{\text{H,react}}$) para

dos catalizadores representativos. Se observó que las velocidades de recombinación son mucho más rápidas que las velocidades de consumo de hidrógeno en todo el rango de temperaturas en ambos catalizadores evaluados. Incluso el catalizador $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, el cual mostró la actividad más baja hacia la formación de metanol y CO, presenta relaciones $r_{\text{des}}/r_{\text{H,react}}$ cercanas a 1000, mientras que el catalizador In_2O_3 soportado en ZrO_2 muestra un valor cercano a 20. Estos resultados indican que el suministro de H en ambos catalizadores sería suficiente para que se produzca la reacción de hidrogenación de CO_2 . De este modo, la etapa de disociación del H_2 estaría en cuasi-equilibrio en cada uno de los casos estudiados. Esto descarta la posibilidad de que la activación del hidrógeno sea una etapa limitante de la velocidad en el proceso.

Por otro lado, la Figura 3.6 también muestra que existe una diferencia considerable entre las tasas de desorción recombinativa (r_{des}), que es aproximadamente cuatro veces mayor para el catalizador soportado en ZrO_2 que en SiO_2 . Así pues, se demuestra que un menor consumo de H_2 durante la hidrogenación del CO_2 se corresponde con razones de velocidad más elevadas ($r_{\text{des}}/r_{\text{H,react}}$) en catalizadores menos activos. Sin embargo, la diferencia numérica en las tasas de recombinación no sería suficiente para explicar cuantitativamente la diferencia de órdenes de magnitud observada en las tasas de formación de metanol entre los catalizadores $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ e $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Esto sugeriría que este paso de activación del hidrógeno no es cinéticamente relevante, pero debería contribuir a las magnitudes de los parámetros cinéticos asociados con los pasos de hidrogenación en la vía de reacción. Para las condiciones de reacción estudiadas, se observa un aumento en la relación $r_{\text{des}}/r_{\text{H,react}}$ a temperaturas más bajas para ambos

materiales (Figura 3.6). El aumento observado en la relación a temperaturas más bajas puede deberse a la mayor dependencia con la temperatura de la velocidad de hidrogenación del CO₂ en comparación con la de la desorción recombinativa. Esto indica que la barrera de activación para la disociación del H₂ es menor que la de su reacción con el CO₂ para formar CO y metanol; además, la Figura 3.6 sugiere que esta diferencia de barrera se reduce en el catalizador In₂O₃/ZrO₂ (menor pendiente en el gráfico de Arrhenius). En este sentido, en metales como el Pt, durante la hidrogenación del O₂, es evidente que las barreras de activación disminuyen a medida que aumenta la cobertura de las especies H o D que se recombinan [81]. En el caso del In₂O₃, los cálculos teóricos han demostrado que una mayor cobertura de las especies H permitiría una mayor estabilidad en la formación de In-H^{δ-}, pero a expensas de la formación de OH^{δ+} [98]. Estas observaciones indican que las barreras más altas para la formación de CO (80 kJ mol⁻¹ en In₂O₃/SiO₂ y 130 kJ mol⁻¹ en In₂O₃/ZrO₂) y CH₃OH (65 kJ mol⁻¹ en In₂O₃/SiO₂ y 160 kJ mol⁻¹ en In₂O₃/ZrO₂) (véase Apéndice 3.2 Figura A.3.8-A.3.9), en relación con la barrera más baja para la desorción recombinativa (10 kJ mol⁻¹ y 64 kJ mol⁻¹ en In₂O₃/SiO₂ e In₂O₃/ZrO₂, respectivamente), explican de mejor manera el aumento de la razón $r_{des}/r_{H,react}$ con la temperatura que los efectos de la cobertura de H sobre las barreras de disociación.

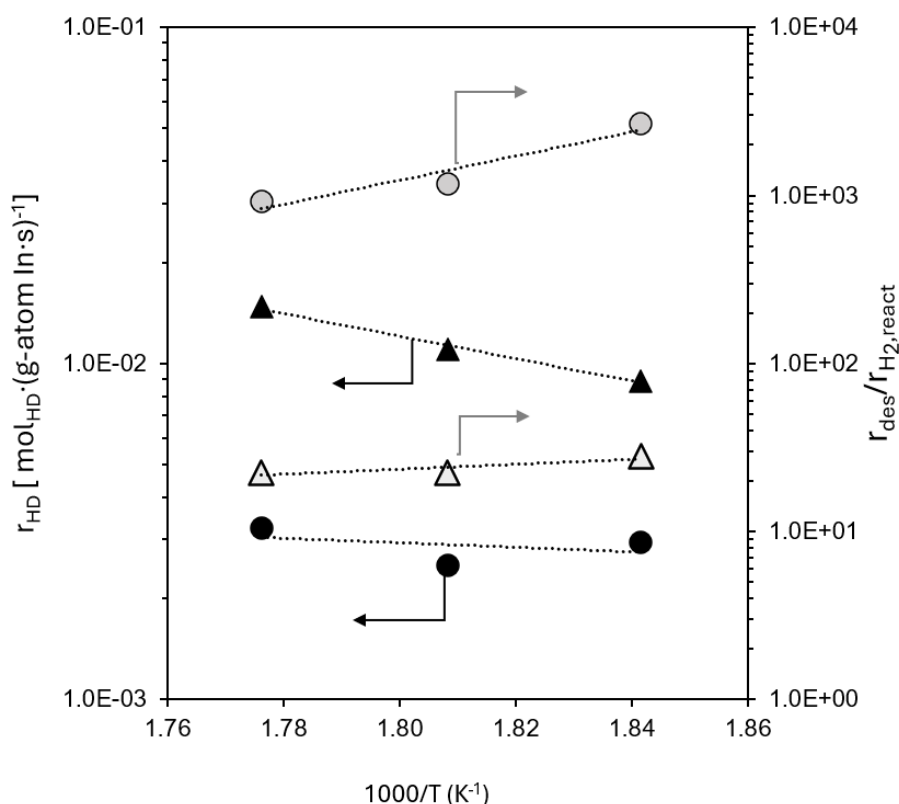


Figura 3. 6 velocidades de recombinación de HD (símbolos en negro) y razones $r_{des}/r_{H_2,react}$ (símbolos en gris) de las velocidades de desorción recombinativa (r_{des}) con la velocidad de consumo de hidrogeno ($r_{H_2,react}$) a 240 kPa H_2 y D_2 , 160 kPa CO_2 sobre catalizadores de In_2O_3/SiO_2 (●, ●) and In_2O_3/ZrO_2 (▲, ▲).

3.3.5 Efecto de las presiones de H_2 y D_2 sobre las tasas de intercambio isotópico y su vía de recombinación

Se midió la cinética de la recombinación H_2/D_2 sobre los catalizadores de In_2O_3/SiO_2 , In_2O_3/ZrO_2 y $m-ZrO_2$ (Figura 3.6) a 553 K y a presiones de H_2 o D_2 entre 48 y 480 kPa y 160 kPa de CO_2 . Se observó un aumento monótono en la tasa de intercambio isotópico (r_{HD}) a medida que aumentaba la presión de H_2 o D_2 . Si la cinética de la

formación de HD siguiera un mecanismo de desorción recombinativa, tendría que estar correctamente representada por la ecuación 3.3.1 (propuesta por Iglesia y colaboradores [82]) o por la ecuación 3.3.2 (véase Apéndice A.3.5), por lo que debería observarse un máximo de r_{HD} en $P_{H_2} = P_{D_2}$.

$$r_{HD} = k \frac{P_{H_2} P_{D_2}}{(P_{H_2} + P_{D_2})^2} \quad \text{Ec. 3.3.1}$$

$$r_{HD} = \frac{k P_{H_2}^{0.5} P_{D_2}^{0.5}}{\left((K_{H_2} P_{H_2})^{0.5} + (K_{D_2} P_{D_2})^{0.5} \right)^2} \quad \text{Ec. 3.3.2}$$

Este comportamiento no se observó en ninguno de los materiales estudiados (Figura 3.7), ya que no muestra un r_{HD} máximo, lo que descarta esta vía de formación de HD. De hecho, en el caso de los catalizadores basados en óxidos, la desorción recombinativa sería menos probable que en los metales soportados, debido a la distancia entre los sitios de adsorción/activación de hidrógeno en los óxidos, como se ha explicado anteriormente. Estas tendencias sugieren otro tipo de mecanismo de formación de HD. El efecto de la presión de $H_2(D_2)$, sin mostrar un r_{HD} máximo, también se observó en Cu/ZnO/Al₂O₃, Pd/ZnO y ZnO/ZrO_x [100]. En este caso, los autores no argumentaron la incompatibilidad del comportamiento con la adsorción recombinativa, sino que explicaron que el crecimiento monótono de la tasa r_{HD} con la presión de H_2 (D_2), con un orden de 0.5, estaría causado por una posible migración de las especies H^* o D^* como paso limitante [39]. A pesar de esta tendencia, se ha descubierto en catalizadores basados en Cu,

mediante el cálculo del coeficiente de difusión superficial, que el fenómeno de migración no puede considerarse el paso limitante [101].

La Figura 3.7a muestra que el comportamiento de los catalizadores $m\text{-ZrO}_2$ e $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ es similar, alcanzando un valor asintótico a altas presiones de H_2 (D_2). Esto sugiere que las etapas de activación y recombinación del H_2 en ZrO_2 son similares a las observadas en los catalizadores $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, variando solo en magnitud, lo que podría estar asociado con las diferencias en la actividad. Esta capacidad de disociar H_2 también se ha descrito para otros soportes como CeO_2 , MgO y Al_2O_3 [102] sin mostrar actividad para la síntesis de metanol en ausencia de elementos activos soportados. En el caso de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, la tendencia parece ser más lineal al aumentar la presión de H_2 o D_2 . Este comportamiento podría deberse a una menor cobertura de las especies H_{ad} y D_{ad} , que generan este comportamiento asintótico a altas coberturas. Por otro lado, no se observó ningún cambio significativo en la velocidad de formación de HD cuando se sustituyó H_2 por D_2 (Figuras 3.7-3.8), lo que indica que no existe ningún efecto cinético isotópico (KIE) sobre la velocidad de formación de HD. Este comportamiento similar también se ha observado en catalizadores de Pt soportados. En ese caso, se determinó que las diferencias en las barreras de energía libre entre las reacciones de intercambio asociativo son solo de 1 kJ mol^{-1} , lo que explica los valores de KIE cercanos a la unidad [82]. Además, en el caso de los óxidos metálicos (por ejemplo, V_2O_5 [71], $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ [103]), también se ha propuesto que un KIE cercano a 1 podría estar causado por estados de transición de la etapa limitante de la activación del H_2 que consideran la formación de enlaces O-H o la desorción de H_2O .

En estos casos, se descartó un efecto de limitación del transporte utilizando el criterio de Weisz-Prater (véase Apéndice A.3.3).

La Figura 3.7b compara las velocidades, por mol de In, entre los catalizadores $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ e $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$. Existe una diferencia de tres veces en la velocidad de intercambio isotópico (r_{HD}) en condiciones de medición cinética similares, mientras que la diferencia en la actividad para la formación de metanol y CO es de más de un orden de magnitud (164 y 8.2 veces, respectivamente). Por lo tanto, es evidente que la capacidad de disociar H_2 mejora cuando In_2O_3 se soporta en ZrO_2 , pero la diferencia medida no explica completamente las tasas más altas de formación de metanol y CO. Esto demuestra que la activación del H_2 no es un paso limitante de la velocidad en la formación del producto, como se demuestra en la sección 3.3.4, pero los mecanismos deben tener en cuenta la interacción con el H previamente activado. Por lo tanto, se espera que la capacidad de disociar el H_2 influya en cierta medida en la producción de metanol y CO. Se espera que las tasas de activación de H_2 más altas se correlacionen indirectamente con los parámetros cinéticos, que forman parte de las expresiones de la velocidad del CO y el CH_3OH .

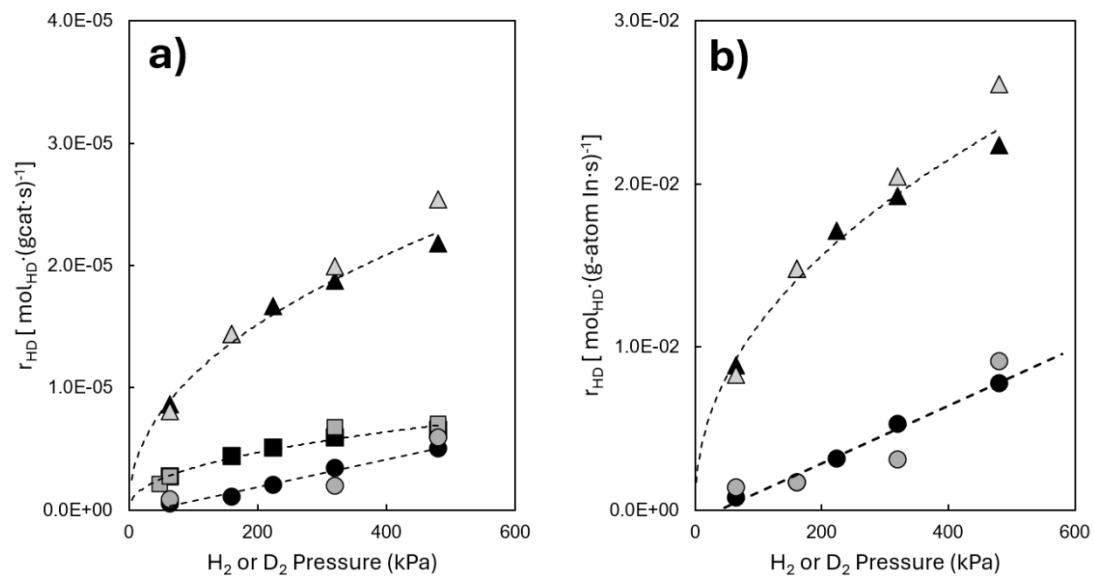
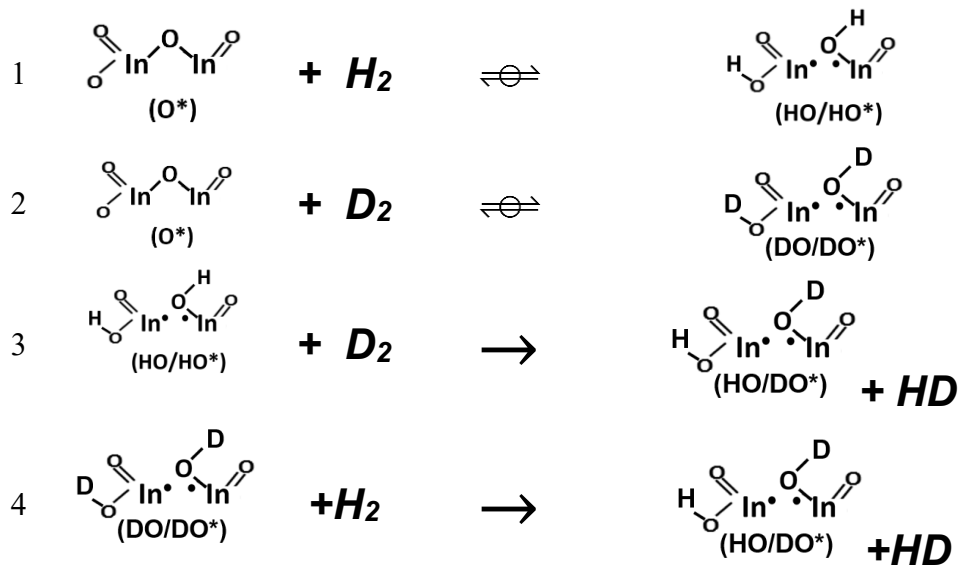


Figura 3. 7 velocidades de intercambio isotópico por a) masa de catalizador, b) mol (g-atom) de In_2O_3 en función de D_2 o H_2 a 160 kPa de H_2 (símbolos en gris) o D_2

Una ruta mecanística que explicaría las tendencias observadas durante el intercambio isotópico sería a través de una vía de un solo sitio. El H o D adsorbido reacciona con moléculas de D_2 o H_2 , respectivamente, ya sea en fase gaseosa, siguiendo la forma funcional de un mecanismo de tipo Eley-Rideal [82], u ocupando sitios intersticiales no competitivos. Estas vías son imposibles de diferenciar entre sí sobre la base del análisis cinético sin el uso de cálculos teóricos. El esquema 3.1 considera un mecanismo Eley-Rideal, pero el modelo podría obtenerse considerando al H_2 o el D_2 ocupando sitios intersticiales. Se considera que la activación de H_2 o D_2 en el óxido se produce primero (etapas 1 y 2) y que este centro reducido (HO/HO^* o DO/DO^*) reacciona posteriormente con un D_2 o H_2 , ya sea en fase gaseosa u ocupando sitios intersticiales (etapas 3 y 4). Cabe señalar que este análisis no consideró la formación de HD a través de la recombinación de H y D en los sitios (DO/HO^*) formados, ya que se ha demostrado

que la disociación homolítica de H no es posible debido a la gran distancia entre los átomos de O en la red ($\sim 2.6 \text{ \AA}$) [98], lo que hace imposible que se produzca la vía inversa.

Esquema 3.1. Mecanismo de intercambio isotópico a través de una ruta asociativa o Eley-Rideal



La cobertura de (HO/HO*) y (DO/DO*) se puede derivar de las ecuaciones 3.3.3 y 3.3.4, de forma similar a lo observado por Iglesia y sus colaboradores [82].

$$\theta_{\text{HO/HO}^*} = \frac{(k_4/k_3) P_{\text{H}_2}}{(P_{\text{D}_2} + (k_4/k_3) P_{\text{H}_2})} \quad \text{Ec. 3.3.3}$$

$$\theta_{\text{DO/DO}^*} = \frac{P_{\text{D}_2}}{(P_{\text{D}_2} + (k_4/k_3) P_{\text{H}_2})} \quad \text{Ec. 3.3.4}$$

Por lo tanto, considerando los pasos 3 y 4 como los etapas limitantes en la formación de HD, donde implican la reacción de D₂ o H₂ con el centro reducido HO/OH* o DO/DO, respectivamente, la velocidad de formación de HD viene determinada por la ecuación 3.3.5. A diferencia de lo que se observa en sitios metálicos como el Pt, los dominios InO_x permiten la disociación heterolítica en lugar de la disociación homolítica esperada en los sitios metálicos, sin obtener diferencias significativas en las expresiones (Detalles en el Apéndice A.3.5).

$$r_{HD} = k_3\theta_{HO/HO^*}P_{D_2} + k_4\theta_{DO/DO^*}P_{H_2} = \frac{2k_4P_{H_2}P_{D_2}}{(P_{D_2} + (k_4/k_3)P_{H_2})} \quad \text{Ec. 3.3.5}$$

Como se observa en la Figura 3.7, las velocidades r_{HD} no cambian significativamente cuando H₂ se sustituye por D₂, por lo que se puede suponer que el KIE (k_4/k_3) de la reacción de intercambio es 1. Tras reorganizar la ecuación 3.3.5, se obtiene la expresión $r_{HD} \frac{(P_{D_2} + P_{H_2})}{P_{H_2}P_{D_2}} = 2k_4$, lo que demuestra que el mecanismo propuesto es capaz de representar los resultados observados experimentalmente (Figura 3.8a). La mitad del valor obtenido en el eje de ordenadas de la Figura 3.8a representa la constante de velocidad de k_4 en cada catalizador; estos resultados muestran una constante de velocidad aproximadamente tres veces mayor en presencia de In₂O₃, lo que confirma el papel de este óxido en la activación del H₂ durante la hidrogenación del CO₂. En este sentido, hay pruebas de una ligera contribución del ZrO₂ a la activación del H₂, como se muestra en la Figura 3.8b, donde se resta la contribución máxima del soporte y se mantiene una

diferencia considerable (~ 2 veces) en las velocidades de formación de HD entre el In_2O_3 soportado en ZrO_2 y el SiO_2 , lo que demuestra que la activación del H_2 en los catalizadores basados en In_2O_3 no es insensible al tipo de soporte utilizado, lo que evidencia efectos sinérgicos en la activación del H_2 cuando el In_2O_3 se soporta en ZrO_2 .

En este sentido, se observa una sinergia en la tasa de formación de HD, es decir, la tasa de recombinación H/D en $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ es mayor que la media ponderada de estas tasas medidas en $m\text{-ZrO}_2$ e $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Cabe señalar que existen pruebas considerables que demuestran que la recombinación H_2/D_2 no se produce en SiO_2 a las temperaturas a las que se llevó a cabo el estudio [82]. Esto sugiere que existe sinergia para la activación de H_2 cuando In_2O_3 se soporta en ZrO_2 , lo que contribuye a las diferencias en la actividad de formación de CH_3OH y CO .

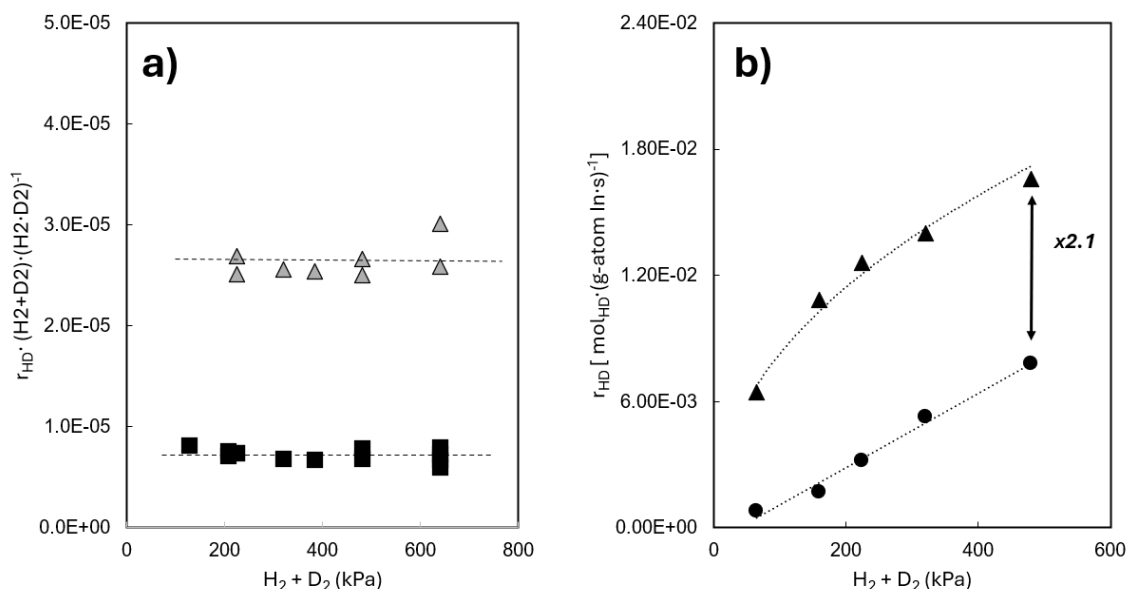


Figura 3.8 a) Linealización de las cinéticas de intercambio isotópico sobre $m\text{-ZrO}_2$ (□) y $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$. B) velocidades de intercambio isotópico por g átomo de In como función de la presiones de H_2

3.4 Conclusiones

Es posible modular las propiedades redox del In_2O_3 variando el soporte o modificando su estructura, lo que explica los cambios en las velocidades de formación de metanol y CO. La síntesis de CO muestra una clara tendencia a aumentar con las velocidades de reducción incipientes, lo que se explica por la eficacia de los dominios en la deslocalización de la carga necesaria en la etapa cinéticamente relevante, similar a la etapa de reducción del InO_x . Por otro lado, la síntesis de metanol no mostró una relación clara con la velocidad de reducción incipiente. Esto podría deberse a estados de transición más complejos causados por la transferencia electrónica que no está directamente correlacionada con este descriptor. Esta tendencia no se mantiene para los óxidos reducibles (por ejemplo, TiO_2), probablemente debido a su naturaleza química y/o a la deshidratación parásita de un intermediario o producto formado durante la reacción.

La activación del hidrógeno durante la reacción no sería un paso determinante de la velocidad, ya que se demostró que se activaba de forma cuasi-equilibrada, pero su cinética, descrita a través de un mecanismo de adsorción de H_2 no competitivo, podría eludir esta ruta, lo que dificultaría la interpretación de los efectos de la activación. A pesar de lo anterior, se observó un efecto sinérgico para la activación del hidrógeno en In_2O_3 soportado en ZrO_2 , lo que contribuye a explicar las diferencias observadas en la actividad de los diferentes productos, ya que están indirectamente correlacionadas con sus parámetros cinéticos.

Capítulo 4

Consecuencia de las limitaciones difusionales y la proximidad de los sitios activos $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ - SAPO-34 en la hidrogenación directa de CO_2 a olefinas ligeras

4.1 Introducción

El incremento de la concentración atmosférica de CO_2 ha intensificado los esfuerzos científicos y tecnológicos para disminuir sus emisiones y mitigar los efectos asociados al calentamiento global. El uso de CO_2 para la producción de portadores energéticos, a través de su hidrogenación, es considerada una vía factible para combatir el cambio climático. Adicionalmente este proceso permite la integración de energías renovables al utilizar H_2 , un portador energético limpio cuando es producido mediante electrólisis de agua [104]. En este sentido, la conversión de CO_2 a olefinas ligeras se ha propuesto como una ruta prometedora. La alta demanda por año de etileno y propileno (170 millones y 157 millones de toneladas métricas anuales (año 2021) , respectivamente [105]), debido a su gran versatilidad para la producción de elementos de mayor valor agregado (e.g. etilbenceno, dicloruro de etileno, cloruro de polivinilo, polipropileno, propilenglicol, etc [106]), las hacen moléculas ideales para la reducción de emisiones netas de CO_2 , al utilizarla como una molécula plataforma para producir químicos, combustibles y al mismo tiempo reducir la dependencia excesiva de los recursos fósiles.

La producción industrial de olefinas ligeras procede mediante el craqueo de una amplia gama de hidrocarburos. Su alta demanda, sumado al creciente agotamiento de recursos fósiles y la generación de emisiones de gases efecto invernadero, ha incrementado el interés en la búsqueda de alternativas para su producción [107]. La ruta de reacción de CO₂ a olefinas ligeras de manera directa, ha resultado ser atractiva científica e industrialmente, debido a ciertas ventajas con respecto a la ruta indirecta. En este sentido, la ruta indirecta considera la producción de químicos intermedios como CH₃OH o CO y una posterior reacción de estos intermediarios a olefinas o parafinas en sistemas de reacción diferentes, evidenciando que la ruta directa podría ser más eficiente energética y económicamente al tomar lugar en un mismo sistema de reacción [107].

La síntesis de olefinas mediante reacción directa puede realizarse siguiendo dos rutas de reacción, estas son la síntesis modificada de Fischer-Tropsch (FTS) o una ruta intermedia a través de CH₃OH. La ruta de FTS posee una restricción de selectividad a C₂-C₄, debido a que sigue la distribución estadística de Anderson-Schulz-Flory (ASF), obteniendo distribuciones máximas de hidrocarburos C₂-C₄ alrededor del 57%, incluidos olefinas y parafinas, además de altas selectividades a CH₄ (~30%) [28]. En contraste, la ruta a través de CH₃OH ha evidenciado una alta selectividad a olefinas (en base a hidrocarburos), además de altas conversiones de CO₂ en catalizadores en base a óxidos metálicos y la zeolita SAPO-34 (e.g In₂O₃/ZrO₂ + SAPO-34 con selectividades entre 65-81% a C₂⁼-C₄⁼ y conversiones de CO₂ entre 15-26% a 653 K y 3 MPa [108] o In₂O₃-ZnZrO_x + SAPO-34 con selectividades entre 77 y 85% a C₂⁼-C₄⁼ y conversiones cercanas al 17% [109]). Los mayores desempeños de estos materiales se han atribuido a un control

preciso de las vacancias de oxígeno, junto con la proximidad de los sitios activos para la formación de CH_3OH , a través de la función óxido-metálica (catalizadores basados en In, Zn, Zr o Ga), y sitios ácidos, los que permiten la deshidratación y acoplamiento $\text{C}=\text{C}$. En este sentido, se ha evidenciado que cuando hay una distribución de doble lecho el catalizador tándem muestra las selectividades a metano más altas entre la distribución a hidrocarburos, cercana a 55-70%, con una baja selectividad a C_2^- - C_4^- , alcanzando solo un ~30% a las olefinas ligeras[28]. Además, existe una menor conversión de CO_2 , lo que indicaría que cuando los dos elementos activos están separados, la fuerza impulsora termodinámica, a través del desplazamiento de la reacción que sigue el principio de Le Chatelier, no aplica. Este efecto también se ha observado en la producción de olefinas [107] y aromáticos [110] a partir de gas de síntesis. Por otra parte, al hacer una mezcla física de los agregados por contacto pobre (función óxido metálica y la función ácida son tamizadas por separado y mezcladas por agitación en un recipiente) la selectividad a CH_4 cae drásticamente, al contrario que las olefinas, las cuales alcanzan una selectividad del 75% a C_2^- - C_4^- ; esto también se ha evidenciado en la síntesis a olefinas a partir de gas de síntesis, mostrando un aumento del 60 a 80% a olefinas ligeras al aumentar la proximidad entre sitios a través del mezclado físico [107]. Curiosamente, los investigadores evidencian que a través de un molido en mortero de ágata existe un aumento en selectividad a CH_4 , menores conversiones y desactivación durante la reacción. Con esta configuración sólo se alcanzó un 44.7% de selectividad a olefinas, atribuido a una migración del indio durante la reacción, seguido por un intercambio iónico con los protones de la zeolita, afectando severamente la selectividad[28]. También se ha sugerido

que la molienda por bola disminuye el tamaño de cristal, perdiendo con ello la cristalinidad de la SAPO-34, y afectando la densidad de sitios ácidos Brønsted, lo que genera una menor selectividad a olefinas en estos materiales[29]. El efecto de proximidad de ambos tipos de sitio también ha sido asociado a un incremento de la probabilidad de hidrogenación de las olefinas, causado por la cercanía del óxido metálico con la zeolita [107]. De esta manera, siguen existiendo controversias en cuanto al verdadero efecto de la proximidad de los sitios, evidenciando la necesidad de estudiar el rol que juega en el desempeño catalítico (actividad, selectividad y estabilidad) durante la hidrogenación directa de CO₂ a olefinas. Sin embargo, la mayoría de los trabajos arriba mencionados no consideran los posibles efectos difusionales que están presente cuando se realiza este tipo de estudio y comparación en distintos materiales. En este sentido, los catalizadores bifuncionales para la síntesis de olefinas suelen contener la zeolita SAPO-34, la cual es un tamiz molecular con una estructura Chabazita, de grandes cajas elipsoidales (10 Å x 6.7 Å), con pequeñas ventanas interconectadas de 8 miembros (~3.8 Å) [111], [112]. El pequeño tamaño de los poros sólo permite la salida de moléculas pequeñas de cadena lineal, siendo ideal para la síntesis de olefinas [111]. Sin embargo, debido a su estructura, la difusión intracristal durante la activación de metanol a olefinas juega un rol importante, el cual se suele omitir en los diversos estudios comparativos. En este sentido, se suelen asociar las diferencias en razones entre el material activo y los dominios ácidos[28], [113] a efectos estructurales y químicos de los materiales, los cuales pueden ser descartados mediante una experimentación rigurosa, abriendo la posibilidad a que otras alternativas, basadas en los

formalismos de difusión-reacción, expliquen las diferencias observadas en los desempeños catalíticos.

En este trabajo se hizo una evaluación experimental detallada que permitió descartar efectos físicos y químicos de los materiales, utilizados para explicar las diferencias en su desempeño (selectividad y actividad) a olefinas ligeras. De esta manera, se evidenció que el uso de formalismo de fenómenos de transporte podría resolver controversias acerca de los orígenes químicos o difusionales de las velocidades y selectividades, como consecuencia de la ubicación de la función oxido-metálica que forma metanol con la función ácida que permite la formación del enlace C-C. En este sentido, reacciones que involucran cascadas bifuncionales de hidrogenación de CO₂ consideran primero una formación de CH₃OH sobre la función óxido-metálica, pasando a la función ácida para llevar a cabo la deshidratación y formación del enlace C=C. De esta manera existen dos fases activas, cuyas funciones están vinculadas mediante el intercambio de intermediarios de reacción y que requieren cierta intimidad. En este sentido, las selectividades pueden estar influenciadas por la mejora en la difusión de los intermediarios involucrados en la reacción, así como también por gradientes de concentración axiales e intrapartícula, que deben ser considerados en la evaluación rigurosa en la hidrogenación directa de CO₂, ya que la difusión a través del anillo de 8 miembros es un proceso obstaculizado, donde debe ocurrir la difusión a través de cavidades vecinas y que dependen en gran medida de las concentraciones de las especies en dichas cavidades[114].

4.2 Metodología

4.2.1 Síntesis de Catalizadores

Se preparó un catalizador de In_2O_3 soportado en ZrO_2 monoclinica (Saint Gobain, 55 m^2/g) a través del método de impregnación a humedad incipiente (IWI) con una solución acuosa 1.49 M de $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99.99%) en impregnaciones sucesivas (3 veces), con un secado intermedio durante 12 h a 378 K para lograr una alta carga del elemento activo (i.e. 13.5 %w/w). Posteriormente, el material fue tratado en aire estancado a 773 K durante 4 h con una rampa de 0.083 K s^{-1} .

La zeolita utilizada en este trabajo, SAPO-34, se obtuvo desde una fuente comercial (ACS Material, tipo A). El material fue sometido a un intercambio iónico con una solución acuosa NH_4NO_3 , siguiendo el protocolo establecido en literatura[115], para eliminar posibles cationes presentes en el material comercial. Se realizó el intercambio a NH_4^+ en una solución 0.1M NH_4NO_3 (Merck, >98%; 100 ml de solución por g de zeolita) durante 9 h a 353 K y una agitación constante de 300 RPM. La muestra resultante fue lavada con agua destilada y centrifugada durante 5 min a 5000 RPM sucesivamente (4 ciclos). Posteriormente, la muestra fue secada a 323 K por 24 h y finalmente, la zeolita pretratada fue calcinada en aire estancado a 773 K por 4 h con una rampa de calentamiento de 0.0167 K s^{-1} .

4.2.2 Caracterización de materiales

Los materiales se caracterizaron mediante difracción de rayos X, utilizando el difractómetro Bruker AXS D4 con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$) a una velocidad de $0.02 \text{ }^\circ/\text{s}$ para un rango de medición entre 2 y 90° . El tamaño medio de cristalitas fue medido mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) acoplado a EDS en el equipo Zeiss Gemini SEM 360. Adicionalmente, las muestras se caracterizaron mediante fisisorción de N_2 (77K , Micromeritics VII, posterior al proceso de activación de la zeolita).

El número de protones accesible de la zeolita SAPO-34 se midió cuantificando la cantidad de amonio liberado durante un tratamiento termal de la zeolita intercambiada con NH_4^+ . Una muestra de zeolita, previamente tratada con NH_4NO_3 , y lavada sucesivamente para retirar los nitratos, se secó a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h para remover el contenido de agua y el amoníaco fisisorbido en la superficie del material. Se depositaron 0.10 g de muestra pelletizada ($250\text{-}380 \text{ }\mu\text{m}$) en un reactor de cuarzo en forma de “U”. La muestra fue sometida a un flujo de He (Linde, $99,999\%$) de $0.5 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ desde temperatura ambiente hasta los 1073 K con una rampa de calentamiento de 0.167 K s^{-1} . La cantidad de NH_3 desorbido fue cuantificada por un detector de conductividad térmica (TCD) previamente calibrado utilizando el equipo ChemBet 3000 TPR/TPD (Quantachrome). La densidad de sitios H^+ fue calculada asumiendo la unidad estequiométrica entre H^+ y NH_3 .

4.2.3 Mediciones de selectividad y velocidad catalítica

Las pruebas cinéticas se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable (6.1 mm de diámetro interno) ubicado dentro de un horno eléctrico. La temperatura fue controlada y monitoreada con un controlador de temperatura (OMEGA CN7200) equipado con una termocupla tipo K, situada en la pared externa del reactor, a la altura del centro del lecho catalítico. Los flujos de alimentación de CO₂ (Airgas, 99.9995%), H₂ (Linde, 99.999%) y N₂ (Air Liquide, 99.999%) fueron regulados mediante controladores de flujo másico (Kofloc 8500) previamente calibrados. La presión del sistema se ajustó mediante un regulador de contrapresión (Equilibar). Las mediciones se llevaron a cabo a 800 kPa, en un rango de temperatura de entre 493-623 K con un flujo de alimentación de 0.417 cm³ s⁻¹ y una razón de reactivos CO₂:H₂ = 1:4. Además, se estudió el efecto de la velocidad espacial a 553 K, variando el flujo de alimentación (entre 0.417 y 1.08 cm³ s⁻¹). La composición de los gases efluentes del reactor se analizó mediante un cromatógrafo de gases SRI 8610C equipado con dos columnas capilares (15 m × 0.53 mm, 2.0u MXT-WAX; 308m × 0.53 mm, 1.0u MXT-Alumina BOND/MAPD), tres columnas empacadas (4.5 ft × 1/8 in Molecular sieve 5A, 18 ft × 1/8 in Hayesep D y 6 ft × 1/8 in Hayesep D) y tres detectores: un detector de ionización de llama (FID), un FID precedido de un metanizador (FIDm) y un TCD, registrando mediciones cada 0.5h. Para cada experimento, se fijó la masa de In₂O₃/ZrO₂ (tamizada en agregados de 250-380µm) en 0.120 g y se cargó una cantidad equivalente de arena de cuarzo (Sigma-Aldrich, tratada con 2.0 M HNO₃, posteriormente lavada sucesivamente con agua destilada (4 veces) y calcinada a 1073 K durante 12 h). Se evaluó la mezcla de gránulos de manera holgada (LM) (interpellet) mezclando los polvos de In₂O₃/ZrO₂ con zeolita en distintas razones másicas

(entre 0.5 y 2) y agitando manualmente en un contenedor. Adicionalmente se llevaron a cabo mediciones con mezclas intrapellet (mezclado físico íntimo (IM)), donde los materiales fueron mezclados y molidos en un mortero de ágata y posteriormente prensado, formando pastillas que fueron nuevamente molidas y tamizadas en agregados 250-380 μm . Además, con el fin de disminuir la proximidad entre sitios se llevó a cabo la reacción mediante una mezcla física con una mayor dilución del lecho con arena de cuarzo (razón 1:10). También se llevaron a cabo las mediciones en lechos dobles, es decir, lechos de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ y zeolita, separados por un lecho de arena de cuarzo. Todas las muestras fueron reducidas *in situ* a presión atmosférica con un flujo de H_2 de $0.583 \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ desde temperatura ambiente hasta los 623K por 1 h (rampa de $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$). Además, se realizó una reacción con zeolita no tratada para distinguir cualquier efecto que el pretratamiento con NH_4NO_3 pudiera haber causado sobre la cinética.

4.3 Resultados y Discusión

4.3.1 Síntesis de CH_3OH y CO a condiciones de hidrogenación de CO_2 a olefinas

La Figura 4.1 muestra las tasas de formación de CH_3OH y CO (por moles de In_2O_3 total) durante la hidrogenación de CO_2 en función del recíproco de la temperatura para el catalizador de 13.5 wt % $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ entre 493- 623 K. Se observa que a temperaturas menores hay un crecimiento exponencial de la velocidad de CH_3OH hasta alcanzar un máximo entre 608-578 K. Por otra parte, a altas temperaturas se evidencia el comportamiento contrario, mostrando un marcado decrecimiento de la tasa de formación,

lo cual difiere con el comportamiento catalítico típico donde los reactantes energéticamente deberían superar las barreras de activación, aumentando su velocidad con la temperatura. Este mismo efecto ha sido reportado en catalizadores de In_2O_3 bulk a condiciones industriales para la formación de metanol (5MPa , $\text{H}_2:\text{CO}_2=4$), alcanzando un máximo alrededor de 650 K . En ese caso se ha asociado a un efecto del equilibrio termodinámico propio de la reacción [40], sin embargo, los valores de cercanía al equilibrio calculados para la reacción de síntesis de metanol resultaron entre el 20-30%. Comportamientos similares también se han adjudicado a cambios en las coberturas de especies más abundante en superficie. En este sentido, se ha sugerido que el efecto de la temperatura en las tasas de reacción serían dominadas por las entalpías de etapas cuasi equilibradas de naturaleza exotérmica [116] y con una menor concentración de intermediarios claves de la formación de CH_3OH , reduciendo la fuerza impulsora en la RDS y evidenciando una dependencia inversa en su formación a mayores temperaturas. Este efecto es menos notorio en el caso del CO , debido a una menor participación del hidrógeno en el estado de transición de la etapa limitante de velocidad (RDS), como se evidenció en el Capítulo 2.

Por otra parte, se obtuvo que la energía de activación aparente para la formación de metanol es mayor que la de CO , justificando el uso de este óxido metálico en reacciones de hidrogenación directa de CO_2 a olefinas, ya que mantiene mayores selectividades y actividad a CH_3OH en un rango más amplio de temperatura, a diferencia de los catalizadores basados en Cu , los cuales muestran diferencias en las energías de activación aparente muy elevadas, con energías de activación entre $80\text{-}120\text{ kJ mol}^{-1}$ para la formación

de CO[50], [117], [118] en comparación a los 30-70 kJ mol⁻¹ reportadas para metanol [50], [117], [118], lo que hace que la reacción a altas temperaturas muestre alta selectividad hacia la síntesis de CO, además de esto este tipo de catalizadores experimentaría una desactivación la cual es promovida por agua[18].

A pesar de esta marcada disminución en la formación de metanol a altas temperaturas, y que existe una selectividad a CO elevada, se evidencia una formación suficiente de metanol a 800 kPa y 623 K, lo que permitiría la formación de olefinas ligeras al combinarlas con zeolitas. Adicionalmente estos catalizadores no mostraron desactivación durante el periodo de esta medición, lo que evidencia la alta estabilidad de este tipo de material [52].

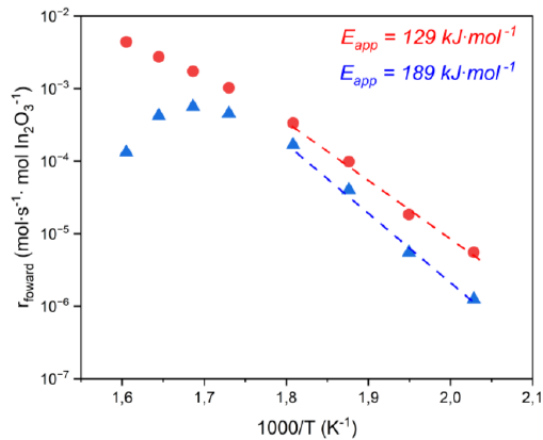


Figura 4. 1 Gráfico tipo Arrhenius de la formación de CH₃OH (▲) y CO (●) en función del recíproco de la temperatura sobre el catalizador 13.5 wt% In₂O₃/ZrO₂ a 160 kPa CO₂ y 640 kPa de H₂.

4.3.2 Efecto del pretratamiento de la zeolita con NH_4NO_3 en la selectividad y tasas de reacción durante la reacción $\text{CO}_2\text{-H}_2$

La Figura 4.2 muestra las tasas de formación de etano (C_2H_6) y eteno (C_2H_4) en función del recíproco de la temperatura para los catalizadores preparados por mezcla física simple de 13.5 wt% $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ con zeolita SAPO-34. En este caso se evidencia que la zeolita pretratada con nitrato de amonio (Con pretratamiento) presentó un aumento en la velocidad de formación de eteno por sitio ácido, mientras que la formación de la parafina presenta una disminución. Este efecto se repite en los otros hidrocarburos que se forman $\text{C}_2\text{-C}_3$ (Apéndice 4.2, Figura A.4.2.1) observándose un aumento de la selectividad a olefinas de 49% al 75% entre la zeolita SAPO-34 sin tratar y la tratada, respectivamente. Adicionalmente, se evidencian similares energías de activación aparente para la síntesis de etano, independiente del tratamiento de la zeolita, mientras que la síntesis de eteno ve beneficiado su rendimiento y selectividad con la zeolita pretratada. En este sentido, el análisis de energías de activación aparente en catalizadores bifuncionales no es tan directo, debido al comportamiento que muestra el reactivo de la reacción en cascada, el metanol (Figura 4.1), lo que pudiese explicar las disminuciones en las tasas de formación de olefinas a altas temperaturas. De hecho, el cambio de pendiente en las tasas de formación de olefinas y parafinas (Figura 4.2) coincide con el cambio de pendiente en la formación de metanol (Figura 4.1), lo que confirma el rol del metanol como un intermediario relevante en la formación de etano y eteno durante la catálisis tándem. Mediante la caracterización de estos materiales (ver Apéndice Capítulo 4-sección A.4.1), a través de imágenes de microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (FESEM) acoplada

con EDS (Apéndice 4.1, Figura A.4.1.4-A.4.1.5) se evidenció que no existe un cambio en la razón Si/Al, sugiriendo que no habría variación en la acidez del material, pero sí se evidenció un efecto en el tamaño de cristales, obteniendo una distribución del tamaño de cristales menores en el caso de la zeolita pretratada, Figura A.4.1.3, en línea con lo observado en XRD, Figura A.4.1.7, donde se observó una menor intensidad, asociado a una menor cristalinidad de este material en comparación al no tratado. Este efecto abre la posibilidad de que existan efectos en cuanto al desempeño catalítico en las zeolitas debido a cambios en las propiedades de transportes sobre estos materiales, como se ha observado en reacciones de isomerización de alcanos y escisión del enlace β [30], [31] o contracción del anillo de metilciclohexano en las zeolitas [32]. De esta manera, las secciones posteriores de este capítulo se basan en la evaluación de catalizadores bifuncionales con una zeolita SAPO-34 pretratada con NH_4NO_3 , debido a las mejoras en actividad que presentó este material.

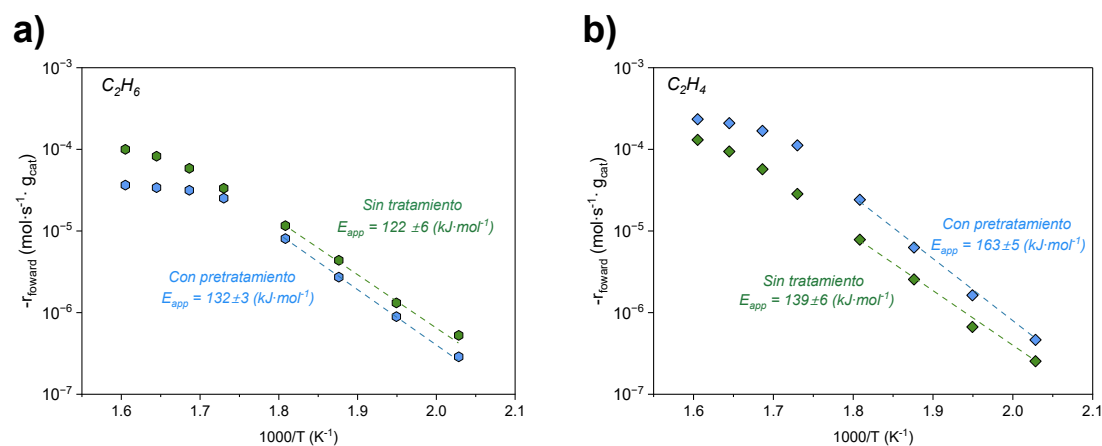


Figura 4.2 Tasas de formación de a) C_2H_6 y b) C_2H_4 en función del recíproco de la temperatura sobre el catalizador bifuncional de 13.5 wt% $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ - SAPO-34 a 160 kPa CO_2 y 640 kPa de H_2 .

4.3.3 Efecto de la distribución espacial de los lechos catalíticos de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ y SAPO-34

La Figura 4.3 muestra el desempeño en selectividad y rendimientos a parafinas y olefinas (agrupadas) al variar el tipo de distribución en el lecho a 553 y 623 K. A 553 K las actividades a parafinas y olefinas son mayores en los catalizadores con disposición de lecho doble y en el lecho con una dilución alta, mostrando este último las mayores tasas de formación y selectividades a C_2^- - C_4^- . Por otra parte, los formados por mezcla física de contacto holgado (LM) y mezcla por contacto íntimo (IM) mostraron las menores selectividades y actividades a los productos deseados. Cabe destacar que a 553 K las conversiones de CO_2 son similares (entre 2 a 1.3%). Este efecto negativo de la cercanía entre las funciones (ácida y óxido metálica) se ha evidenciado en la síntesis de olefinas[28], [107] y parafinas[29] en catálisis tándem, principalmente con un contacto íntimo entre los materiales. La menor actividad con la cercanía entre elementos activos la asocian en estos casos a un envenenamiento de sitios de la zeolita causado por el acoplamiento del sitio activo óxido-metálico sobre los sitios ácidos o poros del material, haciendo notar la necesidad de una integración más eficiente entre ambos materiales. Se ha indicado que el contacto estrecho entre los sitios activos llevaría a la migración del indio durante la reacción seguida por intercambio iónico de los iones de indio con los protones de la zeolita[28]. En este sentido, el contacto íntimo entre la zeolita y el In_2O_3 debilitarían el efecto sinérgico, y mostrarían una disminución en los sitios activos posterior a la reacción. Esta propuesta fue descartada en este caso, debido a que la formación de CO , la cual depende exclusivamente de la fase activa óxido metálica, no se vio afectada

entre el catalizador con contacto pobre y el de lecho diluido (Apéndice 4.2, Figura A.4.2.3), donde se espera en este último la migración de iones entre los catalizadores se vea impedida por estar altamente diluido. A pesar de que no habría cambios estructurales relevantes en el catalizador de In_2O_3 , las actividades para formación de hidrocarburos son marcadamente diferentes, soportando la idea de que es necesario el análisis riguroso de actividad y selectividad considerando las limitaciones de difusión intrapartículas de los reactivos y productos, las cuales han evidenciado poder modular selectividades en reacciones que involucran alcanos[30], [31]. Tampoco es posible que los autores descarten una desactivación por envenenamiento de los sitios ácidos causada por la formación de aromáticos durante la reacción, los cuales están mecanísticamente involucrados en la síntesis de olefinas y parafinas[111]. Este efecto también podría estar relacionado con diferencias en la proximidad de los sitios, ya que la concentración axial a través del lecho de los reactivos varía según la distribución espacial que tengan los materiales.

Por otro lado, a 623 K las selectividades a olefinas de todos los materiales son mayores, como es de esperar para las reacciones de acoplamiento C-C, las cuales se ven favorecidas a altas temperaturas. Los catalizadores no mostraron diferencias significativas de selectividad a olefinas y parafinas entre cada uno de los lechos. Sin embargo, el catalizador con lecho doble mostró las menores tasas de formación de parafinas y olefinas, en comparación a los materiales con mayor contacto, lo que está en línea con lo esperado, ya que en el lecho doble no existe un desplazamiento en la reacción causado por el principio de Le Chateleur, donde la formación y consumo de metanol deben darse en tasas similares, lo cual es posible cuando las fases que permiten estas tareas están cercanas. Este

efecto permite mayores conversiones y tasas de formación a los productos deseados y no se evidenció claramente a 553K para ninguna configuración del lecho, ya que el consumo de metanol no sería tan relevante para desplazar notoriamente la reacción. A 623 las selectividades fueron comparadas con una leve diferencia en conversión en el lecho doble, el cual mostró una conversión de CO₂ del 15%, mientras que las demás configuraciones fue cercana al 20%. La comparación en el comportamiento a diferentes temperaturas (condiciones de formación de metanol y olefinas) evidencia que las diferencias en actividad y selectividad no se justifican adecuadamente con la desactivación causada por un acoplamiento del catalizador basado en In₂O₃ sobre la zeolita, o a una migración del In hacia el protón de la zeolita, que se suele atribuir a los menores desempeños cuando existe un contacto íntimo. Probablemente los efectos sean causados por diferencias en los gradientes de los reactivos y productos a través de los lechos catalíticos, los que hasta el momento no han sido estudiado en detalles para este tipo de reacción.

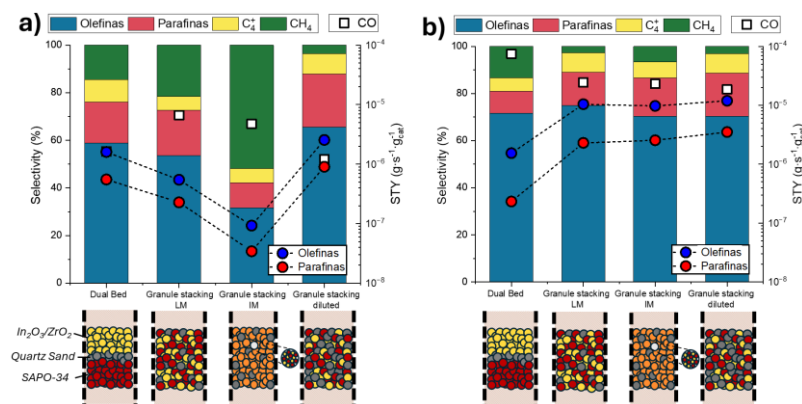


Figura 4.3 efecto de la distribución espacial de los catalizadores 13.5 wt% In₂O₃/ZrO₂ y SAPO-34 a a) 553 K y b) 623K a 160 kPa CO₂ y 640 kPa H₂ para la distribución de lecho doble (dual bed), mezcla de gránulos por mezcla holgada (LM), mezcla de gránulos por mezcla íntima (IM) y mezcla de gránulos diluidos con arena de cuarzo en razón 1:10.

Por otra parte, se evaluó el efecto de las selectividades con los tiempos de residencia, Figura 4.4. Se evidencian diferencias marcadas en las tendencias entre las olefinas (C_2H_4 y C_3H_6) y parafinas (C_2H_6 y C_3H_8). Por una parte, la selectividad a olefinas ligeras tiende a disminuir con el aumento del tiempo de residencia, mientras que la selectividad a parafinas aumenta con el tiempo de residencia. Este efecto se mantiene para cada una de las distribuciones de lecho estudiadas, lo que indica que el mecanismo de reacción es el mismo en cada una de ellas, independiente de la proximidad entre sitios activos. Por otra parte, el comportamiento de las selectividades es un indicio mecanicista de la reacción, indicando que se trata de una reacción secuencial que pasaría en primer lugar por la formación de la olefina, seguido de la formación de hidrocarburos saturados en la misma zeolita. Arora, Shi y Bhan (2019) estudiaron la hidrogenación de alquenos a altas presiones de H_2 y evidencian una dependencia lineal entre la velocidad de formación de alcanos con respecto a la olefina correspondiente, y la presión de H_2 [119], ecuación 4.3.1, donde la olefina se adsorbería en el sitio ácido de manera equilibrada, formando una especie intermediaria, la cual reaccionaría con la especie de H_2 intrazeolita en la etapa limitante de reacción.

$$\frac{r_{C_nH_{2n+2}}}{[H^+]} = k P_{C_n}^- P_{H_2} \quad \text{Ecuación 4.3. 1}$$

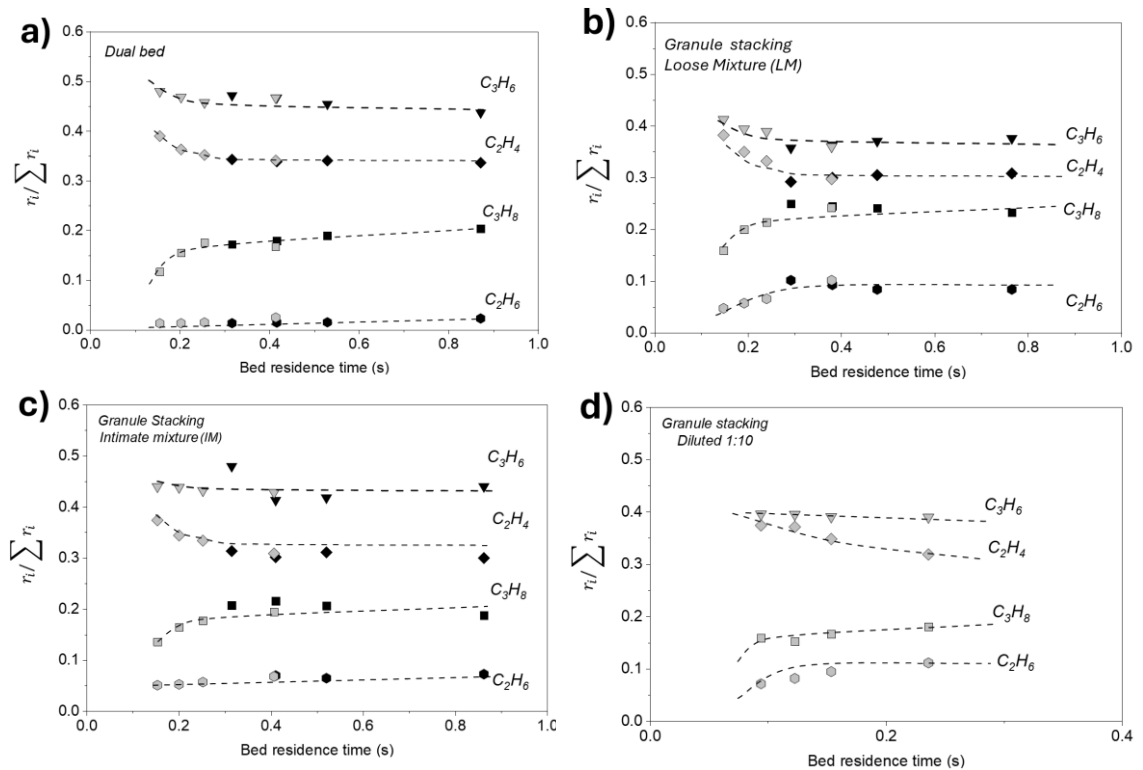


Figura 4.4 Selectividades instantáneas (entre hidrocarburos) para la formación de olefinas (C_2H_4 y C_3H_6) y parafinas (C_3H_8 y C_2H_6) para las distribuciones de materiales del tipo a) doble lecho, b) mezcla de gránulos por mezcla holgada (LM), c) mezcla de gránulos por mezcla íntima (IM), d) mezcla de gránulos altamente diluidos con arena de cuarzo a razón 1:10 a 553K, 640 kPa de H_2 y 160 kPa (símbolos grises) o 80 kPa de CO_2 (símbolos negros).

Se ha evidenciado que los sitios ácidos de Brønsted en zeolitas, hidrogenan selectivamente los alquenos en exceso de H_2 a temperaturas elevadas (>700 K)[120], y que las tasas de formación de alcanos son proporcionales a las presiones de H_2 y de los alquenos correspondientes. La Figura 4.5 evidencia la tendencia lineal que siguen los hidrocarburos saturados con las presiones parciales promedio en el lecho de su olefina correspondiente, variando el tiempo de residencia. Se observa que la formación de etano

muestra diferencias marcadas en las pendientes entre el catalizador de doble lecho y el resto de los materiales con contacto más próximo (Figura 4.5c). Por otra parte, la formación de propano tiene una pendiente común entre los distintos materiales estudiados. Las tendencias similares entre los distintos materiales evidencian que no existirían efectos electrónicos, ni envenenamiento de sitios activos por una migración de iones por parte del óxido metálico a la zeolita al mejorar la proximidad, sino que básicamente existirían diferencias en las concentraciones axiales de los reactivos y productos, las cuales causan diferencias en su selectividad y actividad. En este sentido, la única diferencia que se evidenció en este caso fue con el lecho diluido, lo cual podría deberse a que en este lecho el reactivo que permite la formación de olefinas se forma previo a entrar en contacto con la función ácida y disminuye a medida que procede a través del lecho. La pendiente de estas expresiones refleja una combinación de parámetros cinéticos y termodinámicos que se reflejan en la constante de reacción. Considerando la ruta propuesta por el grupo de Bhan y col [119], donde la constante considera los pasos equilibrados de i) la fase gas del reactivo (olefina) con la concentración del reactivo intrazeolita de manera equilibrada $R(g) \rightleftharpoons R(z)$, posteriormente de manera equilibrada la ii) formación del intermediario clave en superficie $R(z) * H^+ \rightleftharpoons RH^+$, este reaccionará con el hidrógeno intrazeolita, el cual también se encuentra en equilibrio iii) $H_2(g) \rightleftharpoons H_2(z)$. La RDS de esta secuencia es la hidrogenación del intermediario en superficie iv) $RH^+ + H_2(Z) \rightarrow RH_2 + H^+$. De esta manera, la constante de formación medida correspondería a un conjunto de parámetros como muestra la ecuación.

$$k_{meas} = K_{RH} + K_{H_2(Z)} K_{R(Z)} k_{RDS} P_{H_2} \quad \text{Ecuación 4.3. 2}$$

Donde las constantes corresponden a las etapas i- iv previamente descritas. De esta manera, como las concentraciones a través del lecho varían de distinta forma, y más marcadamente en el lecho doble, las fuerzas impulsoras de estas constantes de equilibrio (concentraciones) varían entre estos materiales, pero su comportamiento cinético en todos los casos sería explicado a través de las mismas rutas de reacción.

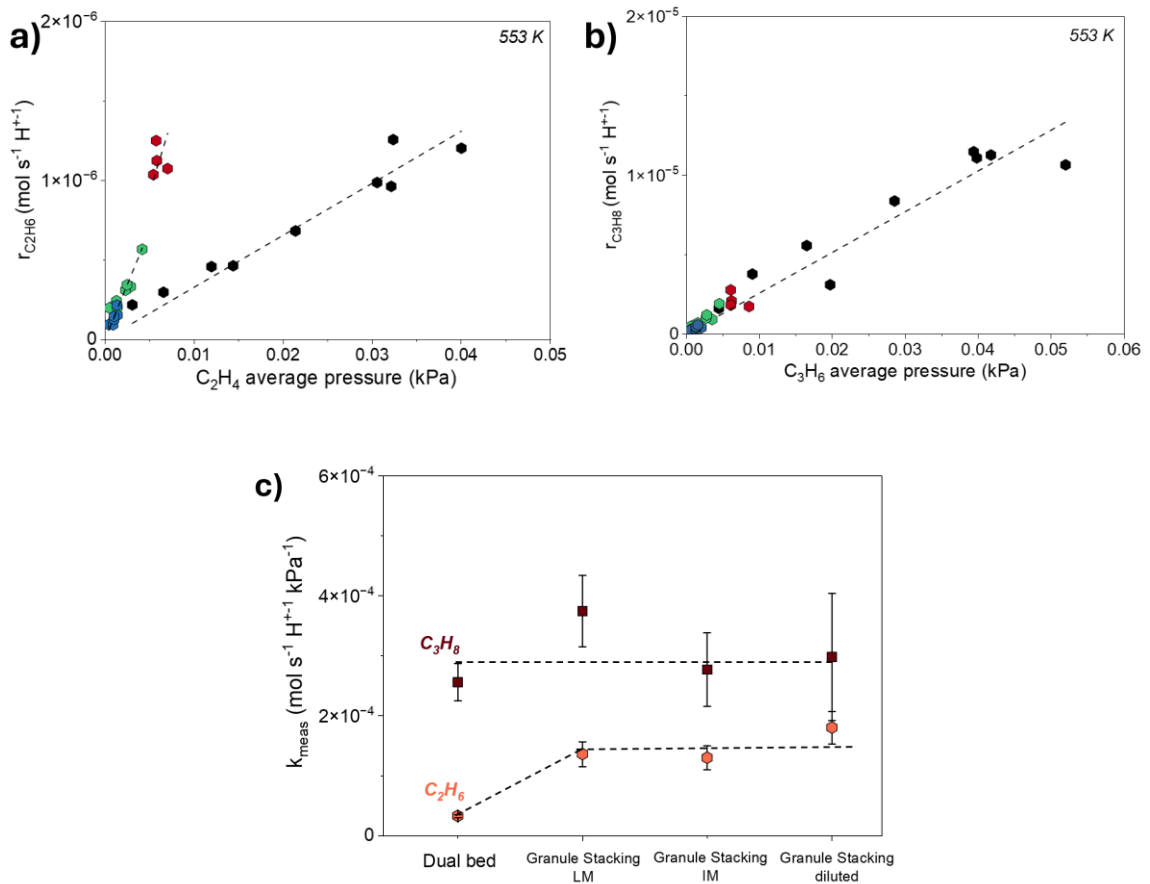


Figura 4.5 Dependencia de las velocidades de formación de a) C_2H_6 y b) C_3H_8 con la presión de C_2H_4 y C_3H_6 respectivamente a 553 K sobre los catalizadores con distinta proximidad: doble lecho (negro), mezcla de gránulos por mezcla holgada (LM) (azul) y mezcla de gránulos por mezcla íntima (IM) (verde) y mezcla de gránulos diluidos con

arena de cuarzo (rojo); c) constantes de pseudo primero orden para las distintas distribuciones de fases activa hacia la formación de C_2H_6 (●) y C_3H_8 (■)

4.3.3 Efecto de la razón de sitios oxido-metálico/SAPO-34 en las selectividades y tasas de reacción

La Figura 4.6 muestra la distribución de productos obtenidos en los distintos materiales con razones In/Zr : SAPO-34 entre 0.5 y 2, variando el contenido de la fase ácida. A 553 K se observa un aumento en los rendimientos por sitio de las olefinas y parafinas a medida que aumenta la cantidad de sitios ácidos. Esto también explica que la menor razón de InZr : SAPO-34 =0.5 muestre una mayor selectividad a CH_4 entre los hidrocarburos, ~60%, debido a las menores tasas de formación de olefinas y parafinas C_2 - C_3 . A medida que aumenta la masa de zeolita esta selectividad se ve claramente disminuida alcanzado solo un 2% en la razón másica 1:2. Adicionalmente, se evidenció un incremento monótono de la selectividad a olefinas ligeras a medida que aumenta la masa de la zeolita, alcanzando una selectividad entre hidrocarburos del 73% para el lecho con una razón 1:2 en comparación al 30 % que se observa en el lecho 1: 0.5.

Por otra parte, a 623 K, Figura 4.6b se observa una mayor selectividad a olefina en cada uno de los materiales estudiados, alcanzando selectividades cercanas al 75% en el catalizador con el menor contenido másico de zeolita, excepto en la razón 1:2. En este caso se observó un efecto negativo en la selectividad a olefinas, alcanzando un 64% entre los hidrocarburos, debido a un aumento marcado en la selectividad a parafinas. Este efecto ha sido reportado en la literatura en este tipo de reacciones [113], [121], lo que podría

deberse a hidrogenaciones secundarias de las olefinas producidas, por un mayor tiempo de contacto, ya sea con el metanol o con las olefinas correspondientes en presencia de altas presiones de hidrógeno. Altas presiones permiten hidrogenaciones selectivas de alquenos en los sitios ácidos de Brønsted de las zeolitas [120], [122], explicando la disminución de la selectividad en estos catalizadores a altas cargas de zeolita.

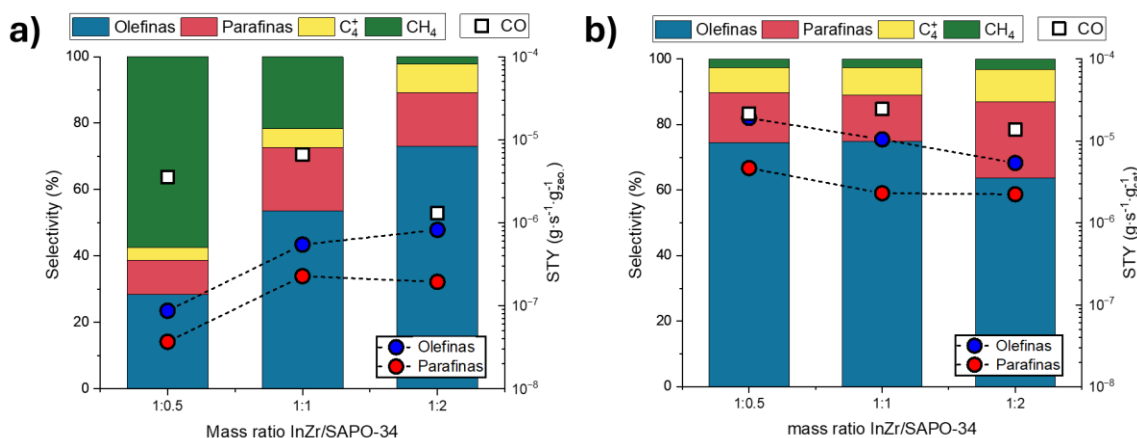


Figura 4.6 distribución de hidrocarburos durante la hidrogenación directa de CO_2 a olefinas sobre catalizadores de 13.5 wt % $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ y SAPO-34 con diferentes razones másicas del óxido metálico y la zeolita SAPO-34 medidos a a) 553 K b) 623 K y 160 kPa CO_2 y 640 kPa H_2 .

La Figura 4.7 muestra las tasas de formación de olefinas y parafinas en función de la cantidad de sitios ácidos de Brønsted (cuantificados por NH_3 -TPD, Apéndice A.4.1, Figura A.4.1.7), variando la masa de la zeolita. A 553K se evidencia que la formación de olefinas muestra una tendencia a aumentar más marcada que el que muestra la formación de hidrocarburos saturados. Esto podría deberse a la ruta de reacción propia que llevaría a la formación de las parafinas, como se evidenció previamente (sección 4.3.2) donde debe

pasar en primer lugar por la formación de las olefinas. Además, a temperaturas bajas la hidrogenación de los alquenos no sería beneficiada, motivo que hace que la reacción sea más selectiva a las olefinas entre los hidrocarburos C₂-C₃, sin considerar el CH₄. Cuando la temperatura se aumenta a 623K las tasas de formación de los C₂-C₃ aumentan, pero en el caso de las tasas de formación de olefinas (por mol de indio) no se evidencian cambios con los sitios ácidos de Brønsted. Este comportamiento refleja una disminución en sus velocidades por sitios ácidos, lo que podría deberse a un agotamiento del reactivo producido en la función oxido-metálica (metanol), alcanzando un valor asintótico, determinado por la formación del reactivo limitante sobre dicha fase. Por otra parte, se evidencia que la tasa por mol de indio para las parafinas muestra un crecimiento monótono en su consumo y esto podría deberse a que el reactivo en este caso sería la olefina formada en etapas previas, lo que no experimenta el agotamiento del reactivo como lo experimenta el metanol. De esta manera, se evidencian las dificultades y la complejidad para estudiar este tipo de efectos, ya que se deben considerar elementos claves como los gradientes axiales e intrapartícula de las concentraciones para determinar y proponer rutas mecanísticas que permitan comparar entre ellos. Este efecto se ha evidenciado comúnmente en materiales microporosos en reacciones de isomerización [30], [31], pero también en materiales mesoporosos, donde un producto de la reacción ocasiona inhibiciones a través del lecho y través de las partículas [62].

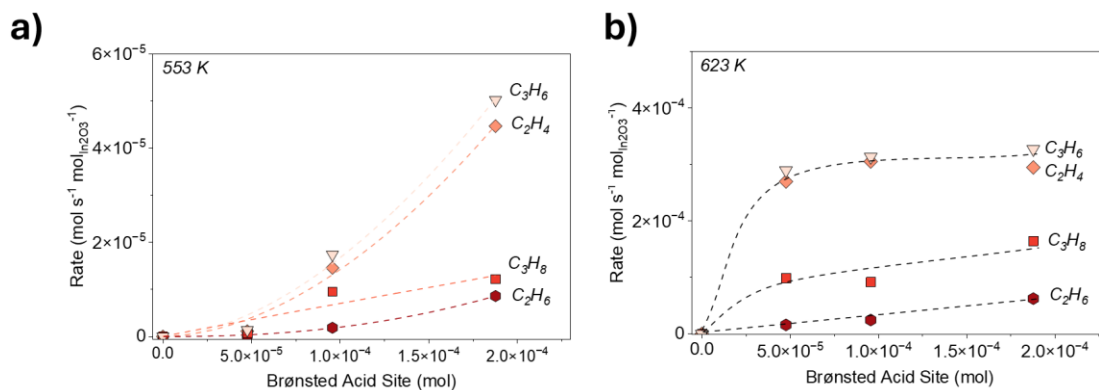


Figura 4.7 tasas de formación de olefinas y parafina en función de la cantidad de sitios ácidos de Brønsted (variando la cantidad de zeolita en los lechos) a 640 kPa H_2 y 160 kPa CO_2 : a) 553 K y b) 623 K.

4.3.3 Efecto de la dilución del lecho en las velocidades y selectividades

La Figura 4.8 muestra las velocidades de formación de etano y eteno en función del recíproco de la temperatura para los catalizadores diluidos con arena de cuarzo en razón másica 1:1 y 1:10 con respecto a la zeolita. Se observa un sorprendente aumento de las tasas de formación de los productos al diluirlo con un inerte a las menores temperaturas (553-493K, ver Apéndice A.4 , Figura A.4.2.2). En estos catalizadores se descarta una transformación química de los materiales, ya sea a través de un acoplamiento de In_2O_3 en la zeolita o a través de migración de iones del catalizador oxido-metálico, ya que las tasas de formación de CO y CH_4 a las condiciones estudiadas sobre ambos catalizadores son idénticas (Apéndice 4.2, Figura A.4.2.3). Adicionalmente, esta dilución e idénticas velocidades de formación de CO y CH_4 demuestran que no existen limitaciones de transferencia de calor a lo largo del lecho. De esta manera, se evidencia que las diferencias

observadas en estos estudios radican principalmente a limitaciones de transporte de masa al interior de las zeolitas. Este efecto no suele ser considerado en este tipo de estudios, donde los criterios de Weisz-Prater deben ser cuidadosamente evaluados, debido principalmente a las magnitudes significativamente menores de las difusividades que se experimentan en este tipo de material, las cuales son consideradas difusiones configuracionales y no aplica las difusividades de Knudsen. Se ha demostrado que las moléculas dentro de las zeolitas pueden no estar libres, incluso es probable que nunca escapen del campo potencial de la red cristalina, debido a que su tamaño es comparable al tamaño [123]. En este caso la zeolita SAPO-34 posee tamaños de poros alrededor de 3.8 Å, mientras que se han reportado diámetros cinéticos de las moléculas involucradas incluso superiores a este valor (e.g 4.0 Å C₃H₆ , 4.3 Å C₃H₈ [124]).

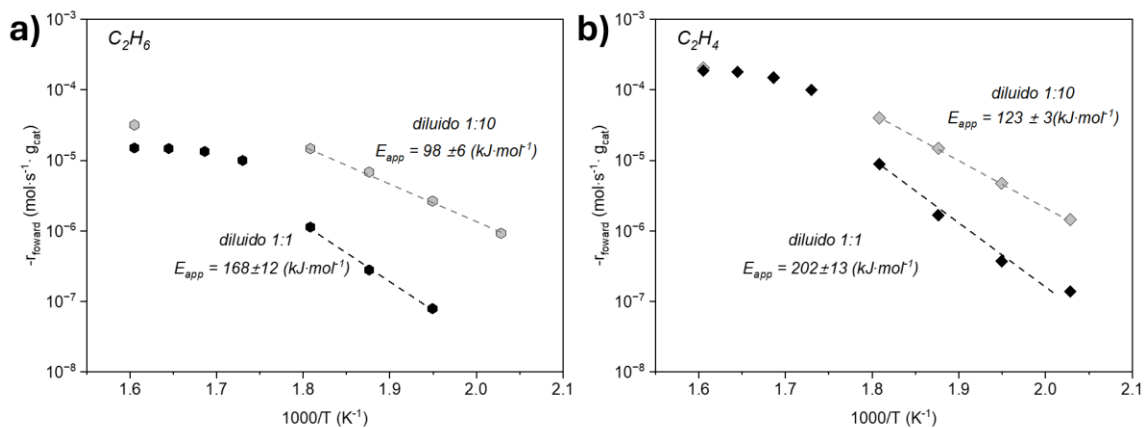


Figura 4.8 Tasas se formación de a) C₂H₆ y b) C₂H₄ en función del recíproco de la temperatura para un lecho pobremente diluido con arena de cuarzo en razón 1:1 (●) y altamente diluido con arena d cuarzo en razón 1:10 (○) a 553 K y 640 kPa H₂ -160 kPa CO₂.

De esta manera, para explicar estos resultados en este tipo de estudios, es necesario la consideración del concepto del módulo de Thiele (ϕ_n), un parámetro adimensional determinado a través del balance molar sobre los dominios reactivos del catalizador [125]. Altos módulos indican el dominio de la difusión interna, es decir, que la difusión de los reactivos dentro de los poros es mucho más lenta que su reactividad al llegar a los sitios activos del material. En este sentido, los resultados de la Figura 4.8 sugieren que cuando el lecho se diluye, el módulo de Thiele disminuye y con ello sus limitaciones difusionales. Es conocido[31], [125] que el módulo de Thiele muestra una dependencia de la concentración de reactivo (C_A) según la ecuación 4.3.2 para reacciones de orden n, las cuales suelen utilizarse para aproximar las leyes de velocidad del tipo Langmuir Hinshelwood cuando hay bajas concentraciones de los reactantes implicados.

$$\phi_n^2 = \frac{k\rho_*L^2C_A^{n-1}}{D_{eff}} \quad \text{Ecuación 4.3. 3}$$

Donde k representa la constante de reacción normalizada por el número de sitios activos, D_{eff} es la difusividad efectiva de la molécula A, ρ_* la densidad volumétrica de sitios activos y L es el radio del dominio reactivo.

Las diferencias observadas sugieren que el módulo es mayor en el caso del material pobremente diluido con arena de cuarzo (1:1), indicando el mayor dominio de las limitaciones difusionales, lo que sería consistente con un mayor valor del numerador de la Ec.4.3.2, con respecto al denominador, para la menor dilución del lecho. En este sentido,

desglosando los parámetros, se demostró que las constantes cinéticas de ambos lechos son iguales para la formación de parafinas, y no se esperan cambios de este parámetro en las otras reacciones involucradas, ya que no existe un cambio en la naturaleza de los sitios. Por otra parte, debido a que no se modificó la estructura de la zeolita, ni del poro entre estos materiales durante estas mediciones, no se esperan cambios en el parámetro L , asociado, en este caso, al tamaño del cristal de la zeolita [125], ni en la difusividad efectiva. De este modo, la variable que explicaría estas tendencias es la concentración superficial de los reactivos (C_A), donde el orden global de la reacción debe ser mayor a 1. En este caso se debe considerar que el Módulo de Thiele no es constante a lo largo del lecho y su estimación de parámetros no siempre es precisa, debido principalmente a la difusividad configuracional. Se ha evidenciado cambios de parámetros asociados al módulo de Thiele en propano cercano a 14 veces solo al variar la densidad de sitios, cantidad de Si y tamaño de cristal en la zeolita HSAPO-34 medido mediante métodos de sorción [126], lo que indica la dificultad de estimar de manera confiable este parámetro .

Al diluir el lecho, la cantidad de material activo por sección transversal de lecho disminuye, lo que genera una variación en la concentración de productos formados por sección de lecho. De esta manera, en el material diluido existe una menor concentración del reactivo en la superficie de la zeolita, derivando en un menor valor de ϕ_n . Este menor valor del módulo en el lecho diluido significa una mayor similitud entre la velocidad de transporte de los reactivos y su velocidad de reacción, lo que permite al metanol penetrar más profundamente en los poros de la zeolita, aprovechando su superficie activa de manera más eficiente. Por el contrario, al tener una mayor concentración superficial de

reactivo por sección de lecho no diluido, la diferencia entre su velocidad de difusión y su cinética de reacción sería mayor, lo que restringe en mayor medida que el reactivo penetre más profundamente en la totalidad de los poros, aprovechando en menor medida la superficie activa, sin consumir eficientemente el metanol producido en la función oxidometálica. Esto se evidencia al medir concentraciones de metanol en el efluente de salida del reactor para el lecho pobremente diluido, a diferencia del catalizador diluido, donde no fue posible medirlo, lo que sugiere un consumo más eficiente del metanol en el lecho diluido al disminuir las limitaciones difusionales.

Por otro lado, se observó que a mayores temperaturas existen velocidades de formación de olefinas y parafinas similares entre el material pobremente diluido y el altamente diluido. Esto se atribuye al régimen configuracional que muestran los materiales microporosos, porque las moléculas deben superar barreras energéticas no despreciables ($10-60 \text{ kJ mol}^{-1}$) para difundir a través de los poros [123]. En base a lo anterior, un aumento en la temperatura se espera que provoque un incremento exponencial de la difusividad, ya que la barrera energética es afectada principalmente por factores entrópicos. Como consecuencia a altas temperaturas la difusividad deja de ser un factor limitante de la velocidad de reacción y el efecto de la concentración se hace despreciable, pero no es posible descartar que este efecto sea causado por una falta de suministro de metanol por parte del óxido metálico. Se evidenció en la sección 4.3.1, Figura 4.1, que a temperaturas sobre los 593 K hay una pérdida de la tendencia tipo Arrhenius, mostrando una menor formación de metanol por parte del óxido metálico, el cual se puede consumir en su totalidad en ambos tipos de lechos, mostrando desempeños similares.

De esta manera, la dilución del lecho corrobora la existencia de limitaciones difusionales internas a bajas temperaturas (493-553 K), más importantes en el lecho pobremente diluido. Además, se evidencia el efecto de la difusión configuracional que experimentan las zeolitas. De esta manera, estos resultados y análisis demuestran que es necesario desarrollar un análisis riguroso en el estudio de este tipo de sistema reactivo, donde las expresiones cinéticas deben acoplarse con las de transporte para obtener las velocidades intrínsecas de reacción, lo que permitiría una comparación justa entre materiales. En este sentido, la evaluación cinética de este tipo de reactores catalíticos bifuncionales debería tener en cuenta las difusiones intracristales, como también los gradientes axiales de los productos y reactivos que se forman, lo que, además, permitiría descartar los efectos químicos que se han atribuido a los cambios en actividad cuando se modifican las configuraciones de los lechos.

4.4 Conclusiones

Las tendencias observadas en las selectividades instantáneas en función del tiempo de residencia indican que la configuración del lecho y proximidad no modifican el mecanismo de reacción ni en las propiedades químicas intrínsecas de los materiales, manteniendo sus constantes de reacción entre las diferentes configuraciones de los lechos similares. Por otra parte, las razones másicas InZr: SAPO-34 evidencian los efectos de la cantidad de sitios ácidos de Brønsted en la zeolita en la distribución de olefinas y parafinas. En este contexto se demostró que las altas presiones de H₂ durante la reacción favorecen la hidrogenación de alquenos en lechos con mayor contenido de sitios ácidos.

El análisis experimental riguroso sugiere que los efectos de proximidad y de configuración del lecho estarían afectados por limitaciones difusionales. En consecuencia, se hace necesario un análisis que acople la difusión axial, en el reactor, con la difusión intrapartícula a través de los cristales de la zeolita, para tener una comparación y interpretación competente en la catálisis del tipo tándem durante la hidrogenación de CO₂ a olefinas. Este comportamiento se atribuye a la naturaleza intrínseca de los materiales microporosos, cuyas propiedades ajustan las selectividades y desempeños catalíticos mediante diferencias en las resistencias difusionales.

Capítulo 5

Conclusiones y perspectivas

5.1 Preámbulo

Se espera que los procesos de hidrogenación de CO_2 contribuyan a la transición energética necesaria para mitigar los efectos del calentamiento global. En este contexto, el uso de óxidos metálicos y catalizadores bifuncionales ha generado gran interés para llevar a cabo la transformación química de CO_2 a elementos de mayor valor agregado que reemplacen el uso de recursos fósiles. Acorde a este desafío, esta tesis definió los siguientes objetivos: i) Dilucidar la ruta de reacción (mecanismo de reacción) para la formación de metanol y CO sobre catalizadores basados en indio, ii) Estudiar el efecto de la razón de In/óxido metálico en el desempeño catalítico y iii) Evaluar la influencia del óxido de In_2O_3 en la zeolita SAPO-34 en la reactividad de los catalizadores bifuncionales y el rendimiento a etileno-propileno.

5.2 Conclusiones generales

Se desarrolló una secuencia de etapas elementales y una modelación cinética que permite una predicción precisa de las tasas de formación de metanol y CO sobre catalizadores basados en In_2O_3 . Se demostró que el agua inhibe selectivamente la síntesis de metanol, lo que hace necesario considerar el formalismo integral para el análisis cinético. Las tendencias cinéticas, junto a las regresiones, prueban que la identidad y la

relevancia cinética de las etapas elementales y los intermediarios dominantes en superficie serían independientes de los tamaños de dominio y soporte utilizado.

Se determinó la capacidad de modulación de propiedades redox, mediante la modificación de la densidad superficial del In_2O_3 o a través del cambio de soporte. Se estableció que la velocidad de reducción incipiente por H_2 es un descriptor preciso de la velocidad de reacción de la RWGS. Por otro lado, este descriptor no resultó igual de preciso para describir las tasas de formación de metanol, lo que se atribuye a la mayor complejidad de la ruta de formación de este producto y a una mayor relevancia cinética del H_2 en la secuencia de etapas elementales involucradas. Adicionalmente, se determinó que la activación del hidrógeno ocurre de manera cuasi equilibrada y mediante un mecanismo del tipo asociativo, mucho más eficaz en el In_2O_3 soportado en ZrO_2 que en SiO_2 . Las diferencias en la activación del H_2 sobre ambos catalizadores, explicarían, en parte, la mayor actividad de los catalizadores soportados en ZrO_2 . Estos conocimientos fundamentales de la reacción permiten el diseño racional de materiales mediante la modulación de propiedades redox, y de la comprensión del mecanismo y etapas cinéticamente relevantes.

A través del estudio de catalizadores bifuncionales se determinó que los mecanismos de reacción y las propiedades químicas no son afectadas por la configuración y proximidad de los sitios activos. La cinética de formación de parafinas se ve favorecida a altas presiones de H_2 y depende también de las presiones parciales de sus olefinas respectivas. Mediante un análisis riguroso de las condiciones experimentales de

pretratamiento, tiempos de residencia, proximidad/distribución de sitios, se determinó que las limitaciones difusionales permiten la modulación de selectividad y actividad en las zeolitas. De esta manera, para la evaluación de catalizadores bifuncionales es necesario un análisis que considere acoplar los gradientes axiales en el reactor, con los gradientes intrapartícula a través de los cristales de la zeolita, para lograr una explicación competente y comprensión de la catálisis tipo tándem durante la hidrogenación de CO₂ a olefinas.

Los resultados obtenidos indican que la hipótesis del trabajo se cumplen parcialmente. La mejora en la interacción, lograda mediante la modificación estructural asociada a la densidad superficial, produce alteraciones en las propiedades redox del material que modulan la selectividad, reflejadas en cambios en la actividad de formación de metanol y CO. Sin embargo, la segunda hipótesis no pudo comprobarse debido a restricciones estructurales propias de la zeolita comercial SAPO-34. La formación de metanol requiere una fase InOx soportada sobre ZrO₂, cuya introducción en los microporos de la zeolita no es viable debido a su reducido tamaño de poro (~3.8 Å), cercana a la distancia de solo un enlace In-O (~2.8 Å).

5.3 Perspectiva

Los conceptos obtenidos en esta tesis sientan una base para el diseño racional de catalizadores basados en óxidos metálicos en procesos de hidrogenación de CO₂ a través del conocimiento profundo de la secuencia de etapas elementales, mecanismo de reacción y las propiedades redox que permiten la modulación del desempeño catalítico. En vista de esto, es necesario ampliar el desarrollo y la síntesis de materiales, extender los métodos

de caracterización de los catalizadores y la incorporación de nuevos óxidos en la evaluación. Además, es necesario el diseño de estrategias y métodos experimentales que permitan abordar y estudiar los soportes reducibles junto a la búsqueda de métodos de cuantificación de los diversos tipos de sitios activos, para dilucidar el sitio activo predominante durante la reacción.

Este trabajo desveló la importancia de abordar los estudios con catalizadores bifuncionales siguiendo los formalismos de fenómenos de transporte propios de reacciones limitadas difusionalmente, como se suele dar en materiales microporosos y que son habitualmente eludidos en la evaluación de la catálisis tándem. De esta manera, es necesario un desarrollo matemático que permita el ajuste de parámetros, considerando los gradientes axiales e intrapartícula, para tener una comparación rigurosa e imparcial entre los materiales con distintas disposición y contenidos en el lecho. Además, es preciso abordar la evaluación en estos materiales con métodos experimentales que permitan una variación en los módulos de Thiele para demostrar el efecto de las limitaciones en la modulación de selectividades y actividades observadas. Estos métodos podrían considerar la titulación de sitios ácidos y posterior desorción del agente de titulación durante reacción, así como la variación del tamaño de cristales de las zeolitas mediante el método de síntesis o con técnicas post-síntesis.

Bibliografía

- [1] S. Kattel, P. Liu, y J. G. Chen, «Tuning Selectivity of CO₂ Hydrogenation Reactions at the Metal/Oxide Interface», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 139, pp. 9739-9754, 2017, doi: 10.1021/jacs.7b05362.
- [2] L. Guo, J. Sun, Q. Ge, y N. Tsubaki, «Recent advances in direct catalytic hydrogenation of carbon dioxide to valuable C₂+ hydrocarbons», *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 6, pp. 23244-23262, 2018, doi: 10.1039/c8ta05377d.
- [3] C. Vogt, M. Monai, G. J. Kramer, y B. M. Weckhuysen, «The renaissance of the Sabatier reaction and its applications on Earth and in space», *Nature Catalysis*, vol. 2, pp. 188-197, 2019, doi: 10.1038/s41929-019-0244-4.
- [4] Y. Li, S. Lan, M. Ryberg, J. Pérez-Ramírez, y X. Wang, «A quantitative roadmap for China towards carbon neutrality in 2060 using methanol and ammonia as energy carriers», *ISCIENCE*, 2021, doi: 10.1016/j.isci.2021.102513.
- [5] D. Goud, R. Gupta, R. Maligal-Ganesh, y S. C. Peter, «Review of Catalyst Design and Mechanistic Studies for the Production of Olefins from Anthropogenic CO₂», *ACS Catalysis*, vol. 10, pp. 14258-14282, 2020, doi: 10.1021/acscatal.0c03799.
- [6] Z. Ma y M. D. Porosoff, «Development of Tandem Catalysts for CO₂ Hydrogenation to Olefins», *ACS Catalysis*, vol. 9, n.º 3, pp. 2639-2656, 2019, doi: 10.1021/acscatal.8b05060.

- [7] R.-P. Ye *et al.*, «CO₂ hydrogenation to high-value products via heterogeneous catalysis», *Nature Communications*, vol. 10, n.º 1, 2019, doi: 10.1038/s41467-019-13638-9.
- [8] Y. Gambo, S. Adamu, R. A. Lucky, M. S. Ba-Shammakh, y M. M. Hossain, «Tandem catalysis: A sustainable alternative for direct hydrogenation of CO₂ to light olefins», *Applied Catalysis A: General*, vol. 641, n.º May 2022, p. 118658, 2022, doi: 10.1016/j.apcata.2022.118658.
- [9] M. D. Porosoff, B. Yan, y J. G. Chen, «Catalytic reduction of CO₂ by H₂ for synthesis of CO, methanol and hydrocarbons: challenges and opportunities», *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, pp. 62-73, 2016, doi: 10.1039/c5ee02657a.
- [10] P. Tian, Y. Wei, M. Ye, y Z. Liu, «Methanol to olefins (MTO): From fundamentals to commercialization», *ACS Catalysis*, vol. 5, pp. 1922-1938, 2015, doi: 10.1021/acscatal.5b00007.
- [11] R. Ye *et al.*, «CO₂ hydrogenation to high-value products via heterogeneous catalysis», *Nature Communications*, vol. 10, p. 5698, 2019, doi: 10.1038/s41467-019-13638-9.
- [12] X. Wang, J. Zhang, J. Chen, Q. Ma, S. Fan, y T. sheng Zhao, «Effect of preparation methods on the structure and catalytic performance of Fe-Zn/K catalysts for CO₂ hydrogenation to light olefins», *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 26, n.º 4, pp. 761-767, 2018, doi: 10.1016/j.cjche.2017.10.013.

- [13] X. Liu *et al.*, «Selective transformation of carbon dioxide into lower olefins with a bifunctional catalyst composed of ZnGa₂O₄ and SAPO-34», *Chemical Communications*, vol. 54, pp. 140-143, 2017, doi: 10.1039/c7cc08642c.
- [14] J. Gao, C. Jia, y B. Liu, «Direct and Selective Hydrogenation of CO₂ to Ethylene and Propene by Bifunctional Catalysts», *Catalysis Science and Technology*, vol. 7, pp. 5602-5607, 2017, doi: 10.1039/c7cy01549f.
- [15] S. Dang *et al.*, «Selective Transformation of CO₂ and H₂ into Lower Olefins over In₂O₃-ZnZrO_x/SAPO-34 Bifunctional Catalysts», *ChemSusChem*, vol. 12, n.º 15, pp. 3582-3591, 2019, doi: 10.1002/cssc.201900958.
- [16] S. Wang *et al.*, «Enhancement of light olefin production in CO₂ hydrogenation over In₂O₃-based oxide and SAPO-34 composite», *Journal of Catalysis*, vol. 391, pp. 459-470, 2020, doi: 10.1016/j.jcat.2020.09.010.
- [17] J. Wang *et al.*, «CO₂ Hydrogenation to Methanol over In₂O₃-Based Catalysts: From Mechanism to Catalyst Development», *ACS Catalysis*, vol. 11, n.º 3, pp. 1406-1423, 2021, doi: 10.1021/acscatal.0c03665.
- [18] H. H. Kung, «Deactivation of methanol synthesis catalysts - a review», *Catalysis Today*, vol. 11, n.º 4, pp. 443-453, 1992, doi: 10.1016/0920-5861(92)80037-N.
- [19] J. Wu, M. Saito, M. Takeuchi, y T. Watanabe, «The stability of Cu/ZnO-based catalysts in methanol synthesis from a CO₂-rich feed and from a CO-rich feed», *Applied*

Catalysis A: General, vol. 218, n.º 1-2, pp. 235-240, 2001, doi: 10.1016/S0926-860X(01)00650-0.

[20] K. Li y J. G. Chen, «CO₂ Hydrogenation to Methanol over ZrO₂-Containing Catalysts: Insights into ZrO₂ Induced Synergy», *ACS Catalysis*, vol. 9, n.º 9, pp. 7840-7861, 2019, doi: 10.1021/acscatal.9b01943.

[21] O. Martin *et al.*, «Indium Oxide as a Superior Catalyst for Methanol Synthesis by CO₂ hydrogenation», *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 55, pp. 6261-6265, 2016, doi: 10.1002/anie.201600943.

[22] T. Y. Chen *et al.*, «Unraveling Highly Tunable Selectivity in CO₂ Hydrogenation over Bimetallic In-Zr Oxide Catalysts», *ACS Catalysis*, vol. 9, pp. 8785-8797, 2019, doi: 10.1021/acscatal.9b01869.

[23] M. S. Frei *et al.*, «Mechanism and microkinetics of methanol synthesis via CO₂ hydrogenation on indium oxide», *Journal of Catalysis*, vol. 361, pp. 313-321, 2018, doi: 10.1016/j.jcat.2018.03.014.

[24] B. Shen *et al.*, «Resolving atomic SAPO-34/18 intergrowth architectures for methanol conversion by identifying light atoms and bonds», *Nature Communications*, vol. 12, n.º 1, pp. 1-9, 2021, doi: 10.1038/s41467-021-22438-z.

[25] F. H. Alshafei, Y. Park, S. I. Zones, y M. E. Davis, «Methanol-to-olefins catalysis on ERI-type molecular sieves: towards enhancing ethylene selectivity», *Journal of Catalysis*, vol. 404, pp. 620-633, 2021, doi: 10.1016/j.jcat.2021.10.025.

- [26] Z. Shi, M. Neurock, y A. Bhan, «Methanol-to-Olefins Catalysis on HSSZ-13 and HSAPO-34 and Its Relationship to Acid Strength», *ACS Catalysis*, vol. 11, n.º 3, pp. 1222-1232, 2021, doi: 10.1021/acscatal.0c04011.
- [27] Z. Shi y A. Bhan, «Tuning the ethylene-to-propylene ratio in methanol-to-olefins catalysis on window-cage type zeolites», *Journal of Catalysis*, vol. 395, pp. 266-272, 2021, doi: 10.1016/j.jcat.2021.01.015.
- [28] P. Gao *et al.*, «Direct Production of Lower Olefins from CO₂ Conversion via Bifunctional Catalysis», *ACS Catal.*, vol. 8, n.º 1, pp. 571-578, ene. 2018, doi: 10.1021/acscatal.7b02649.
- [29] P. Gao *et al.*, «Direct conversion of CO₂ into liquid fuels with high selectivity over a bifunctional catalyst», *Nature Chem*, vol. 9, n.º 10, pp. 1019-1024, oct. 2017, doi: 10.1038/nchem.2794.
- [30] G. Noh, S. I. Zones, y E. Iglesia, «Consequences of Acid Strength and Diffusional Constraints for Alkane Isomerization and β -Scission Turnover Rates and Selectivities on Bifunctional Metal-Acid Catalysts», *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, n.º 44, pp. 25475-25497, nov. 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b08460.
- [31] W. Hu, G. Noh, y E. Iglesia, «Consequences of metal-acid site proximity for alkane isomerization and β -scission mediated by bifunctional catalytic cascades», *Journal of Catalysis*, vol. 425, pp. 125-142, sep. 2023, doi: 10.1016/j.jcat.2023.06.001.

- [32] W. Knaeble y E. Iglesia, «Acid strength and metal-acid proximity effects on methylcyclohexane ring contraction turnover rates and selectivities», *Journal of Catalysis*, vol. 344, pp. 817-830, dic. 2016, doi: 10.1016/j.jcat.2016.08.007.
- [33] G. A. Olah, «Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy», *Angew Chem Int Ed*, vol. 44, n.º 18, pp. 2636-2639, abr. 2005, doi: 10.1002/anie.200462121.
- [34] G. A. Olah, «Towards Oil Independence Through Renewable Methanol Chemistry», *Angew Chem Int Ed*, vol. 52, n.º 1, pp. 104-107, ene. 2013, doi: 10.1002/anie.201204995.
- [35] Y. Yang, C. A. Mims, R. S. Disselkamp, C. H. F. Peden, y C. T. Campbell, «Simultaneous MS-IR Studies of Surface Formate Reactivity Under Methanol Synthesis Conditions on Cu/SiO₂», *Top Catal*, vol. 52, n.º 10, pp. 1440-1447, sep. 2009, doi: 10.1007/s11244-009-9320-3.
- [36] T. C. Lin, M. A. Nolen, C. A. Farberow, S. Kwon, y A. Bhan, «Mechanistic and kinetic relevance of hydrogen and water in CO₂ hydrogenation on Cu-based catalysts», *Journal of Catalysis*, vol. 443, p. 115936, mar. 2025, doi: 10.1016/j.jcat.2024.115936.
- [37] A. Beck, M. A. Newton, L. G. A. Van De Water, y J. A. Van Bokhoven, «The Enigma of Methanol Synthesis by Cu/ZnO/Al₂O₃-Based Catalysts», *Chem. Rev.*, vol. 124, n.º 8, pp. 4543-4678, abr. 2024, doi: 10.1021/acs.chemrev.3c00148.

- [38] M. B. Fichtl *et al.*, «Kinetics of deactivation on Cu/ZnO/Al₂O₃ methanol synthesis catalysts», *Applied Catalysis A: General*, vol. 502, pp. 262-270, ago. 2015, doi: 10.1016/j.apcata.2015.06.014.
- [39] T. Zou *et al.*, «Descriptors of InZrO_x vs ZnZrO_x Catalysts for CO₂ Hydrogenation to Methanol», *Advanced Energy Materials*, vol. 15, n.º 26, p. 2404967, jul. 2025, doi: 10.1002/aenm.202404967.
- [40] M. S. Frei *et al.*, «Mechanism and microkinetics of methanol synthesis via CO₂ hydrogenation on indium oxide», *Journal of Catalysis*, vol. 361, pp. 313-321, may 2018, doi: 10.1016/j.jcat.2018.03.014.
- [41] M. S. Frei *et al.*, «Role of Zirconia in Indium Oxide-Catalyzed CO₂ Hydrogenation to Methanol», *ACS Catal.*, vol. 10, n.º 2, pp. 1133-1145, ene. 2020, doi: 10.1021/acscatal.9b03305.
- [42] J. Ye, C. Liu, D. Mei, y Q. Ge, «Active Oxygen Vacancy Site for Methanol Synthesis from CO₂ Hydrogenation on In₂O₃ (110): A DFT Study», *ACS Catal.*, vol. 3, n.º 6, pp. 1296-1306, jun. 2013, doi: 10.1021/cs400132a.
- [43] J. Wang *et al.*, «CO₂ Hydrogenation to Methanol over In₂O₃-Based Catalysts: From Mechanism to Catalyst Development», *ACS Catal.*, vol. 11, n.º 3, pp. 1406-1423, feb. 2021, doi: 10.1021/acscatal.0c03665.

- [44] T. P. Araújo, S. Mitchell, y J. Pérez-Ramírez, «Design Principles of Catalytic Materials for CO₂ Hydrogenation to Methanol», *Advanced Materials*, vol. 36, n.º 48, p. 2409322, nov. 2024, doi: 10.1002/adma.202409322.
- [45] J. Ye, C. Liu, y Q. Ge, «DFT Study of CO₂ Adsorption and Hydrogenation on the In₂O₃ Surface», *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, n.º 14, pp. 7817-7825, abr. 2012, doi: 10.1021/jp3004773.
- [46] M. Dou, M. Zhang, Y. Chen, y Y. Yu, «Theoretical insights into the surface structure of In₂O₃(1 1 0) surface and its effect on methanol synthesis from CO₂ hydrogenation», *Computational and Theoretical Chemistry*, vol. 1126, pp. 7-15, feb. 2018, doi: 10.1016/j.comptc.2018.01.008.
- [47] A. Cao, Z. Wang, H. Li, y J. K. Nørskov, «Relations between Surface Oxygen Vacancies and Activity of Methanol Formation from CO₂ Hydrogenation over In₂O₃ Surfaces», *ACS Catal.*, vol. 11, n.º 3, pp. 1780-1786, feb. 2021, doi: 10.1021/acscatal.0c05046.
- [48] A. Tsoukalou *et al.*, «Surface Intermediates in In-Based ZrO₂-Supported Catalysts for Hydrogenation of CO₂ to Methanol», *J. Phys. Chem. C*, vol. 126, n.º 4, pp. 1793-1799, feb. 2022, doi: 10.1021/acs.jpcc.1c08814.
- [49] C. Yang *et al.*, «Strong Electronic Oxide–Support Interaction over In₂O₃/ZrO₂ for Highly Selective CO₂ Hydrogenation to Methanol», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 142, n.º 46, pp. 19523-19531, nov. 2020, doi: 10.1021/jacs.0c07195.

- [50] T. Vergara *et al.*, «Combined role of Ce promotion and TiO₂ support improves CO₂ hydrogenation to methanol on Cu catalysts: Interplay between structure and kinetics», *Journal of Catalysis*, vol. 426, pp. 200-213, oct. 2023, doi: 10.1016/j.jcat.2023.07.017.
- [51] A. Tsoukalou *et al.*, «Structural Evolution and Dynamics of an In₂O₃ Catalyst for CO₂ Hydrogenation to Methanol: An Operando XAS-XRD and In Situ TEM Study», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 141, n.º 34, pp. 13497-13505, ago. 2019, doi: 10.1021/jacs.9b04873.
- [52] O. Martin *et al.*, «Indium Oxide as a Superior Catalyst for Methanol Synthesis by CO₂ Hydrogenation», *Angew Chem Int Ed*, vol. 55, n.º 21, pp. 6261-6265, may 2016, doi: 10.1002/anie.201600943.
- [53] J. Wang *et al.*, «Variation in the In₂O₃ Crystal Phase Alters Catalytic Performance toward the Reverse Water Gas Shift Reaction», *ACS Catal.*, vol. 10, n.º 5, pp. 3264-3273, mar. 2020, doi: 10.1021/acscatal.9b04239.
- [54] K. Otsuka, T. Yasui, y A. Morikawa, «Production of CO from CO₂ by reduced indium oxide», *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, vol. 78, n.º 11, p. 3281, 1982, doi: 10.1039/f19827803281.
- [55] X. Wang y H. Zhang, «Kinetically relevant variation triggered by hydrogen pressure: A mechanistic case study of CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/ZnO», *Journal of Catalysis*, vol. 406, pp. 145-156, feb. 2022, doi: 10.1016/j.jcat.2021.12.034.

- [56] G. H. Graaf, E. J. Stamhuis, y A. A. C. M. Beenackers, «Kinetics of low-pressure methanol synthesis», *Chemical Engineering Science*, vol. 43, n.º 12, pp. 3185-3195, 1988, doi: 10.1016/0009-2509(88)85127-3.
- [57] T. C. Lin y A. Bhan, «Rates and reversibility of CO₂ hydrogenation on Cu-based catalysts», *Journal of Catalysis*, vol. 429, p. 115214, ene. 2024, doi: 10.1016/j.jcat.2023.115214.
- [58] H. Mansour y E. Iglesia, «Mechanistic Connections between CO₂ and CO Hydrogenation on Dispersed Ruthenium Nanoparticles», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 143, n.º 30, pp. 11582-11594, ago. 2021, doi: 10.1021/jacs.1c04298.
- [59] F. Villagra-Soza, S. Godoy, A. Karelovic, y R. Jiménez, «Scrutinizing the mechanism of CO₂ hydrogenation over Ni, CO and bimetallic NiCo surfaces: Isotopic measurements, operando-FTIR experiments and kinetics modelling», *Journal of Catalysis*, vol. 414, pp. 1-15, oct. 2022, doi: 10.1016/j.jcat.2022.08.018.
- [60] F. Villagra-Soza, T. Vergara, S. Godoy, A. Karelovic, y R. Jiménez, «Unraveling the mechanistic interplay between CO and CO₂ hydrogenation over Ni, Co, and NiCo catalysts», *Journal of Catalysis*, vol. 438, p. 115726, oct. 2024, doi: 10.1016/j.jcat.2024.115726.
- [61] M. Ojeda, R. Nabar, A. U. Nilekar, A. Ishikawa, M. Mavrikakis, y E. Iglesia, «CO activation pathways and the mechanism of Fischer–Tropsch synthesis», *Journal of Catalysis*, vol. 272, n.º 2, pp. 287-297, jun. 2010, doi: 10.1016/j.jcat.2010.04.012.

- [62] W. Hu, G. L. Tate, y E. Iglesia, «A Mechanism-Based Strategy for Controlling CH₄ and CO Selectivities in CO₂ –H₂ Reactions on Dispersed Ru, Co, and Ni Nanoparticles», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 147, n.º 22, pp. 19185-19199, jun. 2025, doi: 10.1021/jacs.5c04698.
- [63] E. Iglesia y D. Hibbitts, «The Fischer-Tropsch synthesis: A few enduring mechanistic conundrums revisited», *Journal of Catalysis*, vol. 405, pp. 614-625, ene. 2022, doi: 10.1016/j.jcat.2021.10.033.
- [64] B. T. Loveless, C. Buda, M. Neurock, y E. Iglesia, «CO Chemisorption and Dissociation at High Coverages during CO Hydrogenation on Ru Catalysts», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, n.º 16, pp. 6107-6121, abr. 2013, doi: 10.1021/ja311848e.
- [65] T. Pinheiro Araújo *et al.*, «Design of Flame-Made ZnZrO_x Catalysts for Sustainable Methanol Synthesis from CO₂», *Advanced Energy Materials*, vol. 13, n.º 14, p. 2204122, abr. 2023, doi: 10.1002/aenm.202204122.
- [66] M. J. L. Ginés, A. J. Marchi, y C. R. Apesteguía, «Kinetic study of the reverse water-gas shift reaction over CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts», *Applied Catalysis A: General*, vol. 154, n.º 1-2, pp. 155-171, jun. 1997, doi: 10.1016/S0926-860X(96)00369-9.
- [67] W. Hu, G. L. Tate, y E. Iglesia, «Mechanistic Descriptions and Kinetic Trends in CO₂ Hydrogenation on Ru, Co, and Ni Nanoparticles», *ACS Catal.*, vol. 15, n.º 22, pp. 19503-19516, nov. 2025, doi: 10.1021/acscatal.5c04970.

- [68] R. S. Weber, «Effect of Local Structure on the UV-Visible Absorption Edges of Molybdenum Oxide Clusters and Supported Molybdenum Oxides», *Journal of Catalysis*, vol. 151, n.º 2, pp. 470-474, feb. 1995, doi: 10.1006/jcat.1995.1052.
- [69] H. Liu, «Structure and support effects on the selective oxidation of dimethyl ether to formaldehyde catalyzed by MoOx domains», *Journal of Catalysis*, abr. 2003, doi: 10.1016/S0021-9517(03)00025-3.
- [70] K. Chen, S. Xie, A. T. Bell, y E. Iglesia, «Structure and Properties of Oxidative Dehydrogenation Catalysts Based on MoO₃/Al₂O₃», *Journal of Catalysis*, vol. 198, n.º 2, pp. 232-242, mar. 2001, doi: 10.1006/jcat.2000.3125.
- [71] W. T. Broomhead, W. Tian, J. E. Herrera, y Y.-H. C. Chin, «Kinetic Coupling of Redox and Acid Chemistry in Methanol Partial Oxidation on Vanadium Oxide Catalysts», *ACS Catal.*, vol. 12, n.º 19, pp. 11801-11820, oct. 2022, doi: 10.1021/acscatal.2c01852.
- [72] Z. Deng *et al.*, «Global carbon emissions and decarbonization in 2024», *Nat Rev Earth Environ*, vol. 6, n.º 4, pp. 231-233, abr. 2025, doi: 10.1038/s43017-025-00658-x.
- [73] W. Wang, S. Wang, X. Ma, y J. Gong, «Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, n.º 7, p. 3703, 2011, doi: 10.1039/c1cs15008a.
- [74] P. Tian, Y. Wei, M. Ye, y Z. Liu, «Methanol to Olefins (MTO): From Fundamentals to Commercialization», *ACS Catal.*, vol. 5, n.º 3, pp. 1922-1938, mar. 2015, doi: 10.1021/acscatal.5b00007.

- [75] M. S. Frei *et al.*, «Nanostructure of nickel-promoted indium oxide catalysts drives selectivity in CO₂ hydrogenation», *Nat Commun*, vol. 12, n.º 1, p. 1960, mar. 2021, doi: 10.1038/s41467-021-22224-x.
- [76] M. S. Frei *et al.*, «Atomic-scale engineering of indium oxide promotion by palladium for methanol production via CO₂ hydrogenation», *Nat Commun*, vol. 10, n.º 1, p. 3377, jul. 2019, doi: 10.1038/s41467-019-11349-9.
- [77] A. García-Trenco, A. Regoutz, E. R. White, D. J. Payne, M. S. P. Shaffer, y C. K. Williams, «PdIn intermetallic nanoparticles for the Hydrogenation of CO₂ to Methanol», *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 220, pp. 9-18, ene. 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.07.069.
- [78] L. Liu, Y. Gao, H. Zhang, N. Kosinov, y E. J. M. Hensen, «Ni and ZrO₂ promotion of In₂O₃ for CO₂ hydrogenation to methanol», *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, vol. 356, p. 124210, nov. 2024, doi: 10.1016/j.apcatb.2024.124210.
- [79] L. Li *et al.*, «Operando spectroscopic studies on redox mechanism for CO₂ hydrogenation to CO on In₂O₃ catalysts», *Journal of Catalysis*, vol. 439, p. 115762, nov. 2024, doi: 10.1016/j.jcat.2024.115762.
- [80] K. Chen, A. T. Bell, y E. Iglesia, «The Relationship between the Electronic and Redox Properties of Dispersed Metal Oxides and Their Turnover Rates in Oxidative Dehydrogenation Reactions», *Journal of Catalysis*, vol. 209, n.º 1, pp. 35-42, jul. 2002, doi: 10.1006/jcat.2002.3620.

- [81] H. Mansour y E. Iglesia, «Theoretical and Experimental Assessments of Elementary Steps and Bound Intermediates in Catalytic H₂ –O₂ Reactions on Dispersed Pt Nanoparticles», *J. Phys. Chem. C*, vol. 127, n.º 9, pp. 4553-4569, mar. 2023, doi: 10.1021/acs.jpcc.2c08826.
- [82] S. L. Leung, D. Hibbitts, M. García-Diéguez, y E. Iglesia, «Binding and Exchange Reactions of Hydrogen Isotopes on Surfaces of Dispersed Pt Nanoparticles», *J. Phys. Chem. C*, vol. 126, n.º 8, pp. 3923-3938, mar. 2022, doi: 10.1021/acs.jpcc.1c09131.
- [83] I. E. Wachs, «Raman and IR studies of surface metal oxide species on oxide supports: Supported metal oxide catalysts», *Catalysis Today*, vol. 27, n.º 3-4, pp. 437-455, feb. 1996, doi: 10.1016/0920-5861(95)00203-0.
- [84] L. J. Burcham, L. E. Briand, y I. E. Wachs, «Quantification of Active Sites for the Determination of Methanol Oxidation Turn-over Frequencies Using Methanol Chemisorption and in Situ Infrared Techniques. 1. Supported Metal Oxide Catalysts», *Langmuir*, vol. 17, n.º 20, pp. 6164-6174, oct. 2001, doi: 10.1021/la010009u.
- [85] P. Park, «In₂O₃/Al₂O₃ Catalysts for NO_x Reduction in Lean Condition», *Journal of Catalysis*, vol. 210, n.º 1, pp. 97-105, ago. 2002, doi: 10.1006/jcat.2002.3667.
- [86] S. Erkfeldt, M. Petersson, y A. Palmqvist, «Alumina-supported In₂O₃, Ga₂O₃ and B₂O₃ catalysts for lean NO_x reduction with dimethyl ether», *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 117-118, pp. 369-383, may 2012, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.01.031.

- [87] X. Zhang *et al.*, «Support Effect and Surface Reconstruction in $\text{In}_2\text{O}_3 / m\text{-ZrO}_2$ Catalyzed CO_2 Hydrogenation», *ACS Catal.*, vol. 12, n.º 7, pp. 3868-3880, abr. 2022, doi: 10.1021/acscatal.2c00207.
- [88] I. E. Wachs, «Number of surface sites and turnover frequencies for oxide catalysts», *Journal of Catalysis*, vol. 405, pp. 462-472, ene. 2022, doi: 10.1016/j.jcat.2021.12.032.
- [89] D. G. Barton, S. L. Soled, G. D. Meitzner, G. A. Fuentes, y E. Iglesia, «Structural and Catalytic Characterization of Solid Acids Based on Zirconia Modified by Tungsten Oxide», *Journal of Catalysis*, vol. 181, n.º 1, pp. 57-72, ene. 1999, doi: 10.1006/jcat.1998.2269.
- [90] Y.-C. Xie y Y.-Q. Tang, «Spontaneous Monolayer Dispersion of Oxides and Salts onto Surfaces of Supports: Applications to Heterogeneous Catalysis», en *Advances in Catalysis*, vol. 37, Elsevier, 1990, pp. 1-43. doi: 10.1016/S0360-0564(08)60362-4.
- [91] J. Klein, L. Kampermann, B. Mockenhaupt, M. Behrens, J. Strunk, y G. Bacher, «Limitations of the Tauc Plot Method», *Adv Funct Materials*, vol. 33, n.º 47, p. 2304523, nov. 2023, doi: 10.1002/adfm.202304523.
- [92] M. Martinezhuerta, X. Gao, H. Tian, I. Wachs, J. Fierro, y M. Banares, «Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over alumina-supported vanadium oxide catalysts: Relationship between molecular structures and chemical reactivity», *Catalysis Today*, vol. 118, n.º 3-4, pp. 279-287, dic. 2006, doi: 10.1016/j.cattod.2006.07.034.

- [93] S. Kwon, T. C. Lin, y E. Iglesia, «Elementary steps and site requirements in formic acid dehydration reactions on anatase and rutile TiO₂ surfaces», *Journal of Catalysis*, vol. 383, pp. 60-76, mar. 2020, doi: 10.1016/j.jcat.2019.12.043.
- [94] H. Tian, E. I. Ross, y I. E. Wachs, «Quantitative Determination of the Speciation of Surface Vanadium Oxides and Their Catalytic Activity», *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, n.º 19, pp. 9593-9600, may 2006, doi: 10.1021/jp055767y.
- [95] I. E. Wachs y M. A. Bañares, Eds., *Springer Handbook of Advanced Catalyst Characterization*. en Springer Handbooks. Cham: Springer International Publishing, 2023. doi: 10.1007/978-3-031-07125-6.
- [96] D. G. Barton, M. Shtein, R. D. Wilson, S. L. Soled, y E. Iglesia, «Structure and Electronic Properties of Solid Acids Based on Tungsten Oxide Nanostructures», *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, n.º 4, pp. 630-640, ene. 1999, doi: 10.1021/jp983555d.
- [97] T. Suzuki, H. Watanabe, T. Ueno, Y. Oaki, y H. Imai, «Significant Increase in Band Gap and Emission Efficiency of In₂ O₃ Quantum Dots by Size-Tuning around 1 nm in Supermicroporous Silicas», *Langmuir*, vol. 33, n.º 12, pp. 3014-3017, mar. 2017, doi: 10.1021/acs.langmuir.6b04181.
- [98] R. Jin *et al.*, «Revealing H₂ dissociation for selective CO₂ hydrogenation on group IIIA metal oxides via an adequate sampling algorithm», *Journal of Catalysis*, vol. 451, p. 116345, nov. 2025, doi: 10.1016/j.jcat.2025.116345.

- [99] Y. Ma, S. Zhang, C.-R. Chang, Z.-Q. Huang, J. C. Ho, y Y. Qu, «Semi-solid and solid frustrated Lewis pair catalysts», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47, n.º 15, pp. 5541-5553, 2018, doi: 10.1039/C7CS00691H.
- [100] C. Tang *et al.*, «Insights into the Selectivity Determinant and Rate-Determining Step of CO₂ Hydrogenation to Methanol», *J. Phys. Chem. C*, vol. 126, n.º 25, pp. 10399-10407, jun. 2022, doi: 10.1021/acs.jpcc.2c02995.
- [101] E. L. Fornero, A. L. Bonivardi, y M. A. Baltanás, «Isotopic study of the rates of hydrogen provision vs. methanol synthesis from CO₂ over Cu–Ga–Zr catalysts», *Journal of Catalysis*, vol. 330, pp. 302-310, oct. 2015, doi: 10.1016/j.jcat.2015.07.025.
- [102] D. Martin y D. Duprez, «Mobility of Surface Species on Oxides. 2. Isotopic Exchange of D₂ with H of SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, MgO, and CeO₂: Activation by Rhodium and Effect of Chlorine», *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, n.º 22, pp. 4428-4436, may 1997, doi: 10.1021/jp970050z.
- [103] P. Fornasiero, J. Kašpar, y M. Graziani, «On the rate determining step in the reduction of CeO₂–ZrO₂ mixed oxides», *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 22, n.º 1, pp. L11-L14, ago. 1999, doi: 10.1016/S0926-3373(99)00038-7.
- [104] H. Kolmeijer, A. Nabera, A. J. Martín, G. Guillén-Gosálbez, y J. Pérez-Ramírez, «A feasible methanol economy for a green future», *Green Chem.*, vol. 28, n.º 1, pp. 174-185, 2026, doi: 10.1039/D5GC04615G.

- [105] O. Singh, H. S. Khairun, H. Joshi, B. Sarkar, y N. K. Gupta, «Advancing light olefin production: Exploring pathways, catalyst development, and future prospects», *Fuel*, vol. 379, p. 132992, ene. 2025, doi: 10.1016/j.fuel.2024.132992.
- [106] H. M. Torres Galvis y K. P. De Jong, «Catalysts for Production of Lower Olefins from Synthesis Gas: A Review», *ACS Catal.*, vol. 3, n.º 9, pp. 2130-2149, sep. 2013, doi: 10.1021/cs4003436.
- [107] K. Cheng, B. Gu, X. Liu, J. Kang, Q. Zhang, y Y. Wang, «Direct and Highly Selective Conversion of Synthesis Gas into Lower Olefins: Design of a Bifunctional Catalyst Combining Methanol Synthesis and Carbon–Carbon Coupling», *Angew Chem Int Ed*, vol. 55, n.º 15, pp. 4725-4728, abr. 2016, doi: 10.1002/anie.201601208.
- [108] S. Dang *et al.*, «Role of zirconium in direct CO₂ hydrogenation to lower olefins on oxide/zeolite bifunctional catalysts», *Journal of Catalysis*, vol. 364, pp. 382-393, ago. 2018, doi: 10.1016/j.jcat.2018.06.010.
- [109] S. Dang *et al.*, «Selective Transformation of CO₂ and H₂ into Lower Olefins over In₂O₃-ZnZrO_x/SAPO-34 Bifunctional Catalysts», *ChemSusChem*, vol. 12, n.º 15, pp. 3582-3591, ago. 2019, doi: 10.1002/cssc.201900958.
- [110] K. Cheng *et al.*, «Bifunctional Catalysts for One-Step Conversion of Syngas into Aromatics with Excellent Selectivity and Stability», *Chem*, vol. 3, n.º 2, pp. 334-347, ago. 2017, doi: 10.1016/j.chempr.2017.05.007.

- [111] J. F. Haw, W. Song, D. M. Marcus, y J. B. Nicholas, «The Mechanism of Methanol to Hydrocarbon Catalysis», *Acc. Chem. Res.*, vol. 36, n.º 5, pp. 317-326, may 2003, doi: 10.1021/ar020006o.
- [112] S. S. Arora, D. L. S. Nieskens, A. Malek, y A. Bhan, «Lifetime improvement in methanol-to-olefins catalysis over chabazite materials by high-pressure H₂ co-feeds», *Nat Catal*, vol. 1, n.º 9, pp. 666-672, ago. 2018, doi: 10.1038/s41929-018-0125-2.
- [113] A. Portillo, O. Parra, A. T. Aguayo, J. Ereña, J. Bilbao, y A. Ateka, «Setting up In₂O₃-ZrO₂/SAPO-34 Catalyst for Improving Olefin Production via Hydrogenation of CO₂/CO Mixtures», *Catalysts*, vol. 13, n.º 7, p. 1101, jul. 2023, doi: 10.3390/catal13071101.
- [114] P. Cnudde, R. Demuynck, S. Vandenbrande, M. Waroquier, G. Sastre, y V. V. Speybroeck, «Light Olefin Diffusion during the MTO Process on H-SAPO-34: A Complex Interplay of Molecular Factors», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 142, n.º 13, pp. 6007-6017, abr. 2020, doi: 10.1021/jacs.9b10249.
- [115] J. R. Di Iorio *et al.*, «The Dynamic Nature of Brønsted Acid Sites in Cu–Zeolites During NO_x Selective Catalytic Reduction: Quantification by Gas-Phase Ammonia Titration», *Top Catal*, vol. 58, n.º 7-9, pp. 424-434, may 2015, doi: 10.1007/s11244-015-0387-8.
- [116] K. Yoon, «Benzene hydrogenation over iron II. Reaction model over unsupported and supported catalysts», *Journal of Catalysis*, vol. 82, n.º 2, pp. 457-468, ago. 1983, doi: 10.1016/0021-9517(83)90211-7.

- [117] D. Gómez, C. Candia, R. Jiménez, y A. Karelavic, «Isotopic transient kinetic analysis of CO₂ hydrogenation to methanol on Cu/SiO₂ promoted by Ga and Zn», *Journal of Catalysis*, vol. 406, pp. 96-106, feb. 2022, doi: 10.1016/j.jcat.2021.12.030.
- [118] J. Yoshihara, S. C. Parker, A. Schafer, y C. T. Campbell, «Methanol synthesis and reverse water-gas shift kinetics over clean polycrystalline copper», *Catal Lett*, vol. 31, n.º 4, pp. 313-324, 1995, doi: 10.1007/BF00808595.
- [119] S. S. Arora, Z. Shi, y A. Bhan, «Mechanistic Basis for Effects of High-Pressure H₂ Cofeeds on Methanol-to-Hydrocarbons Catalysis over Zeolites», *ACS Catal.*, vol. 9, n.º 7, pp. 6407-6414, jul. 2019, doi: 10.1021/acscatal.9b00969.
- [120] R. Gounder y E. Iglesia, «Catalytic hydrogenation of alkenes on acidic zeolites: Mechanistic connections to monomolecular alkane dehydrogenation reactions», *Journal of Catalysis*, vol. 277, n.º 1, pp. 36-45, ene. 2011, doi: 10.1016/j.jcat.2010.10.013.
- [121] J. Gao, C. Jia, y B. Liu, «Direct and selective hydrogenation of CO₂ to ethylene and propene by bifunctional catalysts», *Catal. Sci. Technol.*, vol. 7, n.º 23, pp. 5602-5607, 2017, doi: 10.1039/C7CY01549F.
- [122] G. Li *et al.*, «Role of SAPO-18 Acidity in Direct Syngas Conversion to Light Olefins», *ACS Catal.*, vol. 10, n.º 21, pp. 12370-12375, nov. 2020, doi: 10.1021/acscatal.0c03257.

- [123] J. Xiao y J. Wei, «Diffusion mechanism of hydrocarbons in zeolites—I. Theory», *Chemical Engineering Science*, vol. 47, n.º 5, pp. 1123-1141, abr. 1992, doi: 10.1016/0009-2509(92)80236-6.
- [124] Y. Pramudya *et al.*, «High-throughput screening of metal–organic frameworks for kinetic separation of propane and propene», *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 22, n.º 40, pp. 23073-23082, 2020, doi: 10.1039/D0CP03790G.
- [125] G. Noh y M. L. Sarazen, «Transport in heterogeneous catalysis – Beyond reactant diffusion limitations», *Journal of Catalysis*, vol. 404, pp. 679-686, dic. 2021, doi: 10.1016/j.jcat.2021.09.028.
- [126] A. Hwang, T. T. Le, Z. Shi, H. Dai, J. D. Rimer, y A. Bhan, «Effects of diffusional constraints on lifetime and selectivity in methanol-to-olefins catalysis on HSAPO-34», *Journal of Catalysis*, vol. 369, pp. 122-132, ene. 2019, doi: 10.1016/j.jcat.2018.10.031.

Apéndices

Apéndice capítulo 2

A.2.1 Caracterización de materiales

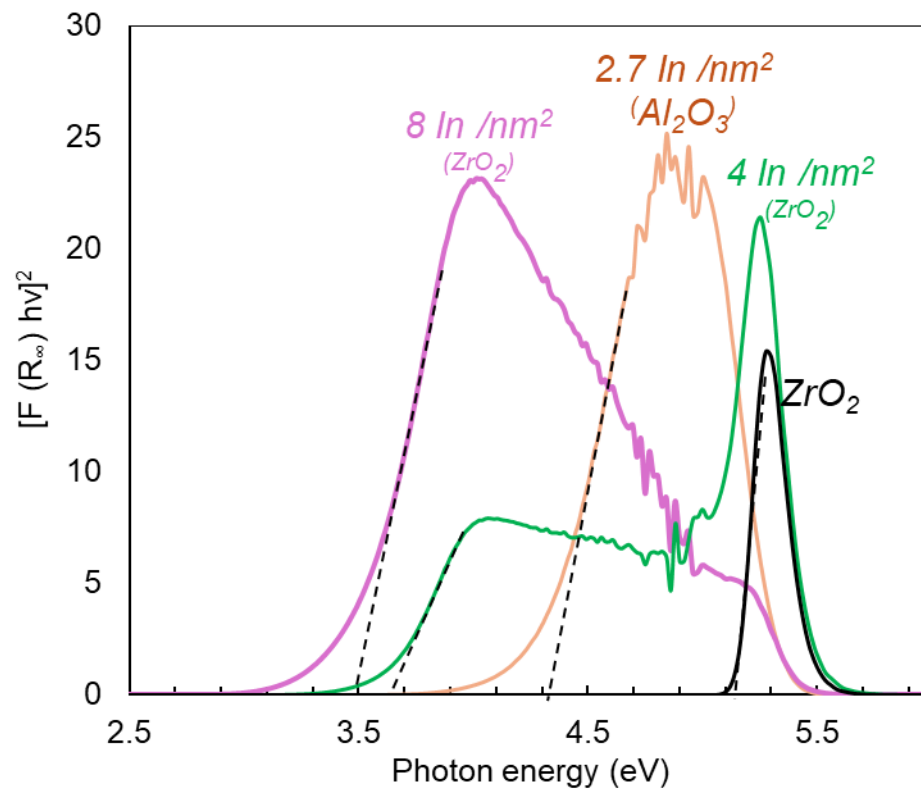


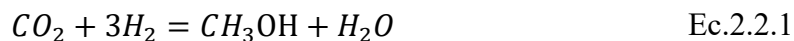
Figura A.2. 1 Energías de absorción de bordes medidas por UV-visible para los catalizadores de 8 In/nm^2 , 4 In/nm^2 soportados en ZrO_2 , ZrO_2 y 2.7 In/nm^2 soportado en Al_2O_3 .

Tabla A.2.1. 1 : Areas superficiales y densidades superficiales para los catalizadores de In_2O_3 soportados en ZrO_2 y Al_2O_3

Soporte	Contenido de In_2O_3 (wt. %)	Área superficial (m^2/g)	Densidad superficial (In/nm^2)
ZrO_2	5	49	4.4
ZrO_2	10	54	8.1
Al_2O_3	9.5	155	2.7

A.2.2 Aproximación al equilibrio

Considerando que la actividad catalítica medida avanza mediante las reacciones de hidrogenación de CO_2 a la formación de metanol y CO a través de la RWGS, representadas por las ecuaciones 2.2.1



La aproximación al equilibrio (η) de cada una de las reacciones se puede definir por las ecuaciones Ec.2.2.3 y Ec.2.2.4

$$\eta_{CH_4} = \frac{1}{K_{eq}} \left(\frac{P_{CH_3OH} \cdot P_{H_2O}}{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}^3} \right) \quad \text{Ec.2.2.3}$$

$$\eta_{CO} = \frac{1}{K_{eq}} \left(\frac{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}} \right) \quad \text{Ec.2.2.4}$$

Para obtener las concentraciones o presiones parciales de cada uno de los compuestos involucrados se procede a trabajar con la tabla estequiométrica Tabla A.2.2.1

Tabla A.2.2. 1 Tabla estequiométrica para cada uno de los elementos involucrados durante la reacción de hidrogenación de CO₂

Gas	Flujo entrada	Avance con respecto al producto	Flujo de salida
CO ₂	F _{CO₂,0}	-ξ ₁ - ξ ₂	F _{CO₂,0} - ξ ₁ - ξ ₂
H ₂	F _{H₂,0}	-3ξ ₁ - ξ ₂	F _{H₂,0} - 3ξ ₁ - ξ ₂
CH ₃ OH	0	ξ ₁	ξ ₁
CO	0	ξ ₂	ξ ₂
H ₂ O	0	ξ ₁ + ξ ₂	ξ ₁ + ξ ₂
Inertes	F _{I,0}	0	F _{I,0}

Con

F_i el flujo molar del compuesto i

ξ_i avance de la reacción del compuesto i

Considerando las presiones parciales en bar se tiene:

$$\eta_{CH_3OH} = \frac{1}{K_{eq,1} P^2} \left(\frac{y_{CH_3OH} \cdot y_{H_2O}}{y_{CO_2} \cdot y_{H_2}^3} \right) \quad \text{Ec.2.2.5}$$

$$\eta_{CO} = \frac{1}{K_{eq,2}} \left(\frac{y_{CO} \cdot y_{H_2O}}{y_{CO_2} \cdot y_{H_2}} \right) \quad \text{Ec.2.2.6}$$

Se tienen las constantes de equilibrio a 533 y 553 K, para ambas reacciones en la tabla A.2.2.2

Tabla A.2.2.2: Constantes de equilibrio para la reacción de formación de $CO_{(g)}$ y CH_4 a las condiciones de temperatura estudiadas.

Tabla A.2.2. 2 Constante de equilibrio para las reacciones de hidrogenación de CO_2 a CH_3OH y para la reacción RWGS a 553 y 533 K

Constante de equilibrio	553 K	533 K
K_{eq,CH_3OH}	1.087×10^{-5}	1.754×10^{-5}
$K_{eq,rWGS}$	0.0181	0.0131

De esta manera para las condiciones de reacción en un variado rango de presiones parciales se muestra en la Figura A.2.2.1

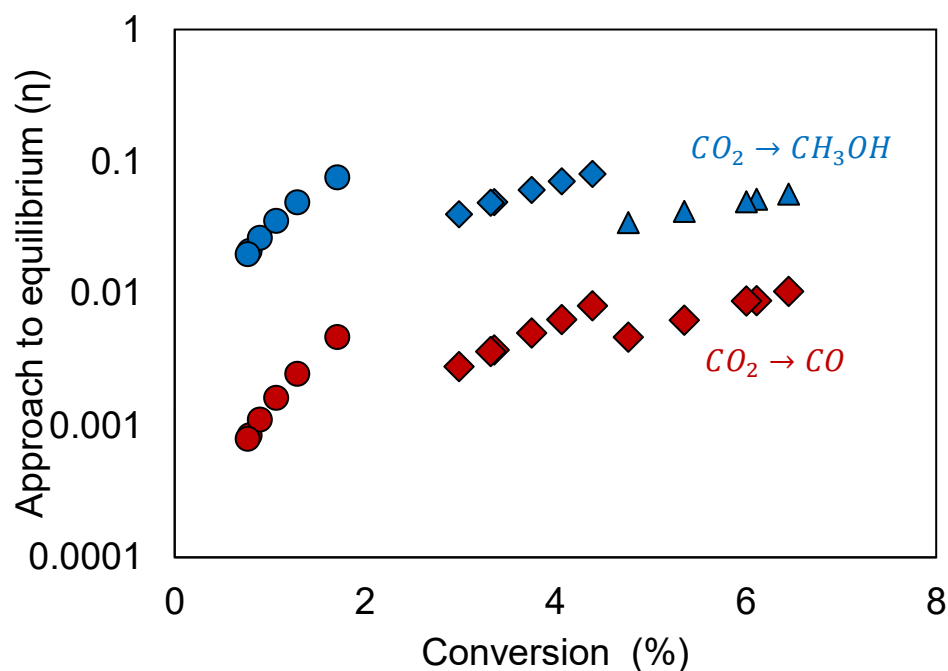


Figura A.2.2. 1 Aproximación al equilibrio en función de las conversiones para la síntesis de CH_3OH y CO a partir de CO_2 a (●) 500 kPa H_2 y 670 kPa CO_2 , (◆) 820 kPa H_2 y 300 kPa CO_2 , (▲) 1330 kPa H_2 y 350 kPa CO_2 y 553 K sobre catalizador $8In/nm^2$ (ZrO_2).

Adicionalmente, se puede seguir el procedimiento propuesto por Lin y Bhan (2023) [57], el cual permite descartar rutas de reacción consecutivas a través de la evaluación termodinámica de la reacción. En este caso se debe cumplir para una reacción consecutiva las restricciones termodinámicas de cada una de las reacciones y etapas que la componen. De esta manera considerando el esquema de reacción para la síntesis de metanol de la Figura A.2.2.2 se debe cumplir para la reacción global que

$$Z_{eff,CO_2 \rightarrow CH_3OH} \leq 1 \quad \text{Ec. A.2.2.1}$$

Considerando el esquema de una reacción consecutiva, también es necesario que se cumpla la relación de reversibilidad global como

$$Z_{eff,CO_2 \rightarrow CH_3OH} = Z_{eff,CO_2 \rightarrow CO} Z_{eff,CO \rightarrow CH_3OH} \quad \text{Ec. A.2.2.2}$$

Cada uno de los valores de Z_{eff} para ser termodinámicamente factible deben ser menores a 1. De esta manera, si se asume que los números estequiométricos son la unidad, se puede considerar que las reversibilidades efectivas de cada una de las reacciones corresponden a las aproximaciones al equilibrio. De esta manera considerando los valores de las aproximaciones al equilibrio de la Figura A.2.2.1 se descarta que la ruta proceda a través de CO a metanol, ya que la relación no permite tener un $Z_{eff,CO \rightarrow CH_3OH}$ termodinámicamente factible, siendo un valor mayor a 1.

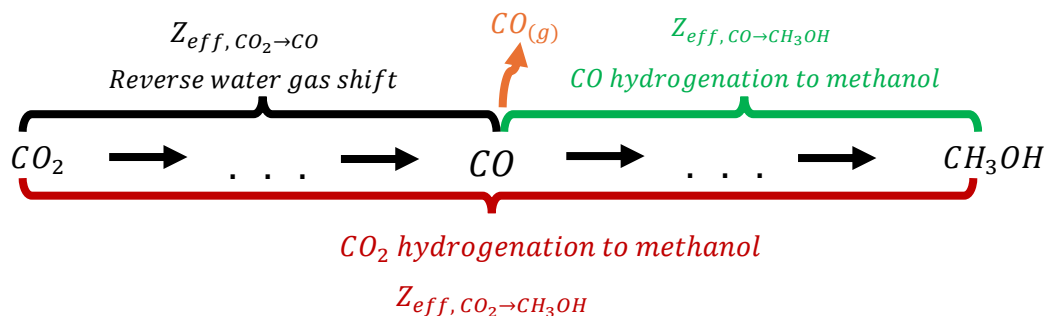


Figura A.2.2. 2 Esquema de una reacción consecutiva para la formación de CH_3OH a partir de CO_2 considerando una ruta de formación de CO intermedia

A.2.3 Co alimentación de CO

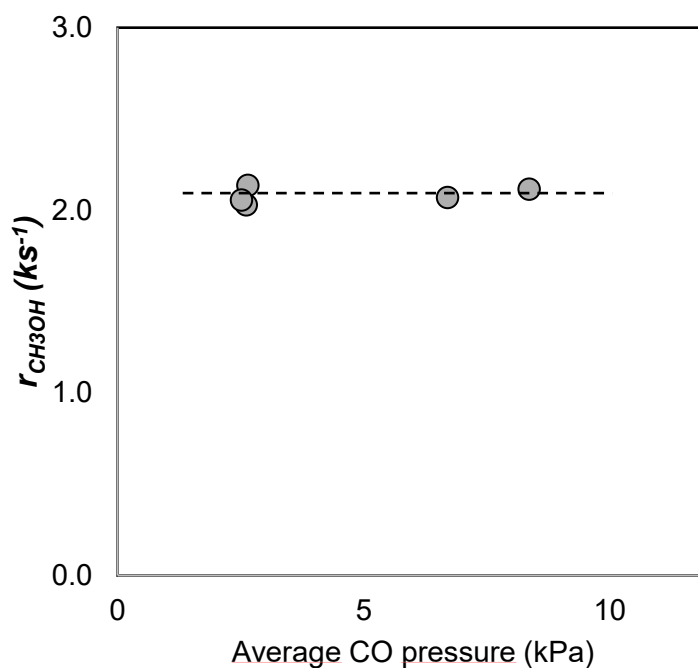


Figura A.2.3. 1 Efecto de la presión media de CO en la velocidad de formación de CO. Se varió la presión media co-alimentando CO en la alimentación

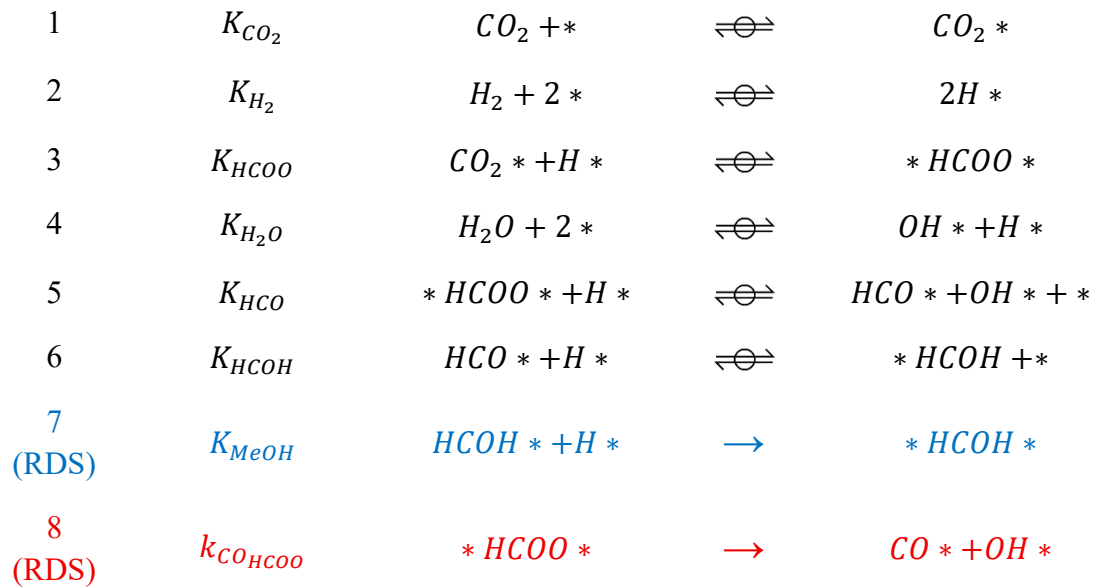
Tabla A.2.3. 1 Efecto de la co-alimentación de CO en la tasa de formación de CH₃OH por mol de In.

CO pressure feed (kPa)	Average CO pressure (kPa)	r_{CH_3OH} (ks^{-1})
0	2.64	2.14
4	6.70	2.07
0	2.61	2.03
6	8.36	2.12
0	2.52	2.06

A.2.4 Derivación de mecanismo de reacción

Derivación del mecanismo de reacción basado en las etapas elementales propuestas

Esquema A.2.4.1 secuencia de etapas elementales para la síntesis de metanol y CO a partir de CO₂



Si consideramos la etapa 7 como la etapa determinante de velocidad para la formación de metanol:

$$r_{MeOH} = k_{MeOH} \theta_{HCOH} \theta_H \quad \text{Ec. A.2.4.1}$$

Considerando que las etapas 1-6 se encuentran cuasi equilibradas se tiene:

$$\theta_{HCOH} = \frac{K_{HCOH}\theta_{HCO}\theta_H}{\theta_*} \quad \text{Ec. A.2.4.2}$$

$$\theta_{HCO} = \frac{K_{HCO}\theta_{*HCOO}\theta_H}{\theta_{OH}\theta_*} \quad \text{Ec. A.2.4.3}$$

$$\theta_{HCOO} = K_{HCOO}\theta_{CO_2}\theta_H \quad \text{Ec. A.2.4.4}$$

$$\theta_{OH} = \frac{K_{H_2O}P_{H_2O}\theta_*^2}{\theta_H} \quad \text{Ec. A.2.4.5}$$

$$\theta_{CO_2} = K_{CO_2}P_{CO_2}\theta_* \quad \text{Ec. A.2.4.6}$$

$$\theta_{H_2} = (K_{H_2}P_{H_2})^{0.5}\theta_* \quad \text{Ec. A.2.4.7}$$

Sustituyendo la ecuación A.2.4.2 en la ecuación A.2.4.1

$$r_{MeOH} = k_{MeOH} \theta_{HCOH} \theta_H = k_{MeOH} \frac{K_{HCOH} \theta_{HCO} \theta_H^2}{\theta_*} \quad \text{Ec. A.2.4.8}$$

Sustituyendo la ecuación A.2.4.3 en la ecuación A.2.4.8

$$r_{MeOH} = k_{MeOH} \frac{K_{HCOH} K_{HCO} \theta_{*HCOO} \theta_H^3}{\theta_{OH} \theta_*^2} \quad \text{Ec. A.2.4.9}$$

Sustituyendo la ecuación A.2.4.4 en A.2.4.9

$$r_{MeOH} = k_{MeOH} \frac{K_{HCOH} K_{HCO} K_{HCOO} \theta_{CO2} \theta_H^4}{\theta_{OH} \theta_*^2} \quad \begin{array}{l} \text{Ec.} \\ \text{A.2.4.10} \end{array}$$

Sustituyendo la ecuación A.2.4.5 en la A.2.4.10

$$r_{MeOH} = k_{MeOH} \frac{K_{HCOH} K_{HCO} K_{HCOO} \theta_{CO2} \theta_H^5}{K_{H2O} P_{H2O} \theta_*^4} \quad \text{Ec. A.2.4.11}$$

Sustituyendo la ecuación A.2.4.6 y A.2.4.7 en la A.2.4.11

$$r_{MeOH} = k_{MeOH} \frac{K_{HCOH} K_{HCO} K_{HCOO} K_{CO2} P_{CO2} K_{H2}^{2.5} P_{H2}^{2.5}}{K_{H2O} P_{H2O}} \theta_*^2 \quad \text{Ec. A.2.4.12}$$

Si consideramos las especies carbonilo y formiato como MASI (intermediario más abundante en superficie)

$$L = * + CO * + 2[* HCOO *] \quad \text{Ec. A.2.4.13}$$

$$* HCOO * = \frac{K_{HCOO} K_{H_2}^{0.5} K_{CO_2} P_{CO_2} P_{H_2}^{0.5} [*]^2}{L} \quad \text{Ec. A.2.4.14}$$

$$\text{Ec. A.2.4.15}$$

$$L = * + K_{CO} P_{CO} [*] + 2 \frac{K_{HCOO} K_{H_2}^{0.5} K_{CO_2} P_{CO_2} P_{H_2}^{0.5} [*]^2}{L}$$

$$\left(\frac{L}{[*]}\right)^2 - (1 + K_{CO} P_{CO}) \frac{L}{[*]} - 2K_{HCOO} K_{H_2}^{0.5} K_{CO_2} P_{CO_2} P_{H_2}^{0.5} = 0 \quad \text{Ec. A.2.4.16}$$

Usando la ecuación cuadrática se tiene:

$$\frac{[*]}{L} = \theta_* = \frac{2}{(1 + K_{CO} P_{CO}) + \sqrt{(1 + K_{CO} P_{CO})^2 + 8K_{HCOO} K_{H_2}^{0.5} K_{CO_2} P_{CO_2} P_{H_2}^{0.5}}} \quad \text{Ec. A.2.4.17}$$

$$r_{MeOH} = \frac{2k_{MeOH}K_{HCOH}K_{HCO}K_{HCOO}K_{CO_2}P_{CO_2}K_{H_2}^{2.5}P_{H_2}^{2.5}}{K_{H_2O}P_{H_2O} \left[(1 + K_{CO}P_{CO}) + \sqrt{(1 + K_{CO}P_{CO})^2 + 8K_{HCOO}K_{H_2}^{0.5}K_{CO_2}P_{CO_2}P_{H_2}^{0.5}} \right]^2} \quad \text{Ec. A.2.4.18}$$

$$r_{MeOH} = \frac{\gamma P_{CO_2} P_{H_2}^{2.5}}{P_{H_2O} \left[1 + K_{CO} P_{CO} + \sqrt{(1 + K_{CO} P_{CO})^2 + \delta P_{CO_2} P_{H_2}^{0.5}} \right]^2} \quad \text{Ec. A.2.4.19}$$

Si no se considera la especie carbonilo, y el balance de sitios solo considera los sitios vacíos y los cubiertos por formiato se tiene:

$$r_{MeOH} = \frac{\alpha P_{CO_2} P_{H_2}^{2.5}}{P_{H_2O} \left[1 + \sqrt{1 + \gamma P_{CO_2} P_{H_2}^{0.5}} \right]^2} \quad \text{Ec. A.2.4.20}$$

Si en el caso de la formación de CO solo se considera la etapa 8 como etapa determinante de la velocidad, la cual considera su formación a partir de formiato bidentado se tendrá la ecuación A.2.4.21. Si se considera una especie carboxilato matemáticamente no existirían diferencias, pero estas especies no son observadas en IR.

$$r_{CO} = k_8 \theta_{HCOO} = k_8 K_{HCOO} (K_{CO_2} P_{CO_2} \theta_v) \left((K_{H_2} P_{H_2})^{0.5} \theta_* \right) \quad \text{Ec. A.2.4.21}$$

Reemplazando la ecuación A.2.4.4, 6 y A.2.4.7 en la A.2.4.21

$$r_{CO} = k_8 \theta_{HCOO} = k_8 K_{HCOO} K_{CO_2} P_{CO_2} (K_{H_2} P_{H_2})^{0.5} (\theta_*)^2 \quad \text{Ec. A.2.4.22}$$

Reemplazando A.2.4.17 en la A.2.4.22 se tiene:

$$r_{CO} = \frac{2k_8 K_{HCOO} K_{CO_2} P_{CO_2} (K_{H_2} P_{H_2})^{0.5}}{\left[1 + \sqrt{1 + \gamma P_{CO_2} P_{H_2}^{0.5}} \right]^2} \quad \text{Ec. A.2.4.23}$$

$$r_{CO} = \frac{\beta P_{CO_2} (P_{H_2})^{0.5}}{\left[1 + \sqrt{1 + \gamma P_{CO_2} P_{H_2}^{0.5}} \right]^2} \quad \text{Ec. A.2.4.24}$$

A.2.5 Gráficos adicionales

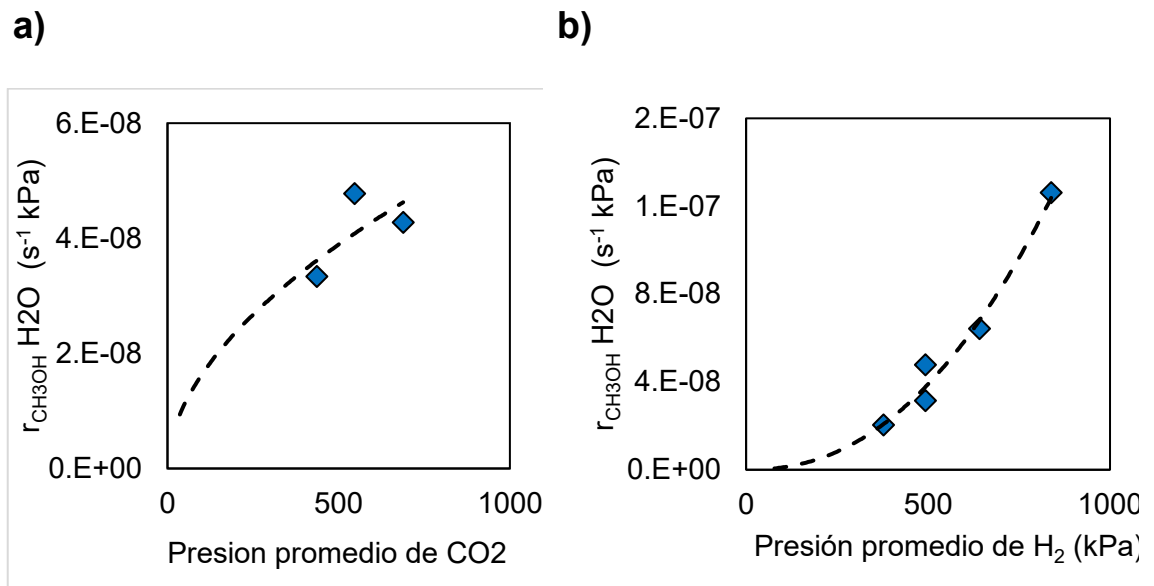


Figura A.2.5. 1 Efecto de las presiones parciales de a) CO_2 y b) H_2 en las tasas de formación de metanol (corregidas por la presión promedio de H_2O) medidas a 553 K y 500 kPa de H_2 para el efecto de CO_2 o a 550 kPa de CO_2 para el efecto de H_2 sobre el catalizador $2.7 \text{ In}/\text{nm}^2$ (Al_2O_3)

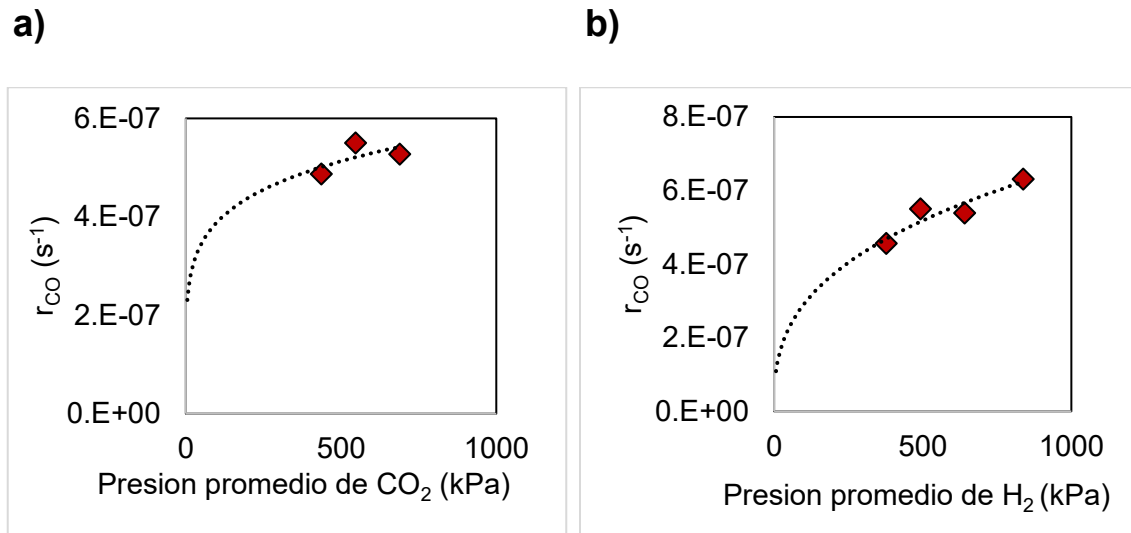


Figura A.2.5. 2 Efecto de las presiones parciales de a) CO_2 y b) H_2 en las tasas de formación de CO medidas a 553 K y 500 kPa de H_2 para el efecto de CO_2 o a 550 kPa de CO_2 para el efecto de H_2 sobre el catalizador $2.7 \text{ In}/\text{nm}^2$ (Al_2O_3)

A.2.6 Esquema experimental

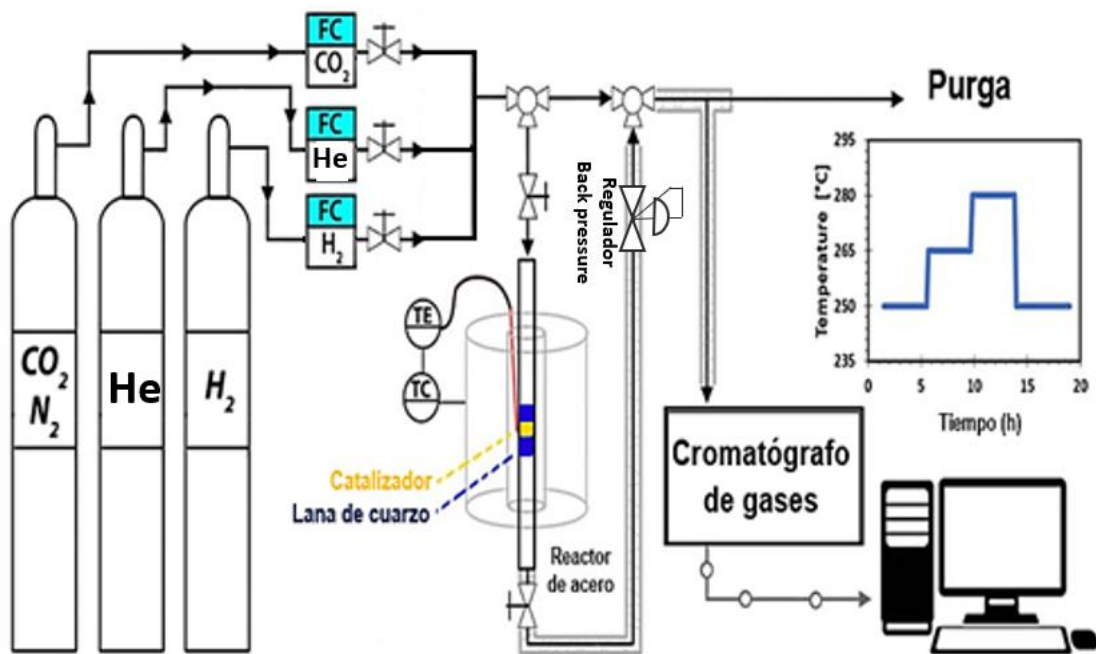


Figura A.2.6.1 Esquema del sistema experimental utilizado para medir las velocidades de reacción sobre los catalizadores basados en In

Apéndice capítulo 3

A.3.1 Caracterización de materiales

Mediciones de Difracción de rayos X

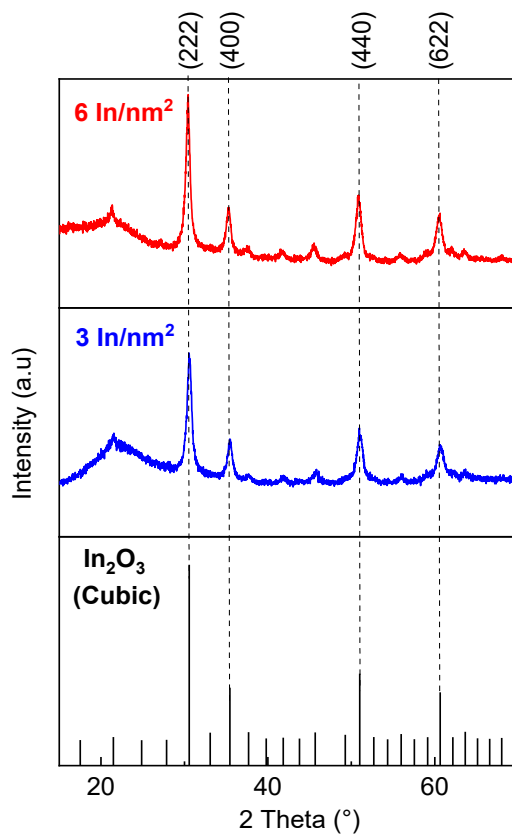


Figura A.3- 1 Patrones de difracción de rayos X (XRD) de los catalizadores de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ con diferentes densidades superficiales (3 y 6 In/nm^2)

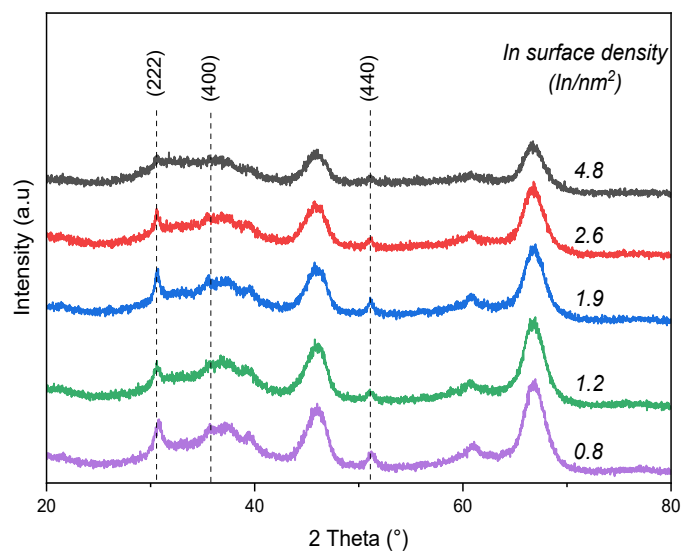


Figura A.3- 2 Patrones de difracción de rayos X (XRD) de los catalizadores de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ con diferentes densidades superficiales.

TPR- H_2

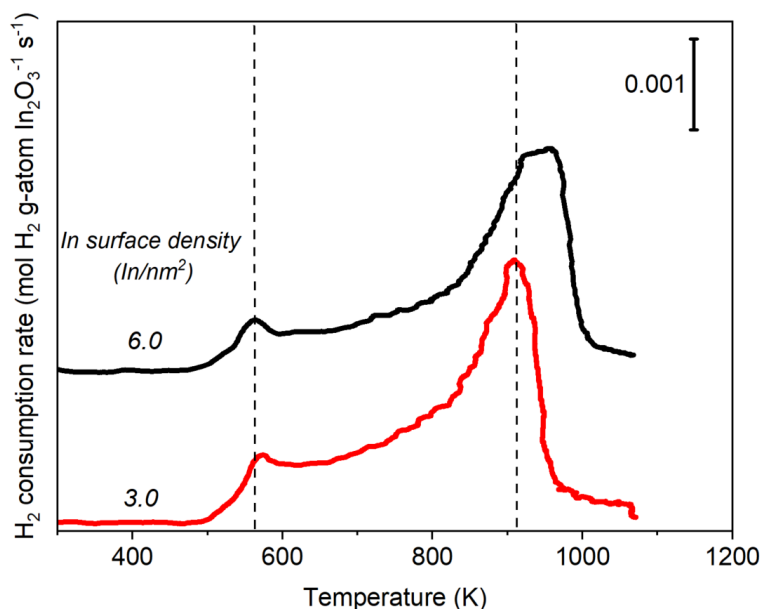


Figura A.3- 3 Perfiles de reducción a temperatura programada (TPR- H_2) sobre los catalizadores de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$.

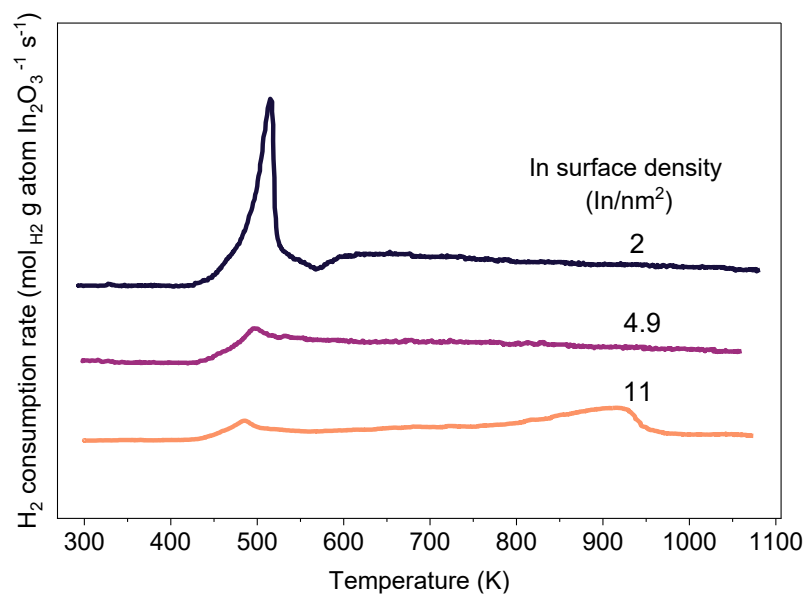


Figura A.3- 4 Perfiles de reducción a temperatura programada (TPR-H₂) sobre los catalizadores de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$.

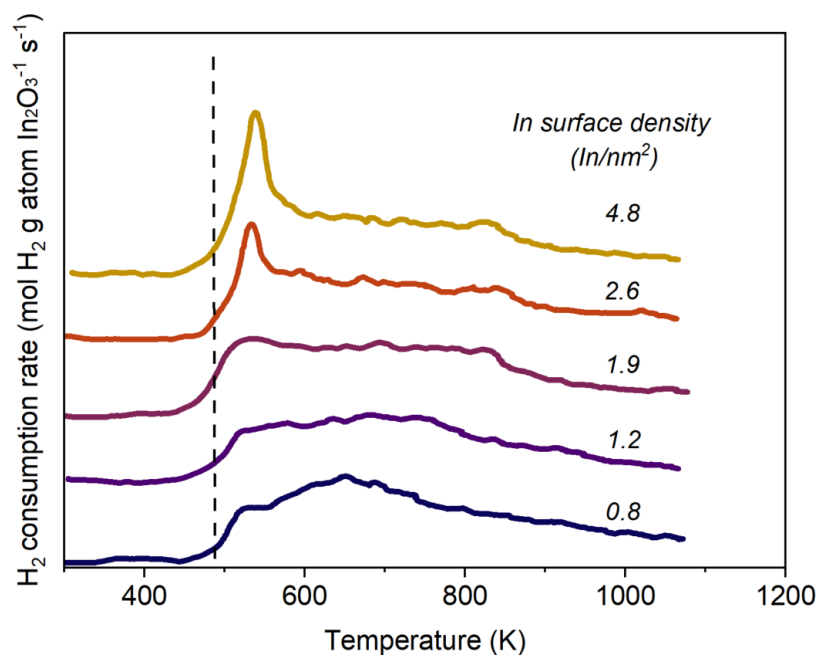


Figura A.3- 5 Perfiles de reducción a temperatura programada (TPR-H₂) sobre los catalizadores de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

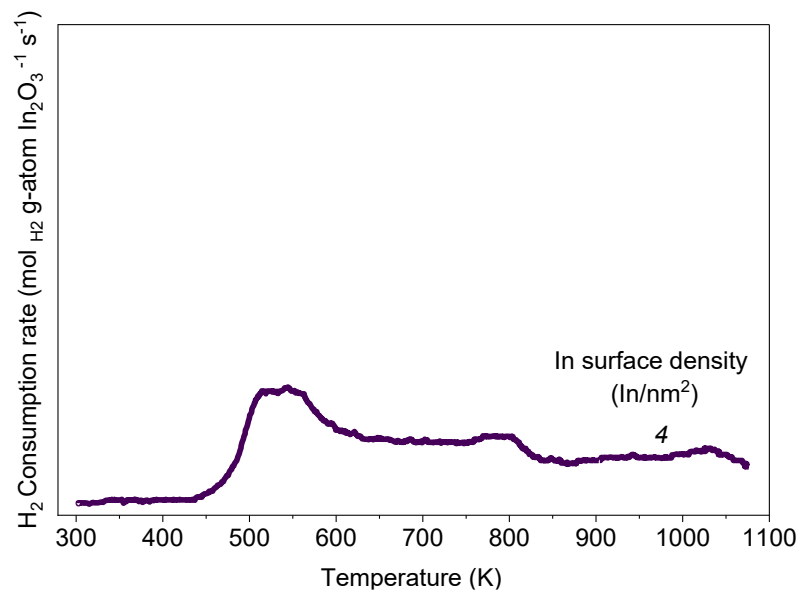


Figura A.3- 6 Perfil de reducción a temperatura programada (TPR-H₂) sobre el catalizador de In₂O₃/TiO₂.

A.3.2 Evaluación cinética

Tasas de formación de CO

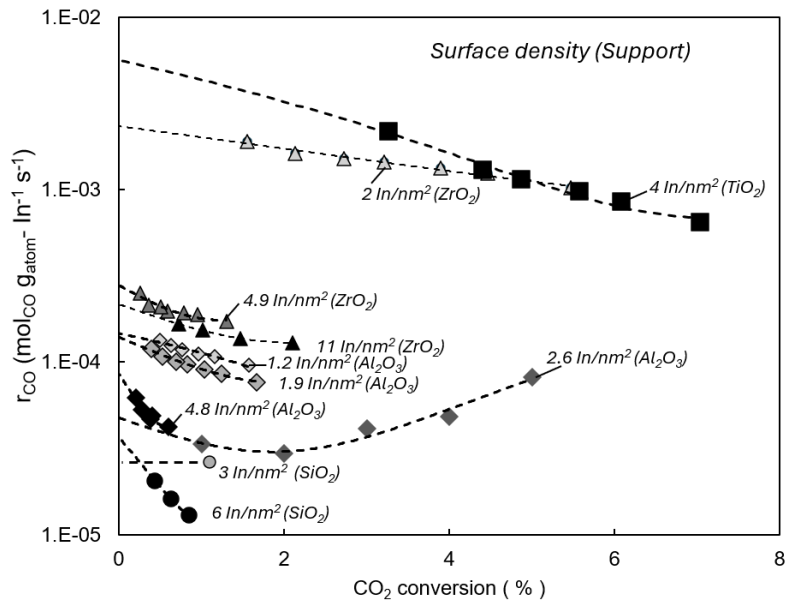


Figura A.3- 7 Efecto de la conversión en las tasas de formación de CO, medidos a 640 kPa H_2 , 160 kPa CO_2 a 553K variando el flujo total de alimentación

Tasas de formación de CH₃OH

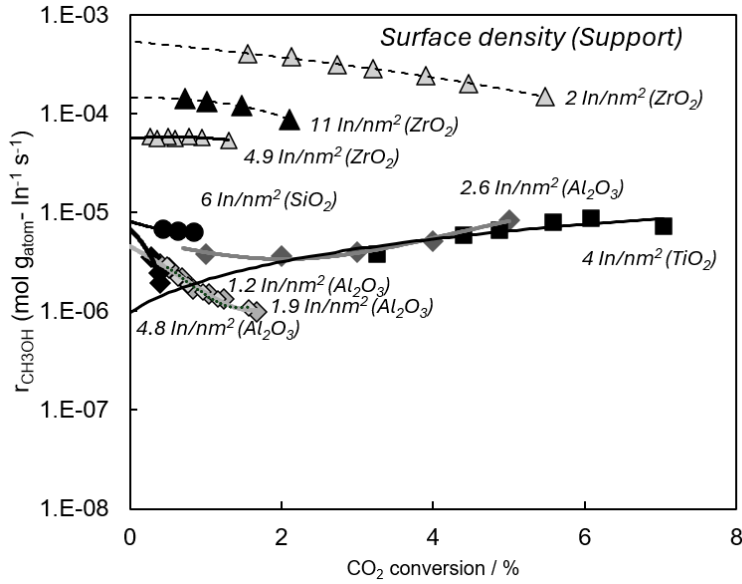


Figura A.3- 8 Efecto de la conversión en las tasas de formación de CH₃OH, medidos a 640 kPa H₂, 160 kPa CO₂ a 553K variando el flujo total de alimentación

Gráficos tipo Arrhenius para la formación de CO

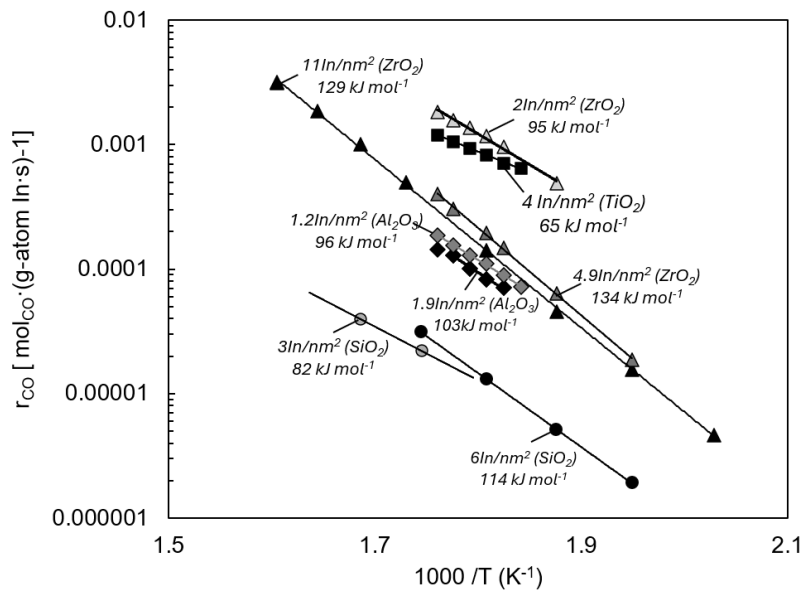


Figura A.3- 9 Gráficos del tipo Arrhenius para la formación de CO sobre catalizadores de In₂O₃ soportado con diferentes densidades superficiales y soportes medidos a 640 kPa H₂ y 160 kPa CO₂

Gráficos del tipo Arrhenius para la formación de CH₃OH

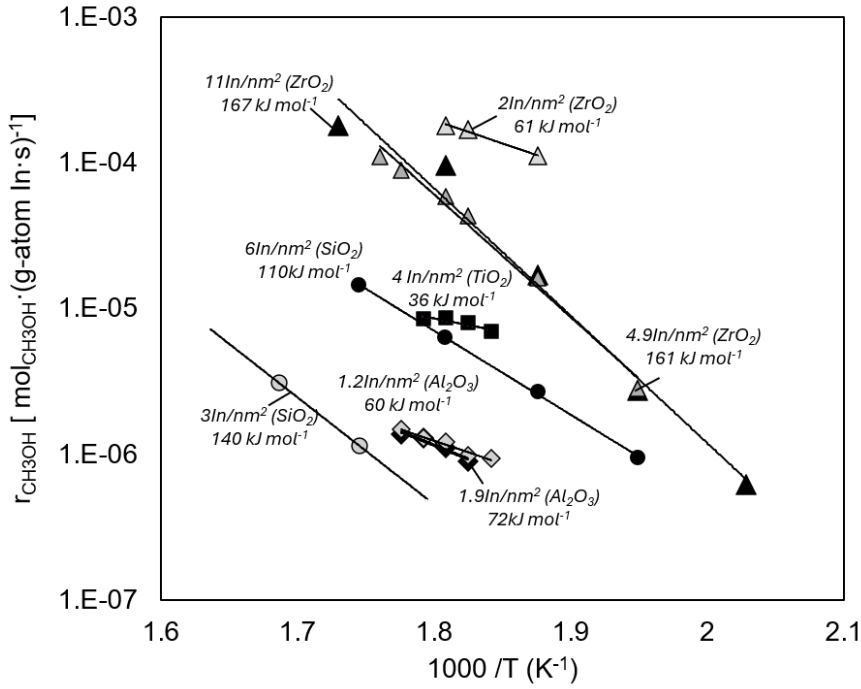


Figura A.3- 10 Gráficos del tipo Arrhenius para la formación de CH₃OH sobre catalizadores de In₂O₃ soportado con diferentes densidades superficiales y soportes medidos a 640 kPa H₂ y 160 kPa CO₂

A.3.3 Criterio de Weisz-Prater para descartar limitaciones intrapartícula en las mediciones de intercambio isotópico

El número de Weisz-Prater es definido por la Ecuación 3.3.1, el cual debe ser menor que 0.3 para descartar las limitaciones

$$N_{WP} = \frac{r_{obs}R^2}{C_s D_e} < 0.3 \quad \text{Ec. 3.3. 1}$$

La concentración en la superficie puede ser aproximada como la concentración de alimentación de D₂ y H₂. La menor presión parcial de H₂ fue considerada en el cálculo

$$C_s \approx \frac{P_{H_2}}{RT} = \frac{1.6 \text{ atm}}{82.06 \text{ atm cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} 553 \text{ K}} = 3.5 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3} \quad \text{Ec. 3.3. 2}$$

Además, considerando solo la difusividad de Knudsen:

$$D_{Kn} = \frac{\bar{v} d_p}{3} \quad \text{Ec. 3.3. 3}$$

La velocidad media del gas (H₂) es dado por:

$$\bar{v} = \left(\frac{8 \times 1.3806 \text{ erg K}^{-1} \times 10^{-16} 553 \text{ K}}{\pi (2 \text{ amu } 1.6605 \times 10^{-24} \text{ g amu}^{-1})} \right)^{0.5} = 2.42 \times 10^5 \text{ cm s}^{-1} \quad \text{Ec. 3.3. 4}$$

Considerando un tamaño de poro medio de 16 nm

$$D_{Kn} = \frac{2.42 \times 10^5 \text{ cm s}^{-1} 1.6 \times 10^{-6} \text{ cm}}{3} = 1.29 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad \text{Ec. 3.3. 5}$$

Reemplazando en la expresión Ec. 3.3.1

$$N_{WP} = \frac{3.1 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1} \cdot 0.019 \text{ cm}}{3.5 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3} \cdot 1.29 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}} = 0.0025 \quad \text{Ec. 3.3. 6}$$

Esto permite descartar la posibilidad que el efecto observado durante las mediciones de intercambio isotópico (y así durante la hidrogenación de CO₂) estén sujetos a descartar las limitaciones de difusión.

A.3.4 Aproximación al equilibrio de reacción HD

Para obtener la aproximación al equilibrio y obtener las velocidades directas de recombinación de hidrógeno (r_f), se consideran las ecuaciones Ec. 3.4. 1 y Ec.3.4.2

$$r_f = \frac{r_n}{(1 - \eta)} \quad \text{Ec. 3.4. 1}$$

$$\eta = \frac{(P_{HD})^2}{K_{HD}(P_{H_2})(P_{D_2})} \quad \text{Ec.3.4. 2}$$

La constante de equilibrio en el caso estudiado es 4 para todas las condiciones estudiadas, como indica Leung, Iglesia y colaboradores. De esta manera la aproximación al equilibrio considera las presiones parciales medias de H₂, D₂ y HD.

$$\eta = \frac{\langle HD \rangle^2}{K_{HD}(\langle H_2 \rangle \times \langle D_2 \rangle)} \quad \text{Ec.3.4. 3}$$

La Figura A.3-11 muestra la aproximación al equilibrio del catalizador $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ a 553 K, catalizador que muestra la más cercana aproximación al equilibrio

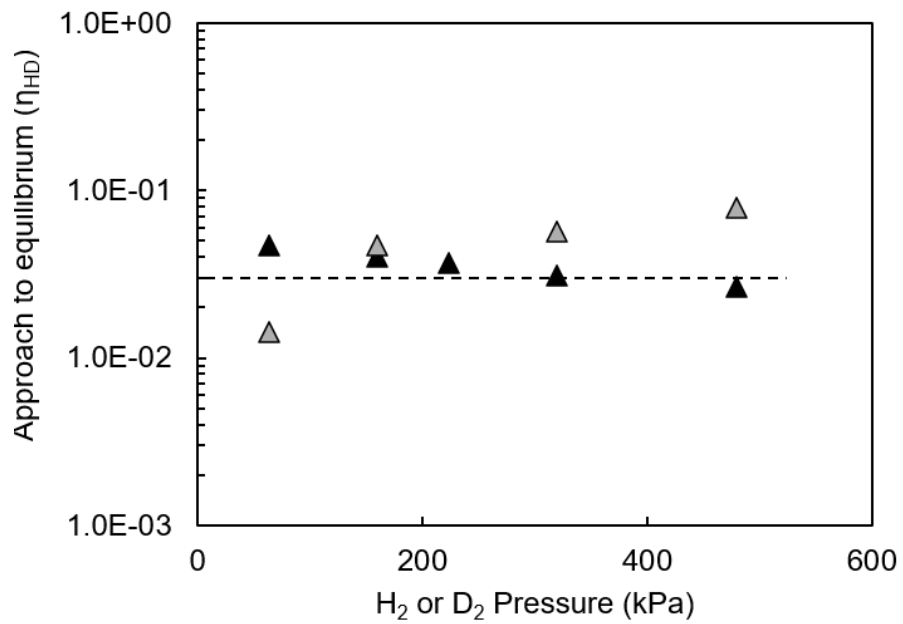
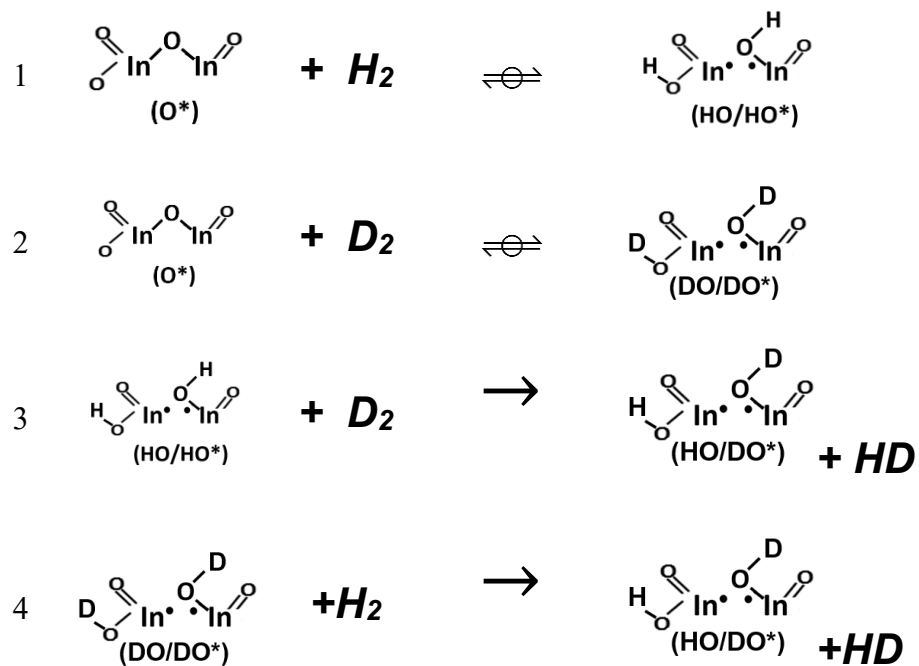


Figura A.3- 11 Aproximación al equilibrio de la recombinación de HD a diferentes presiones parciales de H_2 o D_2 sobre los catalizadores de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ a 553 K, 160 kPa H_2 (símbolos grises) o 160 kPa D_2 (símbolos negros)

A.3.5 Derivación de mecanismo de intercambio isotópico HD

Mecanismo del tipo asociativo o Eley-Ridel

Esquema S.3.5-1: Mecanismo del intercambio isotópico a través de una ruta asociativa o Eley-Ridel



Considerando las etapas elementales del Esquema S.3.5 para obtener la cobertura de las especies (HO/HO*) se debe considerar un balance en estado pseudo estacionario

$$\frac{d\theta_{\text{HO}/\text{HO}^*}}{dt} = k_1 \theta_o P_{\text{H}_2} - k_{-1} \theta_{\text{HO}/\text{HO}^*} - k_3 P_{\text{D}_2} \theta_{\text{HO}/\text{HO}^*} \quad \text{Ec. 3.5. 1}$$

Similarmente, en el caso de las especies (DO/DO*)

$$\frac{d\theta_{DO/DO^*}}{dt} = k_2\theta_o P_{D_2} - k_{-2}\theta_{DO/DO^*} - k_4 P_{H_2}\theta_{DO/DO^*} \quad \text{Ec. 3.5. 2}$$

Si las etapas 1 y 2 son consideradas en equilibrio, sus velocidades netas, la diferencia entre las velocidades reversas y directas, son cerca de 0 permitiendo la expresión ser simplificadas como

$$k_3 P_{D_2}\theta_{HO/HO^*} = k_4 P_{H_2}\theta_{DO/DO^*} \quad \text{Ec. 3.5. 3}$$

Si el número total de sitios donde ocurre la reacción es cubierta por las especies HO/HO* y DO/DO*

$$1 = \theta_{HO/HO^*} + \theta_{DO/DO^*} \quad \text{Ec. 3.5. 4}$$

Em este caso, las especies HO/DO* no es considerada abuntante, ya que se está fuera del equilibrio y la presion de HD es pequeña

Reemplazando Ec. 3.5. 3 en la Ec. 3.5. 4 se tiene

$$k_3 P_{D_2}\theta_{HO/HO^*} = k_4 P_{H_2}(1 - \theta_{HO/HO^*}) \quad \text{Ec. 3.5. 5}$$

Simplificando la expresión obtenemos

$$\theta_{HO/HO^*} = \frac{k_4 P_{H_2}}{k_3 P_{D_2} + k_4 P_{H_2}} = \frac{(k_4/k_3) P_{H_2}}{(P_{D_2} + (k_4/k_3) P_{H_2})} \quad \text{Ec. 3.5. 6}$$

$$\theta_{DO/DO^*} = \frac{P_{D_2}}{(P_{D_2} + (k_4/k_3) P_{H_2})} \quad \text{Ec. 3.5. 7}$$

El efecto cinético de isotopo KIE del intercambio es definido como $KIE = k_4/k_3$

Así, la velocidad directa de la formación de HD es

$$r_{HD} = k_3 \theta_{HO/HO^*} + k_4 \theta_{DO/DO^*} = \frac{2k_4 P_{H_2} P_{D_2}}{(P_{D_2} + (k_4/k_3) P_{H_2})} \quad \text{Ec. 3.5. 8}$$

Como no hay un efecto cinético de isotopo significativo, por lo tanto cuando se varían las presiones de H2 o D2, la expresión puede ser simplificada como.

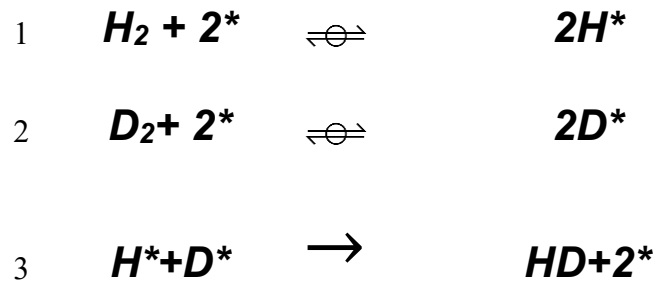
$$r_{HD} = \frac{2k_4 P_{H_2} P_{D_2}}{(P_{D_2} + P_{H_2})} \quad \text{Ec. 3.5. 9}$$

La linealización de la expresión es

$$\frac{r_{HD}(P_{D_2} + P_{H_2})}{P_{H_2} P_{D_2}} = 2k_4 \quad \text{Ec. 3.5. 10}$$

Derivación del mecanismo de recombinación

Esquema S.3.5-2: Mecanismo del intercambio isotópico recombinativo



Considerando la etapa 3 como la RDS

$$r_{HD} = k_3 \theta_H \theta_D \quad \text{Ec.3.5. 11}$$

Considerando las etapas 1 y 2 en cuasi equilibrio

$$\theta_H = K_1^{0.5} P_{H_2}^{0.5} \theta_* \quad \text{Ec.3.5. 12}$$

$$\theta_D = K_2^{0.5} P_{D_2}^{0.5} \theta_* \quad \text{Ec.3.5. 13}$$

Además, considerando que a altas presiones de H₂ o D₂ y sin CO₂ en la alimentación, se puede asumir que los sitios son solamente están ocupados por H* o D*

$$\theta_* = \frac{1}{(K_1^{0.5} P_{H_2}^{0.5} + K_2^{0.5} P_{D_2}^{0.5})} \quad \text{Ec.3.5. 14}$$

$$r_{HD} = \frac{k_3 K_1^{-0.5} K_2^{-0.5} P_{D_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5}}{(K_1^{0.5} P_{H_2}^{0.5} + K_2^{0.5} P_{D_2}^{0.5})^2} = \frac{k' P_{D_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5}}{(K_1^{0.5} P_{H_2}^{0.5} + K_2^{0.5} P_{D_2}^{0.5})} \quad \text{Ec.3.5. 15}$$

Apéndice capítulo 4

A.4.1 Caracterización de materiales

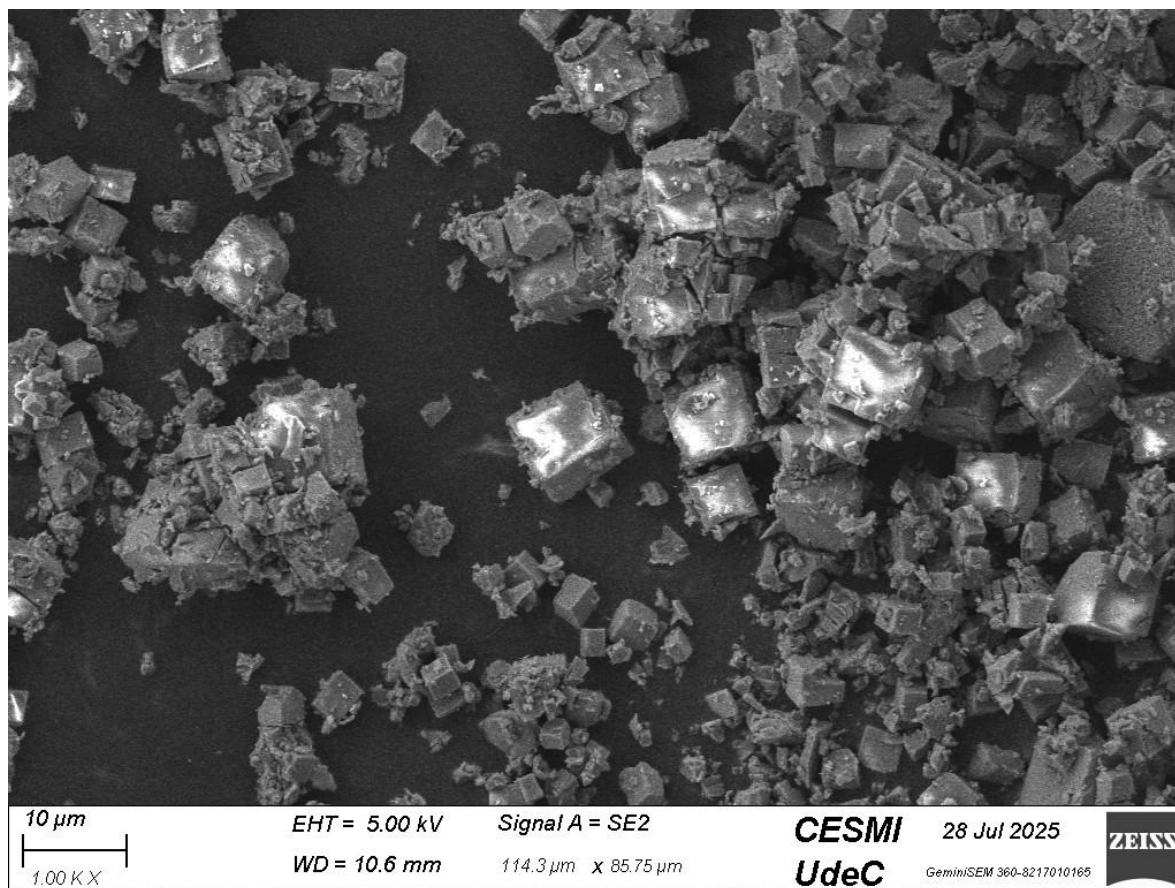


Figura A.4.1. 1 imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) para la zeolita SAPO-34 tratada con NH_4NO_3

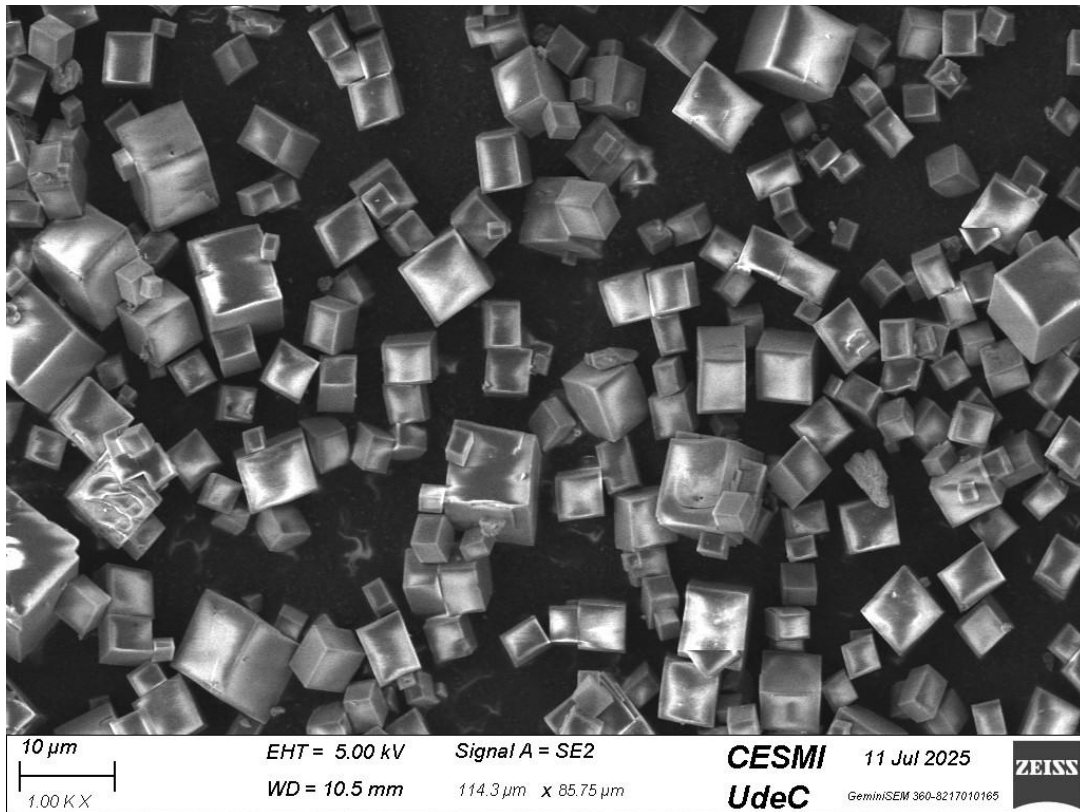


Figura A.4.1. 2 imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) sobre la Zeolita SAPO-34 sin tratar

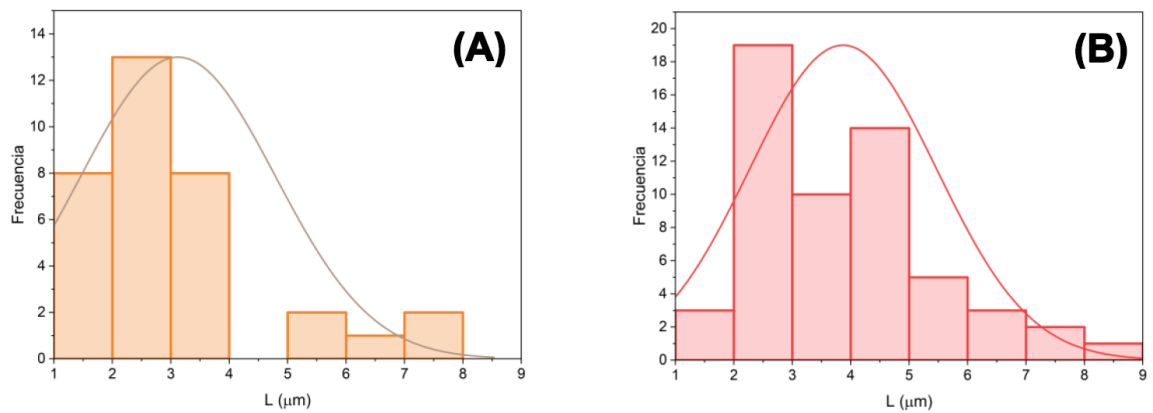
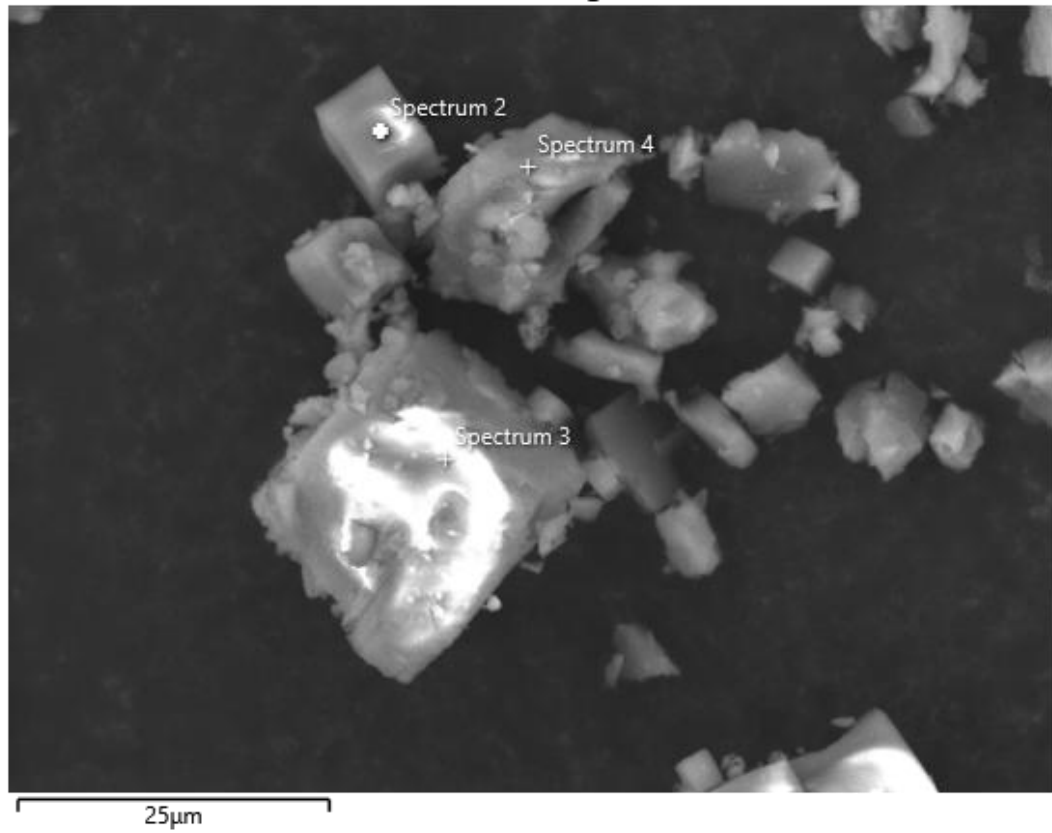


Figura A.4.1. 3 Distribución del tamaño de cristales de las zeolitas a) tratadas con

NH₄NO₃ y b) sin tratar.

Electron Image 2



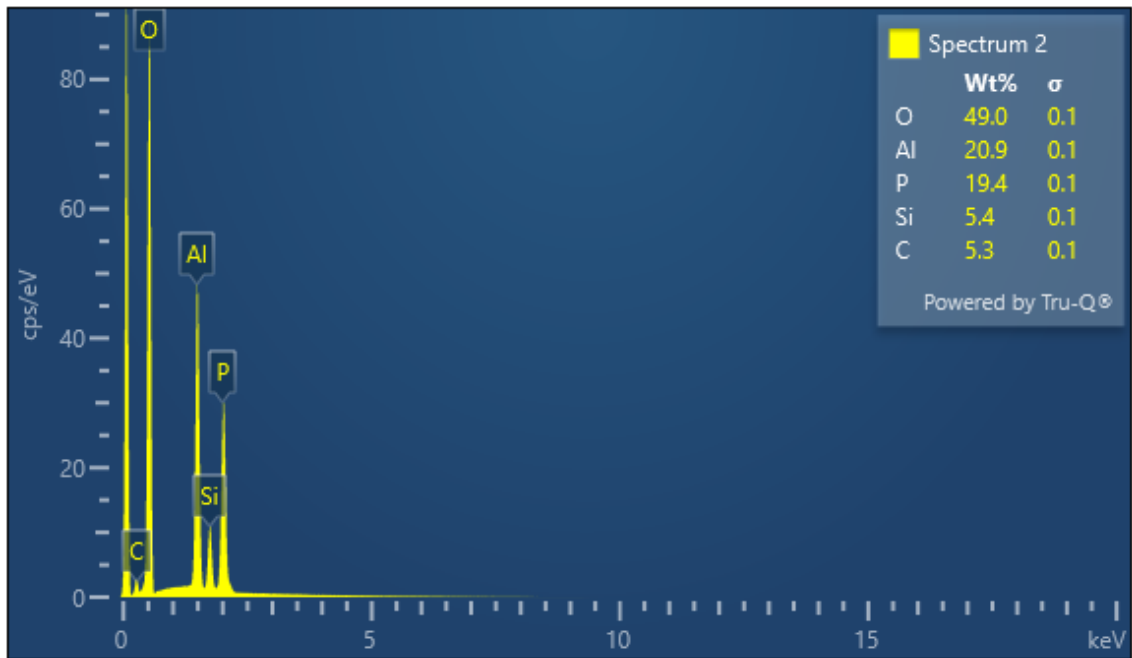


Figura A.4.1. 4 Imagen FESEM-EDS de la zeolita SAPO-34 tratada con NH_4NO_3

Electron Image 34

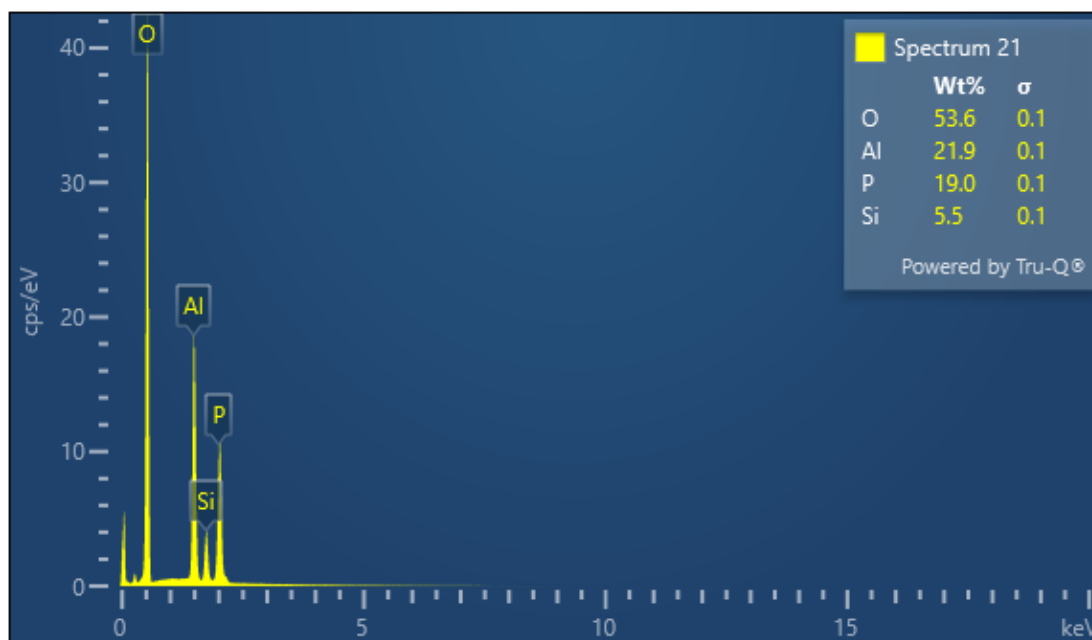
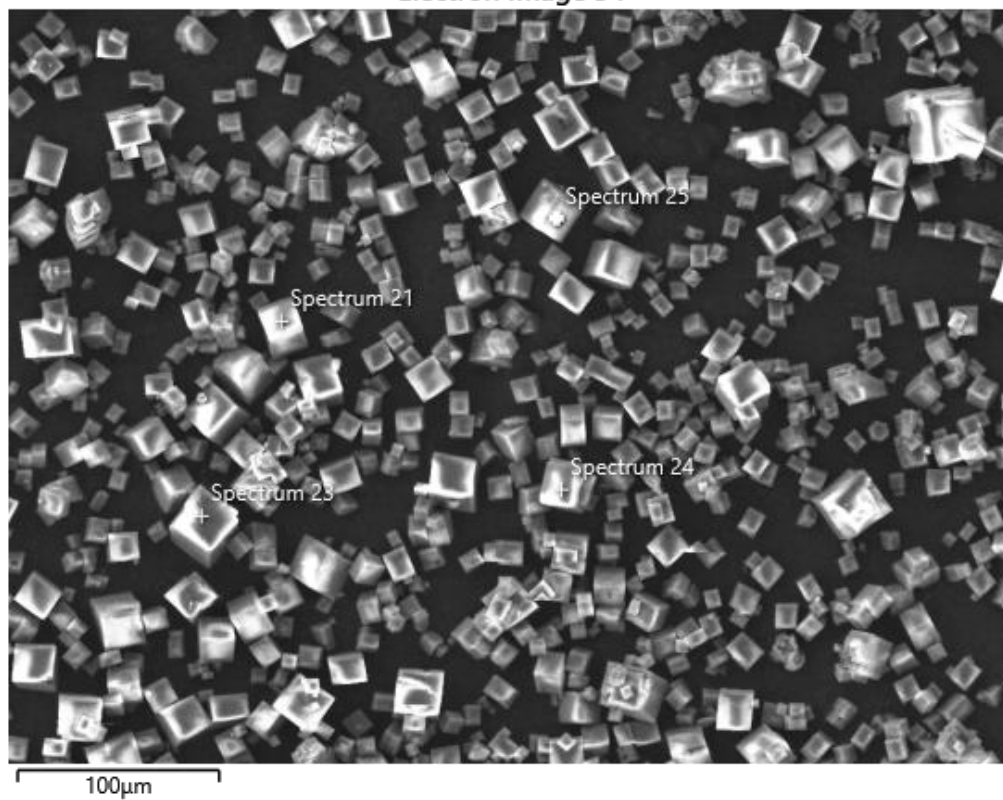


Figura A.4.1. 5 Imagen FESEM-EDS de la zeolita SAPO-34 sin tratar

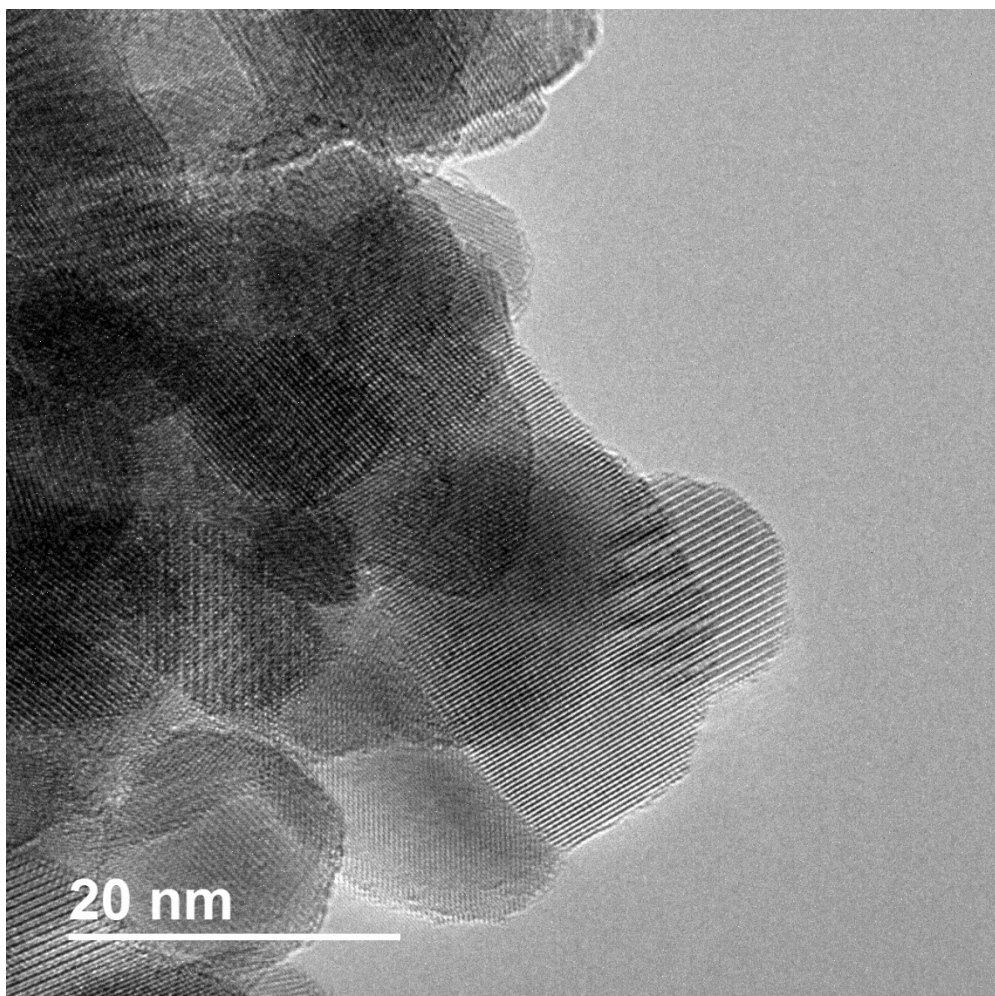


Figura A.4.1. 6 imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) del catalizador 13.5 wt% In₂O₃/ZrO₂

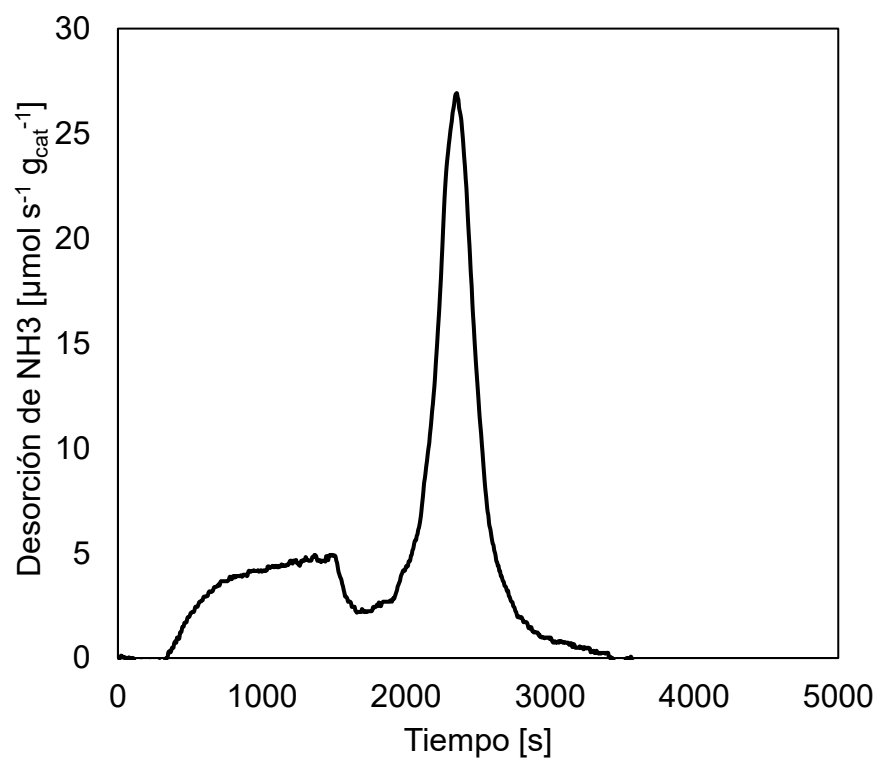
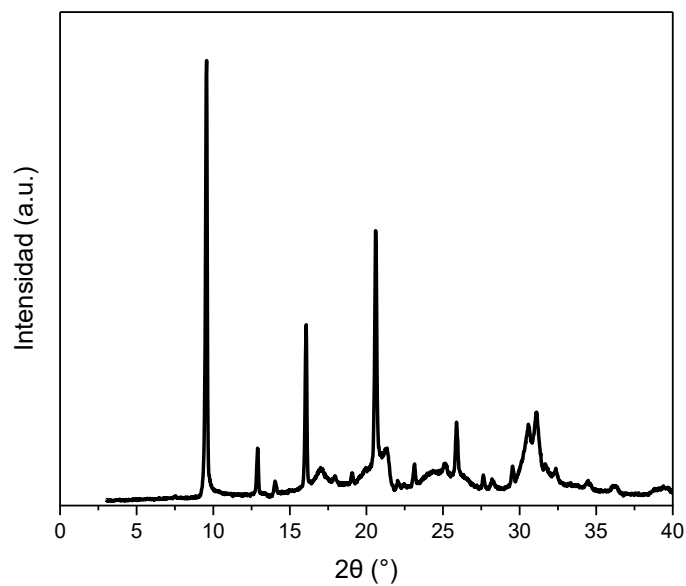


Figura A.4.1. 7 Temperatura de desorción programada de amoniaco (TPD-NH₃) medida sobre la zeolita SAPO 34 tratada con nitratao de amonio

a)



b)

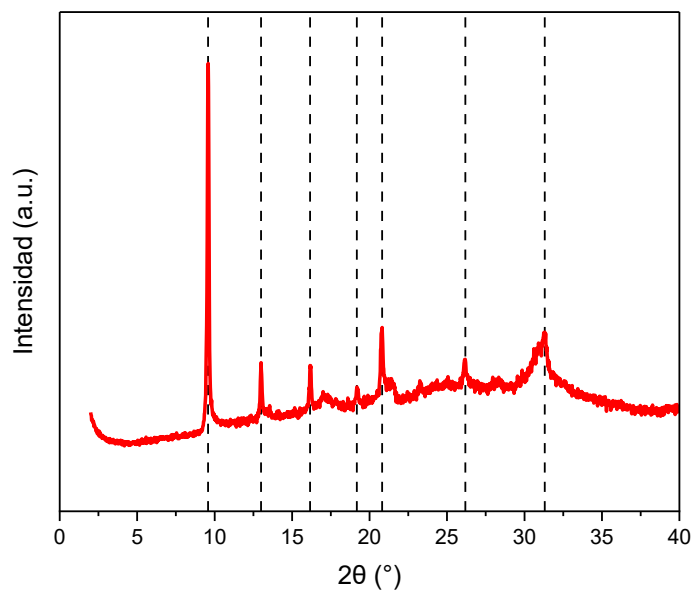


Figura A.4.1. 8 Difracción de rayos X (XRD) de las zeolitas a) SAPO-34 sin tratamiento b) SAPO-34 tratada con NH_4NO_3 y posteriormente lavada sucesivamente con agua destilada y calcinada

A.4.2 Comportamiento cinético

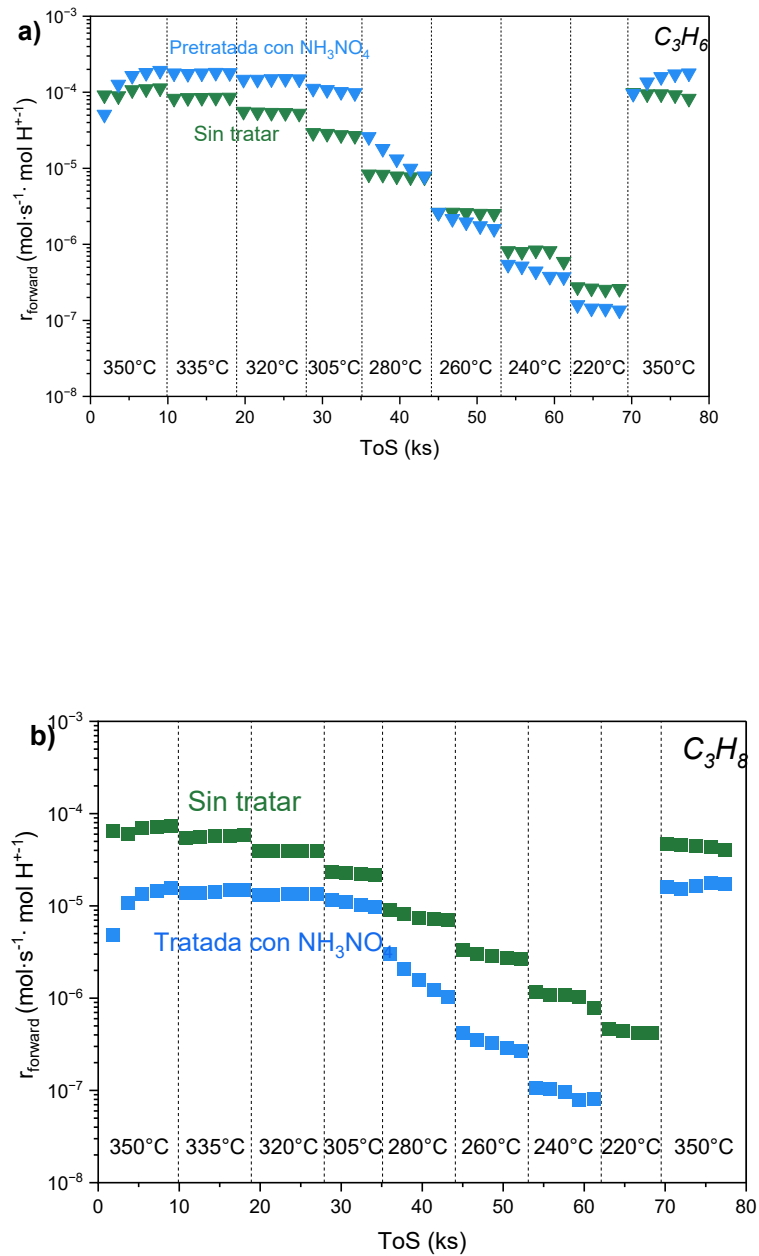


Figura A.4.2. 1 Tasas de formación de a) propeno b) propano en función del tiempo de reacción a distintas temperaturas a 640 kPa H_2 , 160 kPa CO_2

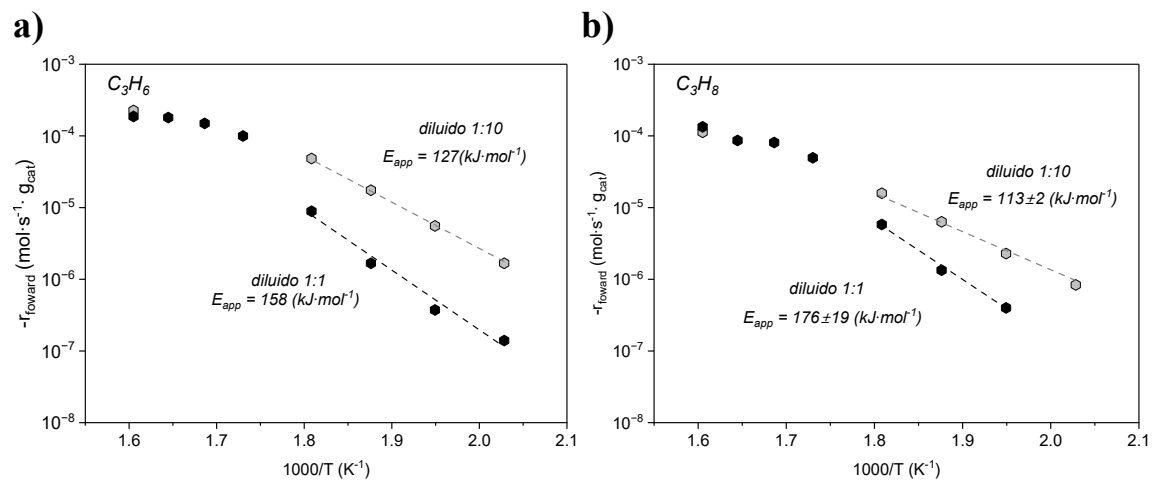


Figura A.4.2. 2 Tasas de formación de propano y propeno en función del recíproco de la temperatura para un lecho diluido 1:10 con arena de cuarzo(○) y diluido 1:1(●) a 640 kPa de CO_2 y 160 kPa de H_2

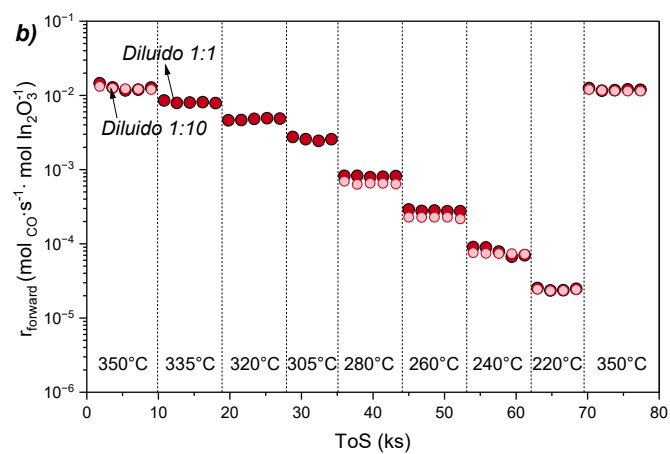
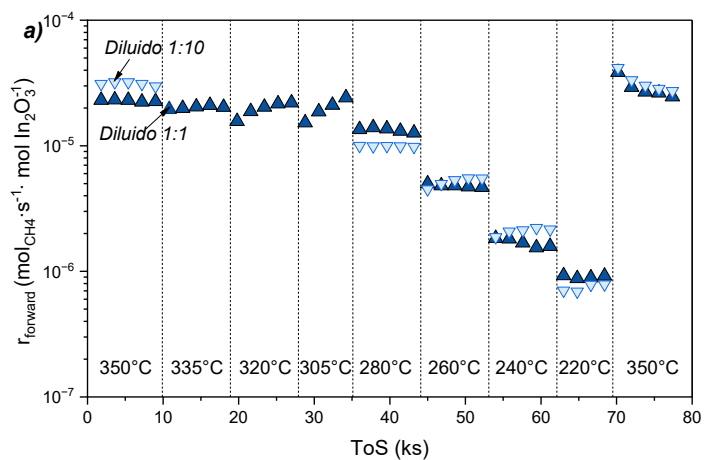


Figura A.4.2. 3 tasas de formación de a) CH₄ y b) CO en función del tiempo a distintas temperaturas, sobre los catalizadores pobremente diluidos (\blacktriangledown \bullet) y altamente diluidos (\blacktriangle \bullet) a 640 kPa CO₂ y 160 kPa de H₂.

Apéndice – Lista de publicaciones y presentaciones periodo 2021-Actualidad

Publicaciones

Francisco Villagra-Soza, Sebastián Godoy, Alejandro Karelovic, Romel Jiménez, *Scrutinizing the mechanism of CO₂ hydrogenation over Ni, CO and bimetallic NiCo surfaces: Isotopic measurements, operando-FTIR experiments and kinetics modelling*, **Journal of Catalysis** 414 (2022) 1-15. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.08.018> (Journal Impact Factor: 8.047)

Sebastián Godoy, Prashant Deshlahara, Francisco Villagra-Soza, Alejandro Karelovic, Romel Jiménez, *Effects of Site Geometry and Local Composition on Hydrogenation of Surface Carbon to Methane on Ni, Co, and NiCo Catalysts*, **Catalysts** 12 (2022) 1380. <https://doi.org/10.3390/catal12111380> (Journal Impact Factor: 3.9)

Francisco Villagra-Soza, Tomás Vergara, Sebastián Godoy, Alejandro Karelovic, Romel Jiménez, *Unraveling the Mechanistic Interplay between CO and CO₂ hydrogenation over Ni, Co, and NiCo Catalysts*, **Journal of Catalysis** (Journal Impact Factor: 6.5)

Sebastián Godoy-Gutierrez, Prashant Deshlahara, Francisco Villagra-Soza, Alejandro Karelovic, Romel Jiménez, *CO₂ Methanation routes on Ni, Co, and NiCo(111) and (100) Surfaces* **ChemPhysChem** 26 (2025) e202401056 (Journal Impact Factor: 2.2)

Francisco Villagra-Soza, Carlos A. Lopez-Vargas, Sebastián Briones, María A. PAviotti, Laura Cornaglia, Betina Faroldi*, Romel Jiménez*, *CO₂ Role of Ca and Ru additives in CO₂ methanation over Ni catalysts supported on agricultural waste silica*
Under review

Francisco Villagra-Soza, Francisca Baier, Josefa Sánchez, Alejandro Karelovic, Romel Jiménez, *Bridging structure and support effects in InO_x-catalyzed CO₂ hydrogenation*, **Under review**

Presentaciones Orales

Francisco Villagra-Soza, Sebastián Godoy, Alejandro Karelovic, Romel Jiménez*, “Etapas determinantes de la selectividad durante la metanación de CO₂ sobre catalizadores mono y bimetálicos Ni-Co”, XI Jornadas Chilenas de Catálisis y Adsorción (Modalidad online, Chile, Noviembre 2021).

Francisco Villagra-Soza, Sebastián Godoy, Alejandro Karelovic, Romel Jiménez*, “Etapas determinantes de la selectividad durante la metanación de CO₂ sobre catalizadores mono y bimetálicos Ni-Co”, XII Simposio Colombiano de Catálisis (Modalidad Online, Colombia, Noviembre, 2021)

Francisco Villagra-Soza, Sebastián Godoy, Alejandro Karelovic, Romel Jiménez*, “Mechanistic aspects of CO₂ hydrogenation over mono- and bimetallic Ni-Co catalysts”, 27th North American Catalysis Society Meeting, NAM27 (New York, Estados Unidos, Mayo 22-27, 2022).

Francisco Villagra-Soza, Sebastián Godoy, Alejandro Karelovic, Romel Jiménez*, “Descifrando las diferencias mecánicas entre la metanación de CO y CO₂ sobre catalizadores mono y bimetálicos Ni-Co”, XXVIII Congreso Iberoamericano de Catálisis, CICAT2022 (Modalidad Online, Brasil, Septiembre 18-23, 2022).

Francisco Villagra-Soza, Sebastián Godoy, Alejandro Karelovic, Romel Jiménez*, “Mechanistic Relationship Between CO and CO₂ Hydrogenation on Co, Ni and Ni-Co Bimetallic Catalysts”, 28th North American Catalysis Society Meeting, NAM27 (Providence, Rhode Island, Estados Unidos, Junio 18-23, 2023).

Francisco Villagra-Soza, Tomás Vergara, Sebastián Godoy, Alejandro Karelovic, Romel Jiménez*, “Mechanistic Relationship Between CO and CO₂ Hydrogenation over mono- and Bimetallic Ni, Co and NiCo Catalysts”, 15th European Congress on Catalysis, EUROPACAT 2023. (Praga, República Checa , Agosto 27 – Septiembre 1, 2023).

Francisco Villagra-Soza, Ignacio Tapia, Alejandro Karelovic, Romel Jiménez*, “Effect of In content on In₂O₃/ZrO₂ catalysts for methanol synthesis via CO₂ hydrogenation”, 15th European Congress on Catalysis, EUROPACAT 2023 (Praga, República Checa , Agosto 27 – Septiembre 1, 2023).

Francisco Villagra-Soza, Ignacio Tapia, Alejandro Karelovic, Romel Jiménez*, “Efecto del contenido de In sobre catalizadores de In₂O₃/ZrO₂ para la síntesis de metanol vía hidrogenación de CO₂”, XIII Simposio Colombiano de Catálisis. (Bucaramanga, Colombia, Octubre, 2023)

Francisco Villagra-Soza, Samuel Pavez, Ignacio Tapia, Alejandro Karelovic, Romel Jiménez*, “Detalles mecanísticos en la hidrogenación de CO₂ sobre catalizadores In₂O₃/ZrO₂”, XII Jornadas Chilenas de Catálisis y Adsorción. Modalidad Oral (Linares , Noviembre 2023) ***Best Oral Presentation award.**

Francisco Villagra-Soza, Sebastián Briones, Maria Aneley Paviotti, Carlos lopez Vargas, Laura Conaglia, Betina Faroldi*, Romel Jiménez*. “Influencia de la adición de Ca y Ru en el mecanismo de reacción y el rendimiento catalítico de Ni/SiO₂” Congreso Iberoamericano de Catálisis, Bilbao, España (September, 2024)

Francisco Villagra-Soza, Samuel Pavez, Ignacio Tapia, Alejandro Karelovic, Romel Jiménez* “Aspectos mecanísticos y requerimientos cinéticos en la síntesis de metanol sobre catalizadores de In₂O₃ e In₂O₃/ZrO₂”, Congreso Iberoamericano de Catálisis, Bilbao, España (Septiembre 2024)

Francisco Villagra-Soza, Francisca Baier, Josefa Sánchez, Alejandro Karelovic, Verónica Sanhueza, Romel Jiménez* “Más allá del In₂O₃: Impacto del soporte y la estructura en la hidrogenación de CO₂”, XII Jornadas Chilenas de Catálisis y Adsorción, Linares-Chile. (Noviembre 2025)

