



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



**Olefinación de CO₂ en lechos catalíticos bifuncionales:
Efecto de la razón In₂O₃/Zeolita y su distribución espacial.**

POR

Tomás Baltazar Garrido Fica

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

Profesor Guía:

Romel Jiménez Concepción

Profesor Comisión:

Gerard Alonso Benito

Profesional Supervisor:

Francisco Villagra Soza

Agosto 2025

Concepción (Chile)

© 2025 Tomás Baltazar Garrido Fica

© 2025 Tomás Baltazar Garrido Fica

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

*A mi querido Tata, Jorge del Carmen Fica Fica,
por haberme brindado su sabiduría e inteligencia
para convertirme en el profesional que soy ahora.
Este trabajo es el legado de tu sacrificada historia.
Agradecido eternamente de ser tu nieto.*

Resumen

La hidrogenación catalítica de CO_2 ha surgido como una alternativa para mitigar el impacto de este compuesto sobre el medioambiente. En este contexto, los lechos bifuncionales compuestos por óxidos metálicos y zeolitas han sido ampliamente investigados para la conversión de CO_2 hacia olefinas ligeras vía ruta mediada por metanol, sin embargo, la interacción entre ambos materiales y su influencia en el desempeño catalítico siguen siendo un tópico de discusión. En este trabajo, se estudió la hidrogenación catalítica de CO_2 hacia olefinas ligeras mediante lechos bifuncionales compuestos por $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (InZr) y SAPO-34, evaluando la influencia de la proporción másica entre ambos catalizadores y su distribución espacial sobre el rendimiento y selectividad hacia olefinas ligeras.

La zeolita utilizada fue pretratada con NH_4NO_3 con el fin de aumentar la densidad de sitios ácidos. Se efectuaron análisis estructurales por medio de XRD, SEM, EDS y NH_3 -TPD para revelar los efectos del pretratamiento sobre la estructura de la SAPO-34. Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo a 800 kPa, con una alimentación de $\text{CO}_2:\text{H}_2$ de 1:4 y un flujo total de $25 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, en un rango de temperaturas de 220-350 °C. Se analizaron tres razones másicas InZr:SAPO-34 (1:0,5; 1:1, 1:2) y cuatro distribuciones espaciales: mezcla física, lecho doble, lecho diluido y lecho por contacto íntimo.

Se comprobó la eficiencia del InZr para la conversión de CO_2 a metanol a altas temperaturas. Sin embargo, la síntesis de metanol se vio limitada termodinámicamente para las condiciones de estudio. El pretratamiento de la zeolita no modificó el número de sitios ácidos, pero sí cambió su cristalinidad y tamaño de cristal, lo que derivó en un aumento de actividad catalítica y la selectividad hacia olefinas ligeras.

Entre las distintas razones másicas evaluadas, el lecho en proporción InZr:SAPO-34 de 1:1 mostró el mejor desempeño catalítico, con una alta selectividad hacia olefinas ligeras y un rendimiento estable con el tiempo. Un mayor contenido de zeolita en el lecho favorece la formación de parafinas. Por otra parte, el estudio de las distintas configuraciones del lecho permitió dilucidar la relación entre la proximidad de sitios con la difusión interna de productos en el cristal de zeolita; además de mostrar el impacto que la desactivación de la SAPO-34 posee sobre la distribución de productos. El lecho diluido presentó la mayor eficacia para llevar a cabo la hidrogenación de CO_2 en lechos bifuncionales de InZr y SAPO-34 al maximizar la sinergia entre reacciones y minimizar las limitaciones de transporte internas.

Abstract

Catalytic hydrogenation of CO₂ has emerged as an alternative to mitigate the environmental impact of this compound. In this context, bifunctional catalysts composed of metal oxides and zeolites have been extensively studied for CO₂ conversion into light olefins via the methanol-mediated route. However, the interaction between these materials and their influence on catalytic performance is still discussed. This work investigates the catalytic hydrogenation of CO₂ to light olefins using a bifunctional catalyst composed of In₂O₃/ZrO₂ (InZr) and SAPO-34, evaluating the influence of the mass ratio between the catalysts and their spatial distribution on yield and selectivity toward light olefins.

The zeolite was pretreated with NH₄NO₃ to increase acid site density. Structural analyses (XRD, SEM, EDS, and NH₃-TPD) were performed to assess the effects of the pretreatment on SAPO-34. Catalytic tests were conducted in a fixed-bed reactor at 800 kPa, with a CO₂:H₂ feed ratio of 1:4 and a total flow of 25 mL·min⁻¹, within a temperature range of 220–350 °C. Three InZr:SAPO-34 mass ratios (1:0.5, 1:1, 1:2) and four spatial configurations were analyzed: physical mixture, double bed, diluted bed, and intimate contact.

Results confirmed the efficiency of InZr catalyst for CO₂-to-methanol conversion at high temperatures, though methanol synthesis was thermodynamically limited under the studied conditions. Zeolite pretreatment did not alter acid site density but modified crystallinity and crystal size, enhancing catalytic activity and light olefin selectivity.

Among the tested mass ratios, the 1:1 InZr:SAPO-34 catalyst showed the best performance, with high light olefin selectivity and stable yield over time. Higher zeolite content favored paraffin formation. Spatial configuration studies revealed the relationship between site proximity and internal diffusion of products within the zeolite crystal, as well as the impact of SAPO-34 deactivation on product distribution. The diluted bed proved best for CO₂ hydrogenation in InZr-SAPO-34 bifunctional systems, maximizing reaction synergy and minimizing internal transport limitations.

Tabla de contenidos

1.	Introducción.....	1
2.	Objetivos.....	5
2.1.	Objetivo general	5
2.2.	Objetivos específicos	5
3.	Metodología	6
3.1.	Preparación de catalizadores	6
3.1.1.	Síntesis de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$	6
3.1.2.	Pretratamiento de zeolita SAPO-34	6
3.2.	Caracterización de catalizadores	6
3.2.1.	Difracción de Rayos-X (XRD).....	6
3.2.2.	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	6
3.2.3.	Área superficial por método BET	7
3.2.4.	Desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD- NH_3)	7
3.3.	Pruebas cinéticas a 8 bar	7
3.4.	Tratamiento de datos cinéticos.....	9
3.5.	Equilibrio termodinámico y limitaciones de transporte	11
3.5.1.	Cercanía al equilibrio	11
3.5.2.	Criterio de Weisz-Prater.....	11
3.5.3.	Criterio de Mears.....	12
4.	Resultados y discusión.....	13
4.1.	Caracterización de catalizadores	13
4.2.	Síntesis de metanol sobre $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$	14
4.3.	Síntesis de olefinas sobre lecho bifuncional InZr/SAPO-34.....	16
4.3.1.	Efecto del pretratamiento con NH_4NO_3	16
4.3.2.	Efecto de la razón InZr:SAPO-34	17
4.4.	Efecto de la distribución espacial de sitios.....	22
4.4.1.	Lecho diluido.....	22
4.4.2.	Lecho doble.....	25
4.4.3.	Lecho por contacto íntimo.....	26

4.4.4.	Selectividad y rendimiento según distribución espacial	29
4.5.	Efecto del tiempo de residencia	31
5.	Conclusiones.....	33
6.	Referencias	34
7.	Anexos.....	37
7.1.	Anexo 1: Datos zeolita comercial	37
7.2.	Anexo 2: Cálculo de cercanía al equilibrio	37
7.3.	Anexo 3: Limitaciones de transporte	39
7.3.1.	Criterio de Weisz-Prater.....	39
7.3.2.	Criterio de Mears.....	41
7.4.	Anexo 4: Microscopía electrónica de barrido	43
7.5.	Anexo 5: Desorción a temperatura programada NH ₃ -TPD.....	45
7.6.	Anexo 6: Información adicional para lecho InZr/SAPO-34 con zeolita pretratada.....	45
7.7.	Anexo 7: Información adicional para lecho InZr aislado.....	46
7.8.	Anexo 8: Información adicional para lechos InZr/SAPO-34 con distinta razón másica InZr:SAPO-34	47
7.9.	Anexo 9: Información adicional para lechos InZr/SAPO-34 con distinta distribución espacial.....	49

Listado de figuras

Figura 1.1:	Mecanismo por reserva de hidrocarburos propuesto para la conversión de metanol en la reacción MTO (Adaptado de [9]).....	2
Figura 3.1:	Esquema del sistema de reacción experimental.	8
Figura 3.2:	Distribución de catalizadores según el tipo de lecho (de izquierda a derecha): mezcla física (no diluido), lecho diluido, lecho doble y lecho por contacto íntimo.....	9
Figura 4.1:	Patrón XRD de la SAPO-34 antes (A) y después (B) del tratamiento con NH ₄ NO ₃	13
Figura 4.2:	Perfil TPD-NH ₃ de la SAPO-34 post tratamiento con NH ₄ NO ₃	14
Figura 4.3:	Gráfico tipo Arrhenius y energías de activación de MeOH (■) y CO (■) sobre el catalizador de In ₂ O ₃ /ZrO ₂ para T = 220-350 °C (F _{T0} = 25 ml·min ⁻¹ , P _T = 800 kPa, CO ₂ :H ₂ = 1:4)..	15
Figura 4.4:	Comparación entre las velocidades de reacción del catalizador bifuncional InZr/SAPO-34 con zeolita sin tratar (■) y zeolita pretratada con NH ₄ NO ₃ (■) sobre la formación de etano (A) y	

etileno (B) a distintas temperaturas ($F_{T0} = 25 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $P_T = 800 \text{ kPa}$, $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:4$).	16
Figura 4.5: Velocidades de formación de etano (A) y etileno (B) en función del ToS a diferentes temperaturas para lechos bifuncionales de InZr/SAPO-34 preparados por mezcla física en distintas razones másicas InZr:SAPO-34: 1:0,5 (■); 1:1 (■) y 1:2 (■). ($F_{T0} = 25 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $P_T = 800 \text{ kPa}$, $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:4$).	18
Figura 4.6: Selectividades hacia cada hidrocarburo, selectividad hacia CO, y rendimiento STY de olefinas y parafinas de los catalizadores bifuncionales InZr/SAPO-34 en distinta razón másica para tres condiciones: 280 °C (A), 350 °C (B) y repetición de la condición inicial (350 °C) (C). ($F_{T0} = 25 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $P_T = 800 \text{ kPa}$, $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:4$).	19
Figura 4.7: Velocidad (normalizada por mol de In_2O_3) de formación de parafinas (■), olefinas (■) e hidrocarburos (■) en función de la cantidad de sitios Brønsted a 350 °C (A) y repetición de condición inicial a 350 °C (B).	21
Figura 4.8: Velocidad de formación de etileno en función del ToS a diferentes temperaturas para lechos bifuncionales de InZr/SAPO-34 con distinta distribución espacial de sitios: lecho no diluido (■) y lecho diluido con inerte (■) (razón InZr:Inerte = 1:10) ($F_{T0} = 25 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $P_T = 800 \text{ kPa}$, $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:4$).	23
Figura 4.9: Efecto de la concentración superficial del metanol (A) sobre la velocidad de reacción y el módulo de Thiele esquematizado al interior de la zeolita, donde: lecho diluido (■) y mezcla física (■).	24
Figura 4.10: Velocidad de formación de etileno en función del ToS a diferentes temperaturas para lechos bifuncionales de InZr/SAPO-34 con distinta distribución espacial de sitios: mezcla física no diluido (■) y lecho doble (■) ($F_{T0} = 25 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $P_T = 800 \text{ kPa}$, $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:4$).	26
Figura 4.11: Velocidad de formación de etileno en función del ToS a diferentes temperaturas para lechos bifuncionales de InZr/SAPO-34 con distinta distribución espacial de sitios: mezcla física no diluido (■) y lecho por contacto íntimo (■) ($F_{T0} = 25 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $P_T = 800 \text{ kPa}$, $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:4$).	27
Figura 4.12: Selectividades hacia cada hidrocarburo, selectividad hacia CO, y rendimiento STY de olefinas y parafinas para catalizadores bifuncionales InZr/SAPO-34 con distinta distribución espacial de sitios para dos condiciones: 350 °C (A) y repetición de la condición inicial (350 °C) (B). ($F_{T0} = 25 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $P_T = 800 \text{ kPa}$, $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:4$).	29
Figura 4.13: Velocidad de formación de etano (A), propano (B), etileno (C) y propileno (D) en función del tiempo de residencia para $p_{\text{CO}_2} = 160 \text{ kPa}$ (■) y $p_{\text{CO}_2} = 80 \text{ kPa}$ (■) sobre lecho InZr/SAPO-34 preparado por mezcla física en razón másica InZr:SAPO-34 1:1 ($T = 280 \text{ °C}$, $F_{T0} = 25\text{-}65 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$)	

¹ , $P_T = 800$ kPa).....	32
Figura 7.1: Distribución de tamaño del cristal para la zeolita pretratada (A) y sin tratar (B).	43
Figura 7.2: Imagen SEM de la zeolita comercial.....	43
Figura 7.3: Imagen SEM de la zeolita pretratada.	44
Figura 7.4: Espectro EDS de la zeolita comercial (A) y de la zeolita pretratada (B).	44
Figura 7.5: Espectro de masa NH_3 -TPD.....	45
Figura 7.6: Comparación entre las velocidades de reacción del catalizador bifuncional InZr/SAPO-34 con zeolita sin tratar (■) y zeolita pretratada con NH_4NO_3 (■) sobre la formación de propano (A) y propileno (B) a distintas temperaturas ($F_{T0} = 25$ ml·min ⁻¹ , $P_T = 800$ kPa, $CO_2:H_2 = 1:4$).	46
Figura 7.7: Velocidades de formación de propano (A) y propileno (B) en función del ToS a diferentes temperaturas para catalizadores bifuncionales de InZr/SAPO-34 preparados por mezcla física en distintas razones másicas InZr:SAPO-34: 1:0,5 (■); 1:1 (■) y 1:2 (■). ($F_{T0} = 25$ ml·min ⁻¹ , $P_T = 800$ kPa, $CO_2:H_2 = 1:4$).	48
Figura 7.8: Velocidad de formación de etano en función del ToS a diferentes temperaturas para lechos bifuncionales de InZr/SAPO-34 con distinta distribución espacial de sitios: mezcla física (■), lecho diluido (■), lecho doble (■), y lecho por contacto íntimo (■) ($F_{T0} = 25$ ml·min ⁻¹ , $P_T = 800$ kPa, $CO_2:H_2 = 1:4$).	51
Figura 7.9: Velocidad de formación de propano en función del ToS a diferentes temperaturas para lechos bifuncionales de InZr/SAPO-34 con distinta distribución espacial de sitios: mezcla física (■), lecho diluido (■), lecho doble (■), y lecho por contacto íntimo (■) ($F_{T0} = 25$ ml·min ⁻¹ , $P_T = 800$ kPa, $CO_2:H_2 = 1:4$).	51
Figura 7.10: Velocidad de formación de propileno en función del ToS a diferentes temperaturas para lechos bifuncionales de InZr/SAPO-34 con distinta distribución espacial de sitios: mezcla física (■), lecho diluido (■), lecho doble (■), y lecho por contacto íntimo (■) ($F_{T0} = 25$ ml·min ⁻¹ , $P_T = 800$ kPa, $CO_2:H_2 = 1:4$).	52
Figura 7.11: Velocidad de formación de CO (A) y CH_4 (B) en función del ToS a diferentes temperaturas para lechos bifuncionales de InZr/SAPO-34 con distinta distribución espacial de sitios: mezcla física (■) y lecho diluido (■) ($F_{T0} = 25$ ml·min ⁻¹ , $P_T = 800$ kPa, $CO_2:H_2 = 1:4$).	52
Figura 7.12: Selectividades hacia cada hidrocarburo, selectividad hacia CO, y rendimiento STY de olefinas y parafinas para catalizadores bifuncionales InZr/SAPO-34 con distinta distribución espacial de sitios a 280 °C ($F_{T0} = 25$ ml·min ⁻¹ , $P_T = 800$ kPa, $CO_2:H_2 = 1:4$).	53

Listado de tablas

Tabla 7.1: Propiedades físicas de la zeolita SAPO-34.....	37
Tabla 7.2: Entalpías y energías libre de Gibbs estándar [45].....	38
Tabla 7.3: Coeficientes para el cálculo de capacidades caloríficas [45].....	38
Tabla 7.4: Constantes de equilibrio.....	39
Tabla 7.5: Propiedades físicas y termodinámicas del CO ₂ , H ₂ y su respectiva mezcla (razón molar 1:4) [46].....	41
Tabla 7.6: Energías de activación y variación de la velocidad de reacción a 350 °C al inicio y final del experimento para el lecho InZr:SAPO-34 con zeolita sin tratar.	45
Tabla 7.7: Energías de activación para el lecho de InZr aislado.....	46
Tabla 7.8: Cercanía al equilibrio de la síntesis de metanol a distintas temperaturas en el lecho de InZr aislado.....	46
Tabla 7.9: Energías de activación y variación de la velocidad de reacción a 350 °C al inicio y final del experimento para el lecho InZr:SAPO-34 1:0,5.....	47
Tabla 7.10: Energías de activación y variación de la velocidad de reacción a 350 °C al inicio y final del experimento para el lecho InZr:SAPO-34 1:1.....	47
Tabla 7.11: Energías de activación y variación de la velocidad de reacción a 350 °C al inicio y final del experimento para el lecho InZr:SAPO-34 1:2.....	47
Tabla 7.12: Razón propano/etano y propileno/etileno obtenidas para cada condición en lecho InZr:SAPO-34 1:0,5.....	48
Tabla 7.13: Razón propano/etano y propileno/etileno obtenidas para cada condición en lecho InZr:SAPO-34 1:1.....	48
Tabla 7.14: Razón propano/etano y propileno/etileno obtenidas para cada condición en lecho InZr:SAPO-34 1:2.....	49
Tabla 7.15: Presiones parciales promedio de MeOH a diferentes temperaturas para cada lecho InZr/SAPO-34 evaluado.....	49
Tabla 7.16: Energías de activación y variación de la velocidad de reacción a 350 °C al inicio y final del experimento para el lecho diluido de InZr:SAPO-34.....	49
Tabla 7.17: Energías de activación y variación de la velocidad de reacción a 350 °C al inicio y final del experimento para el lecho doble de InZr:SAPO-34.	50
Tabla 7.18: Energías de activación y variación de la velocidad de reacción a 350 °C al inicio y final del experimento para el lecho InZr:SAPO-34 por contacto íntimo.	50

Tabla 7.19: Razón propano/etano y propileno/etileno obtenidas para cada condición en lecho diluido de InZr:SAPO-34.	50
Tabla 7.20: Razón propano/etano y propileno/etileno obtenidas para cada condición en lecho doble de InZr:SAPO-34.	50
Tabla 7.21: Razón propano/etano y propileno/etileno obtenidas para cada condición en lecho InZr:SAPO-34 por contacto íntimo.	51

Nomenclatura

Símbolos

A	Factor pre exponencial	-
C	Concentración volumétrica	$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$
C_P	Capacidad calorífica	$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
C_{W-P}	Criterio de Weisz-Prater	-
D	Difusividad	$\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$
d_p	Diámetro de poro	μm
E_{app}	Energía de activación aparente	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
F	Flujo volumétrico	$\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$
ΔH	Entalpía	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
h	Coefficiente de transferencia de calor	$\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$
k	Constante cinética	-
k_b	Constante de Boltzmann	$\text{erg}\cdot\text{K}^{-1}$
k_f	Conductividad térmica	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
K_{eq}	Constante de equilibrio	-
L	Tamaño del cristal	μm
MM	Masa molar	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
MR	Número de Mears	-
\dot{m}	Flujo másico	$\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$
Nu	Número de Nusselt	-
n	Orden de reacción aparente	-
P	Presión	kPa
Pr	Número de Prandtl	-
p	Presión parcial	kPa

R	Constante del gas ideal	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Re	Número de Reynolds	-
R_p	Radio de partícula	cm
r	Velocidad de formación de productos	$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
S	Selectividad	-
S_T	Sección transversal del reactor	cm^2
T	Temperatura	$^{\circ}\text{C} - \text{K}$
u	Velocidad del gas	$\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$
v	Coefficiente estequiométrico	-
\bar{v}	Velocidad media del gas	$\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$
W	Masa de catalizador	g
X	Conversión	-

Letras griegas

η	Cercanía al equilibrio	-
θ	Posición angular del pico	rad
λ	Longitud de onda	nm
μ	Viscosidad	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
ρ	Densidad	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
τ	Tiempo de residencia	s
ϕ	Porosidad del catalizador	.
ϕ_n	Módulo de Thiele	-

Subíndices

i	Componente i	-
0	Condición inicial	-
$298K$	Propiedad a temperatura estándar	-
atm	Atmosférica	-
C_nH_m	Hidrocarburo arbitrario	-
$foward$	Asociado a la velocidad de reacción directa	-
g	Propiedad referente a la fase gas	-
cat	Propiedad referente al catalizador	-

<i>obs</i>	Propiedad observada experimentalmente	-
<i>eff</i>	Propiedad efectiva	-
<i>Kn</i>	Knudsen	-
<i>CO</i>	Relativo al monóxido de carbono	-
<i>CO₂</i>	Relativo al dióxido de carbono	-
<i>out</i>	Propiedad a la salida del reactor	-
<i>in</i>	Propiedad a la entrada del reactor	-
<i>S</i>	Propiedad en la superficie del pellet catalítico	-
<i>T</i>	Propiedad referente al total de la mezcla	-

Abreviaturas

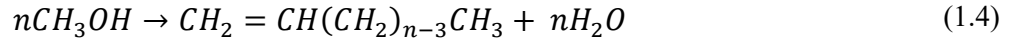
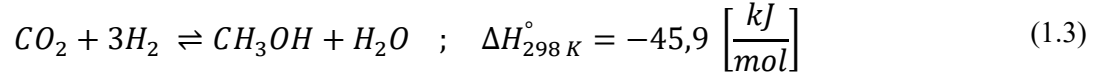
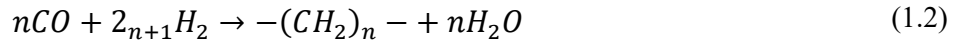
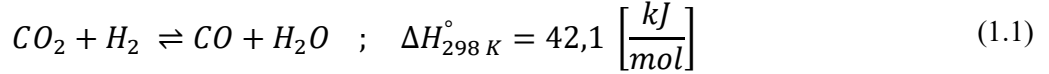
<i>ASF</i>	Distribución de Anderson-Schulz-Flory	-
<i>CHA</i>	Chabazita	-
<i>C₄⁺</i>	Hidrocarburos de cuatro carbonos o más	-
<i>FID</i>	Detector de ionización de llama	-
<i>FT</i>	Fischer-Tropsch	-
<i>InZr</i>	Catalizador de In ₂ O ₃ /ZrO ₂	-
<i>IWI</i>	Impregnación a humedad incipiente	-
<i>MeOH</i>	Metanol	-
<i>MTO</i>	<i>Methanol-to-olefins</i>	-
<i>RWGS</i>	<i>Reverse water-gas shift</i>	-
<i>PCA</i>	Compuestos aromáticos policíclicos	-
<i>PMB</i>	Polimetilbencenos	-
<i>SEM</i>	Microscopía electrónica de barrido	-
<i>STY</i>	<i>Space-time yield</i>	$\text{g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$
<i>TCD</i>	Detector de conductividad térmica	-
<i>ToF</i>	<i>Turnover frequency</i>	$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
<i>ToS</i>	<i>Time on stream</i>	ks
<i>TPD</i>	Desorción a temperatura programada	-
<i>XRD</i>	Difracción de rayos X	-

1. Introducción

Las emisiones de CO₂ hacia la atmósfera durante las últimas décadas han provocado un aumento sostenido del efecto invernadero, generando así un cambio climático a nivel global con impactos negativos en el medioambiente. La actividad antropogénica causante del mayor porcentaje de emisiones de CO₂ es la combustión de combustibles fósiles provenientes del sector energético, transporte e industrial; emitiendo un total de 37,8 gigatoneladas de CO₂ durante 2024 [1]. Actualmente, la captura y procesamiento de CO₂ surge como una alternativa dentro de la industria para mitigar el impacto medioambiental causado por este compuesto. Una opción que ha ganado relevancia en los últimos años es la hidrogenación catalítica de CO₂, puesto que ayudaría a reducir las emisiones de éste al utilizarlo como materia prima sustentable para la síntesis de combustibles y otros compuestos químicos de mayor valor agregado [2], además de promover el uso de energías renovables al ofrecer la oportunidad de utilizar hidrógeno verde como reactivo [3].

Las olefinas ligeras, específicamente, etileno y propileno, son compuestos esenciales en la industria petroquímica para la producción de polímeros como el polietileno de alta y baja densidad (HDPE y LDPE), polipropileno (PP) y policloruro de vinilo (PVC), además de ser precursores clave para la industria textil y de empaquetado [4]. La demanda global actual de etileno y propileno es de 175 y 157 millones de toneladas anuales, respectivamente, observándose un aumento del 4-5% cada año [4]. Los procesos típicos para producir olefinas dependen fuertemente del petróleo crudo (recurso no renovable), por lo que la producción de éstas a partir de CO₂ posee un futuro prometedor tanto a nivel económico como ambiental [4]. No obstante, dado que el CO₂ es una molécula termodinámicamente estable, su conversión implica un alto requerimiento energético [5]. Sumado a lo anterior, las barreras energéticas requeridas para la formación del enlace C-C en la producción de olefinas dificultan aún más el proceso [5]. Por ello, resulta esencial desarrollar catalizadores que permitan superar estas barreras de manera eficiente.

Existen dos rutas para la síntesis de olefinas ligeras a partir de CO₂: la ruta de Fischer-Tropsch modificada y la ruta mediada por metanol. En la primera de ellas, el CO₂ es convertido a CO mediante la *reverse water-gas shift reaction* (RWGS) (ec. 1.1) para posteriormente ser transformado en olefinas vía síntesis de Fischer-Tropsch (ec. 1.2). Por otro lado, la ruta mediada por metanol implica la síntesis de metanol (ec. 1.3) en un catalizador optimizado para dicho propósito, y su posterior conversión a olefinas mediante el proceso *methanol to olefins* (MTO) (ec. 1.4) [6].



En la síntesis de Fischer-Tropsch, la distribución de los hidrocarburos producidos es gobernada por el modelo de probabilidad de Anderson-Schulz-Flory (ASF) [7]. Este modelo de distribución no es selectivo hacia ninguna fracción específica de hidrocarburos. Para el caso de los hidrocarburos C₂-C₄, se estima que la selectividad máxima posible es del 58% [7]. Debido a esta limitación, resulta más atractivo el estudio sobre la ruta mediada por metanol con el fin de obtener mayores selectividades hacia olefinas ligeras.

La reacción MTO fue propuesta inicialmente por la Mobil Corporation en 1977 y desde ese entonces ha sido investigada en profundidad por distintas instituciones y compañías, logrando avances significativos en aspectos como el mecanismo de reacción, la síntesis del catalizador, y su aplicación comercial [8]. Respecto al mecanismo de reacción, la literatura más reciente ha establecido que la reacción sigue un mecanismo indirecto, siendo el más aceptado el representado en la Figura 1.1. Primero, el metanol adsorbido forma las especies intermediarias (CH₂)_n que conforman la reserva de hidrocarburos. Luego, estos intermediarios reaccionan nuevamente con el metanol para producir olefinas ligeras, o bien son eventualmente convertidos en olefinas pesadas, parafinas y/o compuestos

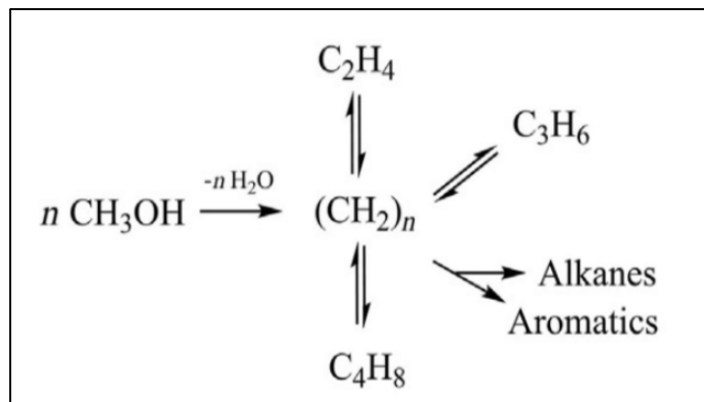


Figura 1.1: Mecanismo por reserva de hidrocarburos propuesto para la conversión de metanol en la reacción MTO (Adaptado de [9]).

aromáticos mediante procesos de condensación, alquilación, ciclización e hidrogenación [9].

Generalmente, la ruta mediada por metanol utiliza catalizadores basados en Cu para la síntesis de metanol y zeolitas para la reacción MTO. Sin embargo, los catalizadores basados en Cu presentan una mayor actividad catalítica para temperaturas relativamente bajas ($< 300\text{ }^{\circ}\text{C}$), mientras que el proceso MTO es llevado a cabo a temperaturas sobre los $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (debido al requerimiento energético para la formación del enlace C-C) [10], por lo que se requiere un catalizador lo suficientemente activo para la síntesis de metanol, y que a su vez sea estable a altas temperaturas para lograr la conversión de CO_2 a olefinas ligeras de manera efectiva.

Los materiales basados en óxidos metálicos han surgido como una alternativa altamente eficiente para el objetivo anteriormente mencionado, particularmente, aquellos basados en In. El In_2O_3 puro es capaz de convertir 7,1% de CO_2 con una selectividad hacia metanol del 39,7% a 330°C y 5 MPa [6]. Asimismo, Martin *et al.* [11] reportaron que el In_2O_3 soportado en ZrO_2 exhibe una alta actividad catalítica, alcanzando una selectividad hacia metanol del 99,8% a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 5 MPa, además de mostrar una alta estabilidad al operar por 1000 h bajo las mismas condiciones, lo que permitiría su uso en un catalizador bifuncional que acople la síntesis de metanol con la reacción MTO.

La zeolita SAPO-34 se presenta como el mejor catalizador para la reacción MTO debido a su alta selectividad hacia olefinas ligeras ($\text{C}_2^{\text{=}}\text{-C}_4^{\text{=}}$) [12]. Este material se caracteriza por su estructura tipo chabazita (CHA), la cual posee celdas grandes ($6,7 \times 10,9\text{ \AA}$) interconectadas por poros pequeños de 0,38 nm que permiten el paso de hidrocarburos lineales pequeños (*i.e.* parafinas y olefinas ligeras) a través de ellos, mientras retienen dentro de las celdas a aquellas moléculas de mayor tamaño [9]. Sin embargo, este tamaño reducido de poros produce una rápida desactivación de la zeolita [5]. Los sitios ácidos presentes en la zeolita son clave para la conversión de los intermediarios de reacción hacia hidrocarburos valiosos [12]. Paralelamente, la estructura de los poros también juega un rol vital en la actividad, selectividad y estabilidad de la zeolita al regular la transferencia de materia de reactivos y productos [13]. Adicionalmente, la cantidad de sitios ácidos de la zeolita puede ser modificada a través de un intercambio entre los cationes presentes en su superficie (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , entre otros) con diferentes iones metálicos, obteniéndose un efecto distinto en la acidez de la superficie según el ion utilizado [14]. Así, la modificación de las propiedades ácidas de la zeolita representa una estrategia eficaz para controlar la distribución de los productos de la reacción [12].

En vista de lo anterior, el acople de un catalizador de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (para la síntesis de metanol) con la zeolita SAPO-34 (para llevar a cabo la reacción MTO) expone un enorme potencial para la transformación directa del CO_2 hacia olefinas ligeras vía ruta mediada por metanol, puesto que, si

bien la hidrogenación de CO₂ por si sola es desfavorable termodinámicamente, un esquema de reacción tándem entre ésta y la reacción MTO por medio de un catalizador bifuncional haría que el proceso en su totalidad fuera viable debido a la sinergia entre las dos reacciones [12].

Se han investigado distintos catalizadores bifuncionales compuestos por óxidos metálicos combinados con SAPO-34 para la hidrogenación de CO₂ a olefinas ligeras, entre los cuales destacan: ZnO-ZrO₂/SAPO-34 [15], ZnGa₂O₄/SAPO-34 [16], CuZnZr/SAPO-34 [17], e incluso In₂O₃-ZrO₂/SAPO-34 [18]. Estos estudios demuestran que la formación de olefinas ligeras se ve mejorada al considerar un esquema de reacción tándem que integra la síntesis de metanol y la reacción MTO; reportando además el efecto de las distintas condiciones de operación (*e.g.* temperatura, presión, velocidad espacial, etc.) sobre la conversión de CO₂ y la selectividad hacia olefinas ligeras. Sin embargo, aún existe controversia sobre el efecto de la configuración del lecho catalítico en estos parámetros de rendimiento. Asimismo, la literatura no muestra evidencias claras de cómo la proporción másica de ambos catalizadores afecta la distribución de los productos.

En este trabajo, se estudió la hidrogenación de CO₂ a olefinas ligeras sobre lechos catalíticos de In₂O₃/ZrO₂ (sitios redox) y SAPO-34 (sitios ácidos) con el propósito de evaluar cómo la proporción másica entre ambos catalizadores influye en la selectividad hacia olefinas ligeras y la conversión de CO₂. Para ello, se llevaron a cabo pruebas cinéticas en un reactor de lecho fijo empleando mezclas físicas de In₂O₃/ZrO₂ y SAPO-34 en distintas razones másicas. Adicionalmente, se estudió el efecto de la distribución espacial de los sitios redox y ácidos sobre el rendimiento de olefinas ligeras a través de tres configuraciones distintas para el lecho catalítico, modificando la proximidad entre los catalizadores en cada una de ellas.

2. Objetivos

2.1. Objetivo general

Estudiar la hidrogenación de CO₂ a olefinas ligeras sobre lechos catalíticos de In₂O₃/ZrO₂ + Zeolita.

2.2. Objetivos específicos

- Evaluar la influencia de la razón entre sitios redox y sitios ácidos sobre la actividad catalítica y la selectividad a olefinas ligeras.
- Estudiar el efecto de la distribución de sitios (redox/ácidos) en lechos catalíticos bifuncionales, sobre el rendimiento de olefinas ligeras.

3. Metodología

3.1. Preparación de catalizadores

3.1.1. Síntesis de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$

Se preparó un catalizador de In_2O_3 soportado en ZrO_2 (Saint Gobain, 99,9%) 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 105°C para lograr una alta carga del elemento activo (*i.e.* 13,5 %w/w). Posteriormente, el material fue tratado en aire estancado a 500°C durante 4 h con una rampa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.1.2. Pretratamiento de zeolita SAPO-34

La metodología utilizada fue similar a la reportada por Di Iorio *et al.* [19]. Se utilizó como material base zeolita SAPO-34 comercial (ACS Material, tipo A). La zeolita fue sometida a un intercambio iónico con una solución acuosa 0,1 M de NH_4NO_3 (Merck, 99,9%) (100 ml de solución por g de muestra) durante 9 h a 80°C y una agitación constante de 300 RPM. La muestra resultante fue lavada con agua destilada y centrifugada por 5 min a 5000 RPM sucesivamente (4 veces). Posteriormente, la muestra fue secada a 50°C por 24 h. Finalmente, la zeolita pretratada fue calcinada en aire estancado en una mufla a 500°C por 4 h con una rampa de calentamiento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.2. Caracterización de catalizadores

3.2.1. Difracción de Rayos-X (XRD)

Con el propósito de identificar alguna modificación de las fases cristalinas de la SAPO-34 posterior al pretratamiento con NH_4NO_3 , se caracterizó la superficie de la zeolita con XRD. Para ello, se utilizó un difractómetro Bruker AXS D4 (Laboratorio de Difracción de Rayos X del Instituto de Geología Económica Aplicada, Universidad de Concepción) con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154$ nm) a una velocidad de $0,02^\circ/\text{s}$ para un rango de medición entre 2 y 90° .

3.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se registraron imágenes de la zeolita antes y después del pretratamiento con NH_4NO_3 mediante SEM con el equipo Zeiss Gemini SEM 360 (Laboratorio de Microscopía VRID, Universidad de Concepción). Por cada muestra, se dispuso de 4 imágenes diferentes a partir de las cuales se midió el

tamaño medio del cristal de la SAPO-34 utilizando el software ImageJ. Además, se realizó el análisis elemental de las muestras mediante EDS con el fin de calcular la razón molar Si/Al de cada una.

3.2.3. Área superficial por método BET

El área superficial, junto con el volumen y distribución de tamaño de poros de la zeolita fue determinada por la fisisorción de N₂ a 77 K descrita por la isoterma Brunauer-Emmett-Teller (BET) [20] mediante el equipo Micrometrics Gemini VII 2390t. Previo a cada prueba, las muestras fueron sometidas a un proceso de desgasificación a 150°C, utilizando un flujo continuo de N₂ puro durante toda la noche.

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

Con el objetivo de cuantificar la cantidad total de sitios ácidos en la superficie de la zeolita pretratada, se realizó un TPD-NH₃. La muestra de zeolita, previamente tratada con NH₄NO₃ (sección 3.1.2) se secó a 105 °C durante 24 h para remover el contenido de agua y el amoníaco fisisorbido en la superficie del material. Se depositaron 0,12 g de muestra pelletizada (230-380 μm) en un reactor de cuarzo con forma de “U” acoplado al equipo ChemBet 3000 TPR/TPD (Quantachrome). Paralelamente, un espectrómetro de masa Pfeiffer Omnistar GSD 320 fue utilizado para identificar los compuestos gaseosos a la salida del reactor.

La muestra fue sometida a un flujo de He (Linde, 99,999%) de 30 ml/min desde temperatura ambiente hasta los 800 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. La cantidad de NH₃ desorbido fue cuantificada por un detector de conductividad térmica (TCD) previamente calibrado y configurado con una atenuación de 32 y una sensibilidad de 120.

3.3. Pruebas cinéticas a 8 bar

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 cilíndrico eléctrico. La temperatura fue controlada y monitoreada con un controlador de temperatura (OMEGA CN7200) equipado con una termocupla tipo K, la cual fue 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, mientras que la presión del sistema se ajustó mediante un *back pressure regulator* (Equilibar). La composición de los gases efluentes del reactor se analizó en un cromatógrafo de gases (SRI 8610C) equipado con dos columnas capilares (15 m × 0,53 mm, 2,0u MXT-WAX; 30

m × 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 con metanador (FIDm) y un TCD, registrando mediciones cada 30 minutos.

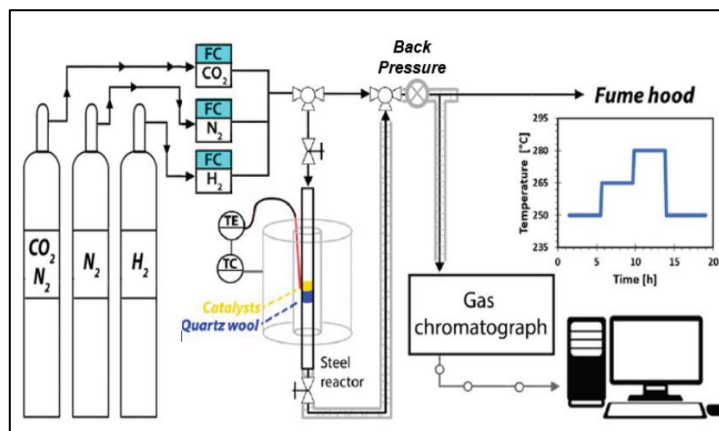


Figura 3.1: Esquema del sistema de reacción experimental.

El detector FID fue utilizado para cuantificar las fracciones de: etano, etileno, propano, propileno y el resto de hidrocarburos pesados (C_4^+); mientras que el detector FIDm permitió cuantificar las fracciones de CH_4 , CO y CH_3OH . Por último, el detector TCD fue utilizado para medir la fracción de N_2 , CO_2 y CO (como alternativa al medido por el FIDm).

Para cada experimento, se fijó la masa de InZr en 0,12 g y se cargó una cantidad equivalente de arena de cuarzo (Sigma-Aldrich, lavada con 2,0 M HNO_3) para mejorar la transferencia de calor dentro del lecho. Tanto el InZr como la SAPO-34 fueron prensados y tamizados hasta obtener un tamaño de partícula de entre 230-380 μm . Las muestras fueron reducidas *in situ* a presión atmosférica con un flujo de H_2 de 35 ml/min desde temperatura ambiente hasta los 350 °C por 1 h (rampa de 1 °C/min).

En primer lugar, se estudió la cinética de la síntesis de metanol en el catalizador de InZr sin zeolita con el fin de visualizar la distribución de los productos bajo las condiciones experimentales utilizadas. Luego, para estudiar el efecto de la razón InZr-Zeolita, se prepararon catalizadores bifuncionales mediante mezclado físico simple del In_2O_3/ZrO_2 con la SAPO-34 para tres razones másicas InZr:SAPO-34 distintas: 1:0,5, 1:1 y 1:2. 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. Por otro lado, se analizaron tres lechos adicionales (razón másica 1:1) para estudiar el efecto de la distribución espacial de sitios sobre el rendimiento de olefinas ligeras (ver Figura 3.2). El primero de ellos fue una mezcla física diluida con arena de cuarzo (razón 1:10 respecto al InZr)

para disminuir la proximidad entre el InZr y la SAPO-34. El segundo lecho consistió en un lecho doble de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ y SAPO-34 separados por una capa de arena de cuarzo. Por último, se preparó un lecho mediante mezclado físico por contacto íntimo para aumentar tanto la proximidad como el área interfacial de ambos catalizadores.

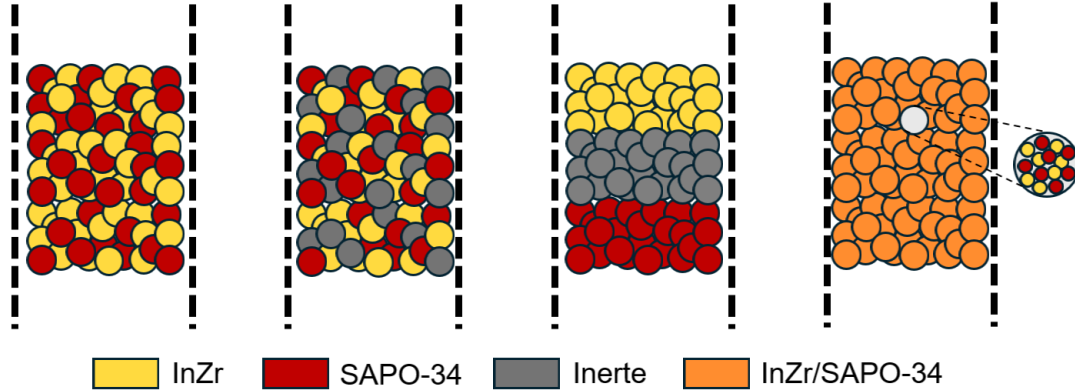


Figura 3.2: Distribución de catalizadores según el tipo de lecho (de izquierda a derecha): mezcla física (no diluido), lecho diluido, lecho doble y lecho por contacto íntimo.

Utilizando el esquema experimental descrito anteriormente, se estudió la cinética de los catalizadores bifuncionales a 8 bar en un rango de temperatura de entre 220-350 °C para un flujo de alimentación de 25 mL/min y una razón de reactivos $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:4$. Cada condición se mantuvo por 2,5 h con tal de asegurar el estado estacionario en las mediciones. Además, se evaluó la desactivación de la zeolita utilizando como referencia las mediciones a 350 °C al inicio y final de cada prueba cinética. Por otra parte, se estudió el efecto de la velocidad espacial a 280 °C variando el flujo de alimentación (25, 40, 50 y 65 mL/min) para dos razones de reactivos $\text{CO}_2:\text{H}_2$ (1:4 y 1:8).

3.4. Tratamiento de datos cinéticos

Dado que las conversiones de CO_2 obtenidas son lo suficientemente bajas (*i.e.* menores al 25%), se asumió la condición de reactor diferencial. De esta manera, la velocidad de reacción neta (r_i) de cada componente se calcula de la siguiente manera:

$$r_i = \left(\frac{p_i}{P_T} \right) \times P_{atm} \cdot \frac{F_T}{RT} \cdot \frac{1}{N^\circ \text{ sitios (mol)}} \quad (3.1)$$

Donde, p_i es la presión parcial del componente respectivo, P_T es la presión total, P_{atm} es la presión atmosférica, F_T es el flujo volumétrico que ingresa al reactor, R es la constante de los gases ideales y

T es la temperatura.

Para comparar el desempeño de los distintos lechos catalíticos, se calcula la conversión de CO_2 (X_{CO_2}), la selectividad a CO (S_{CO}), la selectividad hacia cada tipo de hidrocarburo producido (*i.e.* metano, parafinas, olefinas y C_4^+) ($S_{\text{C}_n\text{H}_m}$), y el rendimiento de olefinas y parafinas mediante el *space time yield* (STY). La conversión de CO_2 fue calculada a partir de la siguiente ecuación, en donde el flujo de entrada de CO_2 fue estimado a partir de un balance de materia atómico de carbono en el efluente del reactor.

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{F_{\text{CO}_2, \text{in}} - F_{\text{CO}_2, \text{out}}}{F_{\text{CO}_2, \text{in}}} \times 100\% \quad (3.2)$$

La selectividad del CO y la del resto de hidrocarburos fueron calculadas mediante la siguientes ecuaciones:

$$S_{\text{CO}} = \frac{p_{\text{CO}, \text{out}}}{p_{\text{CO}_2, \text{in}} - p_{\text{CO}_2, \text{out}}} \times 100\% \quad (3.3)$$

$$S_{\text{C}_n\text{H}_m} = \frac{p_{\text{C}_n\text{H}_m, \text{out}}}{\sum p_{\text{C}_n\text{H}_m, \text{out}}} \times 100\% \quad (3.4)$$

Por último, el rendimiento de olefinas y parafinas fue calculado de la siguiente forma:

$$\text{STY (parafinas)} = \frac{\dot{m}_{\text{C}_2\text{H}_6, \text{out}} + \dot{m}_{\text{C}_3\text{H}_8, \text{out}}}{W_{\text{SAPO-34}}} \quad (3.5)$$

$$\text{STY (olefinas)} = \frac{\dot{m}_{\text{C}_2\text{H}_4, \text{out}} + \dot{m}_{\text{C}_3\text{H}_6, \text{out}}}{W_{\text{SAPO-34}}} \quad (3.6)$$

Donde, \dot{m} representa el flujo másico de cada compuesto y W es la masa de catalizador.

También, se estimaron las energías de activación aparente de cada reacción (E_{app}) a partir de la linealización de la ecuación de Arrhenius en un rango de baja temperatura (220-280 °C).

$$\ln(r_i^+) = -\frac{E_{\text{app}}}{R} \left(\frac{1000}{T} \right) + \ln(A) \quad (3.7)$$

Donde, r_i^+ es la velocidad de reacción directa y A es el factor preexponencial.

3.5. Equilibrio termodinámico y limitaciones de transporte

Con el objetivo de cuantificar las desviaciones respecto del régimen cinético en el reactor, se dispone de criterios que permiten discriminar a partir de los datos experimentales obtenidos si dichas desviaciones están presentes durante la realización de los experimentos. A continuación, se describen los criterios utilizados en este trabajo.

3.5.1. Cercanía al equilibrio

Para comprobar que la cinética observada experimentalmente no se encuentra influenciada por la reacción inversa, es decir, lejos del equilibrio termodinámico, se calcula el parámetro de cercanía al equilibrio (η) para cada reacción involucrada.

$$\eta = \frac{1}{K_{eq}} \cdot \prod p_i^{v_i} ; p_i (\text{bar}) \quad (3.8)$$

Donde, K_{eq} es la constante de equilibrio de la reacción y v_i es el coeficiente estequiométrico de reactivos y productos. El cálculo de la constante de equilibrio de cada reacción se hizo mediante el procedimiento descrito en el Anexo 7.2. Se calcularon las cercanías al equilibrio para cada punto experimental estudiado mediante las concentraciones promedio de los componentes en el reactor. En ningún caso se obtuvo un valor superior a 1% de cercanía.

3.5.2. Criterio de Weisz-Prater

Para evaluar la influencia de la difusión intrapartícula sobre la actividad catalítica se utiliza el criterio de Weisz-Prater (C_{WP}). Este último es un parámetro adimensional que compara la velocidad de reacción observada experimentalmente (r_{obs}) con la velocidad de transporte de masa de los reactivos hacia los sitios activos a través de los poros del pellet catalítico.

$$C_{WP} = \frac{r_{obs} \cdot R_p^2}{C_s \cdot D_{eff}} \leq 0,3 \quad (3.9)$$

Donde, R_p , C_s y D_{eff} representan el radio de partícula, la concentración superficial de reactivo en el pellet y el coeficiente de difusión efectiva, respectivamente.

Un valor del criterio menor o igual a 0,3 indica que las limitaciones por transferencia de masa

son despreciables para reacciones de orden 2 o inferior. Por el contrario, valores superiores a 6 sugieren la presencia de limitaciones significativas debido a la difusión intrapartícula [21]. Se estimó el C_{WP} para la condición de reacción más desfavorable (ver Anexo 7.3), descartando la existencia de limitaciones internas en todas las pruebas cinéticas realizadas.

3.5.3. Criterio de Mears

Por último, para descartar la existencia de limitaciones por transferencia de calor, se establece el criterio de Mears (MR), el cual indica que la temperatura del seno del fluido será similar a la temperatura en la superficie externa de la partícula cuando se cumpla la siguiente desigualdad [22].

$$MR = \left| \frac{\Delta H_{rx}(r_{obs})R_p E_{app}}{hT^2R} \right| < 0,15 \quad (3.10)$$

Donde, ΔH_{rx} es la entalpía estándar de la reacción y h es el coeficiente de transferencia de calor. Se estimó el MR para la condición de reacción más desfavorable (ver Anexo 7.3), descartando la existencia de limitaciones por transferencia de calor en todas las pruebas cinéticas realizadas.

Mediante los criterios descritos en esta sección, se justificó que el equipo utilizado para las pruebas cinéticas operaba en ausencia de limitaciones de transporte y lejos del equilibrio termodinámico y, por lo tanto, es adecuado para la mediciones cinéticas realizadas.

4. Resultados y discusión

4.1. Caracterización de catalizadores

Con el fin de identificar si el pretratamiento con NH_4NO_3 modificó la estructura cristalina de la zeolita, se efectuó análisis XRD antes y después de este mismo. El patrón obtenido se muestra en la Figura 4.1. junto con el patrón de la zeolita previo al tratamiento. Se observaron seis picos ($2\theta = 9,6; 13,0; 16,2; 19,2; 20,8; 26,2$ y $31,3$) que se corresponden directamente con los picos característicos de la SAPO-34 [23]. Se logra apreciar que la intensidad de todos los picos se vio disminuida una vez realizado el pretratamiento, además de observarse una línea base curvada en el patrón de la zeolita pretratada, lo cual indica una pérdida de cristalinidad del material [24].

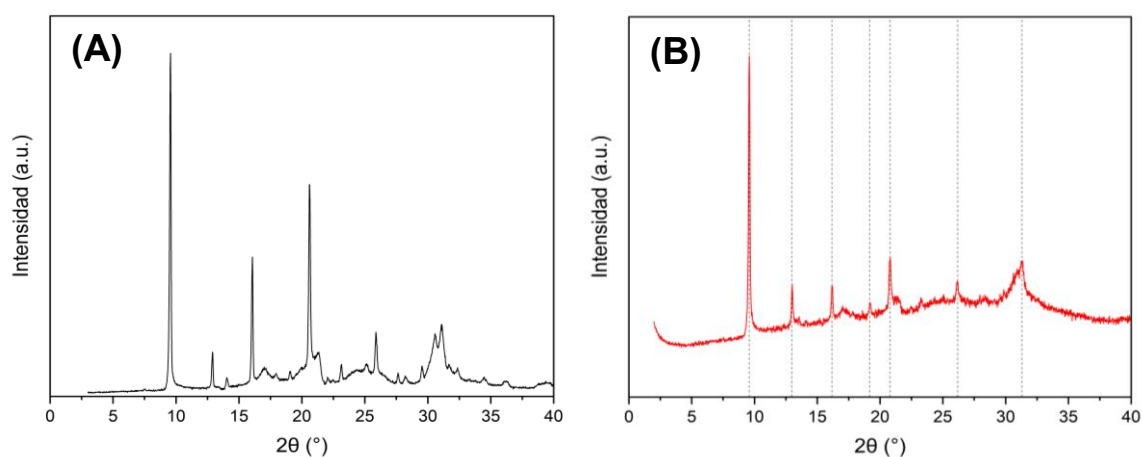


Figura 4.1: Patrón XRD de la SAPO-34 antes (A) y después (B) del tratamiento con NH_4NO_3 .

También, se obtuvieron imágenes SEM con EDS acoplado de la SAPO-34 previo y posterior al pretratamiento con NH_4NO_3 (Anexo 7.4). Las imágenes resultantes y el análisis EDS demuestran la contaminación de la SAPO-34 con carbono residual posterior al pretratamiento. Además, se evidencia claramente la modificación estructural de la zeolita, validando la discusión realizada sobre los patrones XRD. Se determinó el tamaño medio del cristal para ambas muestras, obteniendo un valor de $3,9$ y $3,1 \mu\text{m}$ para la zeolita comercial y pretratada con NH_4NO_3 , respectivamente.

Generalmente, la densidad de sitios ácidos de la zeolita se relaciona directamente con su contenido de Si y Al, ya que, estructuralmente, los sitios ácidos son constituidos por grupos hidroxilos Si-OH-Al presentes en el cristal de la zeolita [12], [25]. El análisis EDS permitió calcular la razón molar Si/Al de las muestras, obteniendo un valor idéntico para ambas de $0,25$. En base a lo anterior, se concluye que el pretratamiento no alteró la cantidad de sitios ácidos de la SAPO-34, más si modificó inadvertidamente la estructura de esta mediante la reducción del grado de cristalinidad y del tamaño

medio del cristal.

La Figura 4.2 muestra la curva de TPD-NH₃ de la zeolita pretratada con NH₄NO₃ previo a la calcinación de ésta. Se obtuvo una señal que se extiende entre los 100-310 °C, la cual se atribuye a la remoción del contenido de agua de la superficie de la zeolita. En efecto, analizando el espectro de masa en línea del experimento (ver Anexo 7.5), se observa agua (señal m/z = 18) dentro del mismo rango de temperatura anteriormente mencionado.

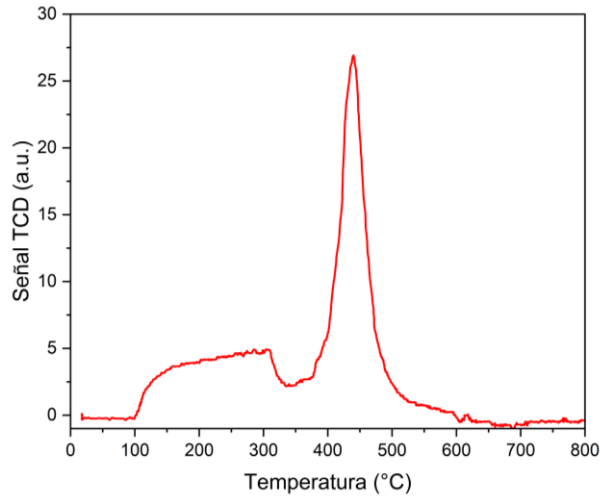


Figura 4.2: Perfil TPD-NH₃ de la SAPO-34 post tratamiento con NH₄NO₃

Por otra parte, el pico de alta intensidad obtenido en el rango de 350-500 °C se asocia directamente con la cantidad de sitios ácidos fuertes (*i.e.* sitios Brønsted) presentes en la superficie de la zeolita [23], los cuales están estrechamente relacionados con la selectividad hacia olefinas ligeras [18], [26]. Integrando el área bajo la curva del pico en cuestión, se obtuvo una concentración de sitios Brønsted de 4,14 mmol/g. El valor más alto de este parámetro que se encontró en la literatura fue de 2,6 mmol/g [27], lo cual sugiere que el valor obtenido representa una sobreestimación del número real de sitios Brønsted, por lo tanto, se hipotetiza que algún otro compuesto está influenciando la medición en el TCD del amoníaco desorbido a alta temperatura.

4.2. Síntesis de metanol sobre In₂O₃/ZrO₂

Se realizaron experimentos cinéticos sobre el catalizador de In₂O₃/ZrO₂ a distintas temperaturas con el fin de visualizar la distribución de los productos (*i.e.* CO, CH₄ y metanol) bajo las condiciones de reacción estudiadas. El CO resultó ser el producto más abundante en todo el rango de temperatura seguido por el metanol, mientras que el CH₄ representó menos del 1% de la composición del efluente del reactor en todas las condiciones.

La Figura 4.3 muestra el gráfico tipo Arrhenius para la formación de CO y metanol (junto con sus respectivas energías de activación) en el rango de temperaturas estudiado. Al comparar las energías de activación obtenidas con las reportadas para el catalizador comercial de Cu-ZnO ($42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para el metanol y $126 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para el CO) [28], se evidencia un aumento significativo en la energía de activación del metanol, mientras que la del CO es prácticamente idéntica. Esto indica que el catalizador de InZr es más activo hacia metanol a altas temperaturas que el Cu-ZnO, lo cual justificaría su uso por sobre este último para llevar a cabo la conversión de CO_2 hacia olefinas ligeras.

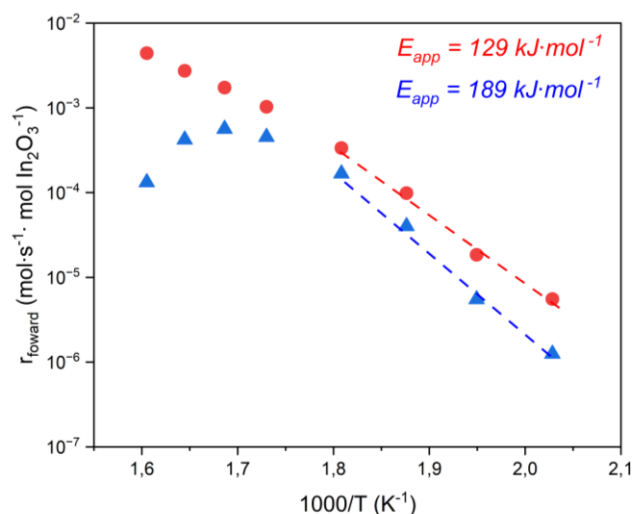


Figura 4.3: Gráfico tipo Arrhenius y energías de activación de MeOH (■) y CO (●) sobre el catalizador de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ para $T = 220\text{-}350 \text{ }^\circ\text{C}$ ($F_{\text{T0}} = 25 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $P_{\text{T}} = 800 \text{ kPa}$, $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:4$)

Se observa que la velocidad de formación de metanol aumenta con la temperatura en el rango de $220\text{-}305 \text{ }^\circ\text{C}$, sin embargo, a temperaturas mayores, esta empieza a disminuir ya que se ve desfavorecida termodinámicamente por la naturaleza exotérmica de la síntesis de metanol [18]. Además, la cercanía al equilibrio de esta última alcanza un valor de entre 20-30% en el rango de $320\text{-}350 \text{ }^\circ\text{C}$, lo cual también explica la disminución gradual de la velocidad de reacción directa a altas temperaturas. Por otro lado, la velocidad de formación de CO aumenta monótonamente con la temperatura, alcanzando una selectividad del 97% a $350 \text{ }^\circ\text{C}$. Lo anterior se debe a que la RWGS es endotérmica, es decir, la formación de CO se ve favorecida a mayores temperaturas, por lo que el equilibrio entre ambas reacciones sigue direcciones opuestas. La conversión de CO_2 máxima alcanzada fue del 10,9% a $350 \text{ }^\circ\text{C}$. Adicionalmente, no hubo evidencias de desactivación del catalizador en toda la duración del experimento (25 h).

De esta manera, se corroboró la eficiencia del catalizador de InZr para la síntesis de metanol a altas temperaturas. Según lo reportado en literatura, el In_2O_3 mejora la activación del CO_2 y H_2 para

las condiciones de estudio mediante la promoción de vacancias de oxígeno (*i.e.* sitios redox), en comparación al catalizador comercial de Cu-ZnO-Al₂O₃, el cual presenta una menor actividad y vida útil bajo las mismas condiciones [29]. Además, la adición de ZrO₂ aumenta el número de vacancias de oxígeno, es decir, de sitios activos, mientras que previene la sinterización del óxido metálico [11]. Sumado a lo anterior, Gao *et al.* [10] reportaron que los intermediarios involucrados en la síntesis de metanol eran más estables en la vacancia de oxígeno próxima al Zr que en la vacancia del In₂O₃ puro.

4.3. Síntesis de olefinas sobre lecho bifuncional InZr/SAPO-34

4.3.1. Efecto del pretratamiento con NH₄NO₃

La Figura 4.4 presenta las velocidades de formación de etano y etileno en lechos bifuncionales de InZr/SAPO-34 preparados por mezcla física, contrastando la zeolita sin tratar con aquella tratada con NH₄NO₃. Para el caso del lecho con zeolita pretratada, se obtuvo una velocidad de formación de

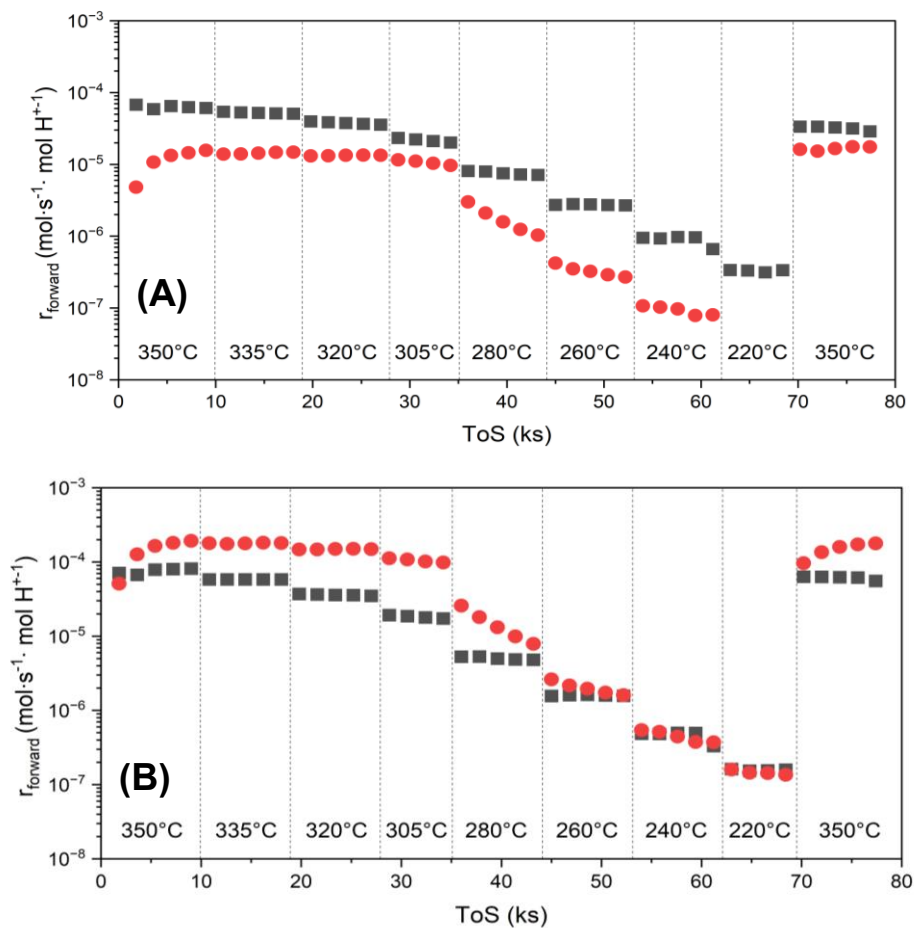


Figura 4.4: Comparación entre las velocidades de reacción del catalizador bifuncional InZr/SAPO-34 con zeolita sin tratar (■) y zeolita pretratada con NH₄NO₃ (●) sobre la formación de etano (A) y etileno (B) a distintas temperaturas ($F_{T0} = 25 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $P_T = 800 \text{ kPa}$, $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:4$).

parafinas menor (en comparación al lecho con zeolita sin tratar) en todo el rango de temperaturas evaluado. Por el contrario, la formación de olefinas presentó un aumento considerable a temperaturas mayores a 280 °C. Así, la selectividad de parafinas pasó de un 34% a un 14%, mientras que la selectividad de olefinas aumentó de 49% a 75% como consecuencia del pretratamiento. A 350 °C, la formación de etano fue 1,8 veces menor, observándose una tendencia similar en la formación de propano (ver Anexo 7.6). Por otro lado, se observó una velocidad 2,3 y 1,7 veces mayor para la formación de etileno y propileno, respectivamente (ver Anexo 7.6). Al considerar la totalidad de hidrocarburos producidos a esta temperatura, la velocidad de formación de estos fue 1,4 veces mayor en la zeolita pretratada, lo cual se ve reflejado en un aumento de la conversión de CO₂ (del 12% al 24%). No obstante, el CO sigue siendo el producto más abundante.

El aumento en la formación de hidrocarburos y de la selectividad hacia olefinas ligeras se atribuye exclusivamente a la disminución del tamaño de cristal de la zeolita pretratada (ver sección 4.1). En la literatura existe un consenso claro de que un menor tamaño de cristal favorece la selectividad hacia olefinas ligeras, debido a la mejora en la difusividad intracristalina de los productos formados provocada por la reducción de la trayectoria de difusión [30], [31]. Esto último también permite que una mayor cantidad de reactivo (metanol) ingrese a los sitios ácidos de la zeolita, mejorando así la actividad catalítica [12]. Goud *et al.* [5] reportaron que un menor tamaño de cristal de SAPO-34 aumenta la razón O/P (olefinas/parafinas), lo cual es concordante con lo observado en la zeolita pretratada. En base a lo anterior, el pretratamiento con NH₄NO₃ logró mejorar la eficiencia de la reacción MTO en el lecho de InZr/SAPO-34 al aumentar la conversión de CO₂ y la selectividad hacia olefinas ligeras, además de disminuir la formación de parafinas.

4.3.2. Efecto de la razón InZr:SAPO-34

La Figura 4.5 muestra las velocidades de formación de etano y etileno en función del *time-on-stream* (ToS) a diferentes temperaturas para las tres razones másicas InZr:SAPO-34 evaluadas. Se observa que, a bajas temperaturas (220-280 °C), existe un incremento en la formación de etano conforme aumenta la masa de zeolita en el lecho, es decir, un número mayor de sitios ácidos favorece la producción de etano. No obstante, a temperaturas mayores, la velocidad de formación de etano tiende a estabilizarse, mostrando un comportamiento asintótico en los tres lechos y alcanzando valores prácticamente idénticos en cada uno de ellos. Por otra parte, la formación de etileno, propano y propileno (ver Anexo 7.8) exhibe un comportamiento similar al del etano a bajas temperaturas. Sin embargo, al aumentar la temperatura, la dependencia con la razón másica se ve modificada, llegándose

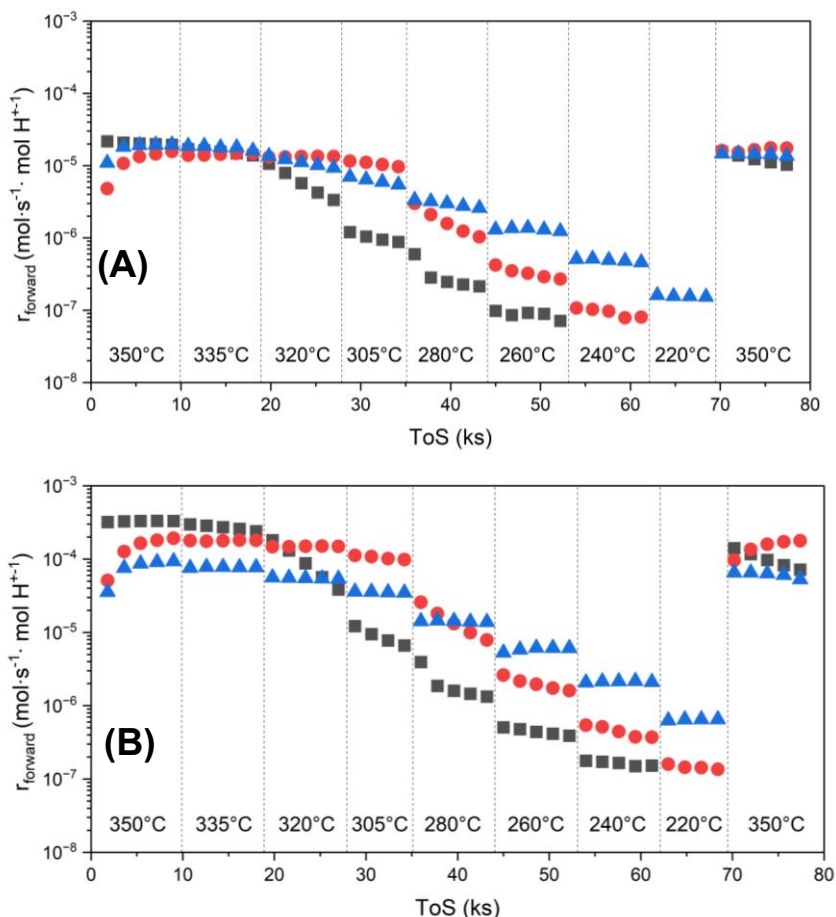


Figura 4.5: Velocidades de formación de etano (A) y etileno (B) en función del ToS a diferentes temperaturas para lechos bifuncionales de InZr/SAPO-34 preparados por mezcla física en distintas razones másicas InZr:SAPO-34: 1:0,5 (■); 1:1 (●) y 1:2 (▲). ($F_{T0} = 25 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $P_T = 800 \text{ kPa}$, $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:4$).

a observar una proporcionalidad inversa de la velocidad de formación de estos hidrocarburos con respecto a la masa de zeolita a 350 °C. El aumento de la velocidad de formación de hidrocarburos con la temperatura es coherente desde un punto de vista físico, puesto que a mayores temperaturas la formación del enlace C-C se ve favorecida cinéticamente [32], sin embargo, tal como se discutió en la sección 4.2, la síntesis de metanol se ve limitada termodinámicamente, lo que genera un déficit de metanol para ser transformado en hidrocarburos y explica el comportamiento asintótico observado a 335 °C y 350 °C.

En cuanto a la conversión de CO_2 , esta registró un valor de 19,6%; 24,1% y 19,6% para las razones másicas 1:0,5; 1:1 y 1:2, respectivamente, siendo en los tres casos mayor que la obtenida en el catalizador de InZr sin zeolita (12,0%), confirmando así la sinergia entre la síntesis de metanol y la reacción MTO mediante la aplicación de un lecho bifuncional que acople ambas reacciones [16], [18]. A pesar de esto, no se observa una relación clara entre este parámetro y la cantidad de zeolita en el lecho (y, por tanto, con la cantidad de sitios ácidos).

Para analizar la distribución de productos en cada lecho, se adjunta la Figura 4.6, en donde se muestran las selectividades de los distintos productos obtenidos, así como el *space-time yield* (STY) de olefinas y parafinas para tres condiciones de temperatura: 280 °C, 350°C y la repetición de la condición inicial (350 °C). A 280 °C (Figura 4.6A), se observan tendencias claras para las selectividades de cada producto con respecto a la razón másica InZr:SAPO-34. La selectividad del CH₄ alcanza un 57% para la razón 1:0,5, pero a medida que aumenta la masa de zeolita en el lecho esta se ve drásticamente disminuida, siendo apenas del 2% en el lecho con razón másica 1:2. Por otro lado, la selectividad hacia olefinas ligeras muestra un incremento proporcional con la masa de zeolita, alcanzando un valor del 73% en el lecho 1:2. Paralelamente, tanto la selectividad de parafinas como el rendimiento STY de estas experimentan un aumento al pasar de la razón 1:0,5 a 1:1, sin embargo,

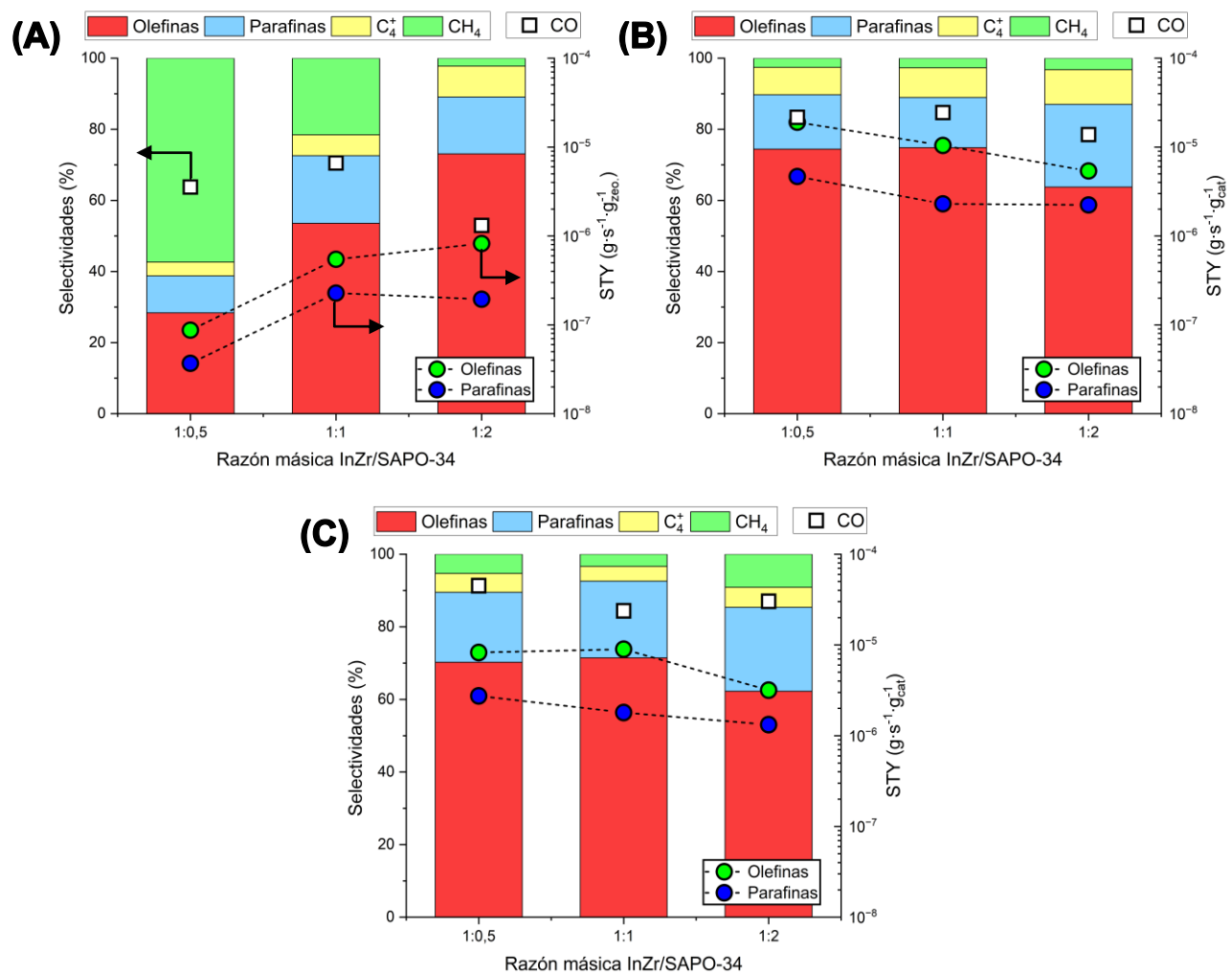


Figura 4.6: Selectividades hacia cada hidrocarburo, selectividad hacia CO, y rendimiento STY de olefinas y parafinas de los catalizadores bifuncionales InZr/SAPO-34 en distinta razón másica para tres condiciones: 280 °C (A), 350 °C (B) y repetición de la condición inicial (350 °C) (C). ($F_{T0} = 25 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, $P_T = 800 \text{ kPa}$, $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:4$).

estas se mantuvieron prácticamente constantes en la razón 1:2. Por el contrario, el rendimiento STY de olefinas sí percibe un aumento entre la razón 1:1 y 1:2, aunque de menor magnitud en comparación con el observado entre las razones 1:0,5 y 1:1. Adicionalmente, la selectividad hacia CO registra un leve aumento del 64% al 71% entre las razones 1:0,5 y 1:1, pero disminuye a un 53% en la razón 1:2.

Los resultados indican que el rendimiento y selectividad de olefinas ligeras se ven favorecidos significativamente con el aumento del contenido de zeolita en el lecho, mientras que la selectividad de CH₄ decrece drásticamente. Sin embargo, la tendencia de la selectividad del CO con el aumento del contenido de zeolita no es consistente al comparar el efecto observado entre las razones 1:0,5 a 1:1 con el observado entre las razones 1:1 y 1:2. En base a esto, el lecho 1:2 presenta el mejor desempeño entre los tres sistemas evaluados a bajas temperaturas (280 °C).

Luego, a 350 °C (Figura 4.6B), se observa que la selectividad hacia CH₄ registra un valor ínfimo del 3% en los tres lechos evaluados, dado que el aumento de la temperatura favorece principalmente la formación de olefinas y parafinas. La selectividad hacia olefinas ligeras se vio incrementada con la temperatura en las razones 1:0,5 y 1:1, sin embargo, en la razón 1:2 se observó el efecto contrario, pasando de un 73% a un 64%. Por otro lado, se obtuvo una selectividad hacia parafinas del 15% tanto para la razón 1:0,5 como para la razón 1:1, mientras que en la razón 1:2 se registró un valor levemente mayor del 24%. En cuanto a los rendimientos STY de olefinas y parafinas, ambos se vieron favorecidos con el aumento de la temperatura en los tres lechos estudiados, como es de esperar puesto que se requieren altas temperaturas para la formación del enlace C-C [32]. Sin embargo, la dependencia con el contenido de zeolita es contraria a la observada a 280 °C, puesto que en este caso el rendimiento disminuye monótonamente con el contenido de zeolita en el lecho, sin embargo, para el rendimiento de parafinas no se aprecian diferencias significativas entre la razón 1:1 y 1:2. Portillo *et al.* [33] también reportaron que un aumento en la razón InZr:SAPO-34 de 1:0,5 a 1:1 no genera cambios significativos en los rendimientos de olefinas y parafinas, mientras que mayores contenidos de zeolita favorecen la selectividad hacia parafinas. Xie *et al.* [34] llegaron a la misma conclusión, observando un aumento significativo en la selectividad de parafinas en las razones InZr:SAPO-34 1:2 y 1:3. Porta *et al.* [24] explican que este efecto es el resultado de la hidrogenación secundaria de las olefinas producidas como consecuencia del mayor tiempo de contacto del metanol sobre la zeolita en presencia de altas presiones parciales de H₂. Por último, la selectividad del CO exhibe un comportamiento similar al obtenido a 280 °C, sin mostrar variaciones considerables en su tendencia. Cabe señalar que en los tres casos la selectividad del CO fue menor a la obtenida en el InZr aislado, lo que sugiere que la velocidad de formación de metanol a 350 °C (junto con su selectividad

en el catalizador de InZr) es mayor en el catalizador bifuncional como consecuencia de la sinergia entre el InZr y la SAPO-34 (detallado en sección 4.4.2). De esta manera, no existen diferencias sustanciales en el desempeño catalítico al aumentar la razón másica de zeolita desde 1:0,5 a 1:1. Sin embargo, al aumentar de 1:1 a 1:2, se ven disminuidas tanto la selectividad como la velocidad de formación de olefinas ligeras.

Se graficaron las velocidades de formación de parafinas, olefinas e hidrocarburos totales normalizadas por mol de In_2O_3 (Figura 4.7) para analizar con mayor detalle el efecto del aumento en el número de sitios ácidos. Se logra observar que la velocidad de formación de hidrocarburos se vio incrementada en apenas un 10% entre las razones 1:0,5 y 1:2, demostrando que el incremento de la cantidad de zeolita en el lecho no mejora significativamente la sinergia entre ambas reacciones. Lo anterior indica que la producción de hidrocarburos en la SAPO-34 se ve influenciada principalmente por la cantidad de metanol formado en el InZr, lo que confirma que la cinética de la reacción MTO es de un orden mayor a la unidad respecto a la presión parcial de metanol. Por otro lado, la formación de parafinas fue prácticamente igual en las razones 1:0,5 y 1:1; sin embargo, al incrementar la razón másica de zeolita a 1:2, su producción se vio duplicada. Por el contrario, la formación de olefinas mostró casi nula dependencia con el número de sitios Brønsted. Así, la razón másica entre el InZr y la SAPO-34 no afectó de manera significativa el rendimiento global de la hidrogenación de CO_2 a las condiciones estudiadas, pero sí modificó la distribución de los productos, favoreciendo la formación de parafinas a mayores cantidades de zeolita.

Dado que la producción de hidrocarburos en la zeolita se ve limitada por la formación de metanol en el InZr, se analizaron distintas estrategias para favorecer la síntesis de metanol. La

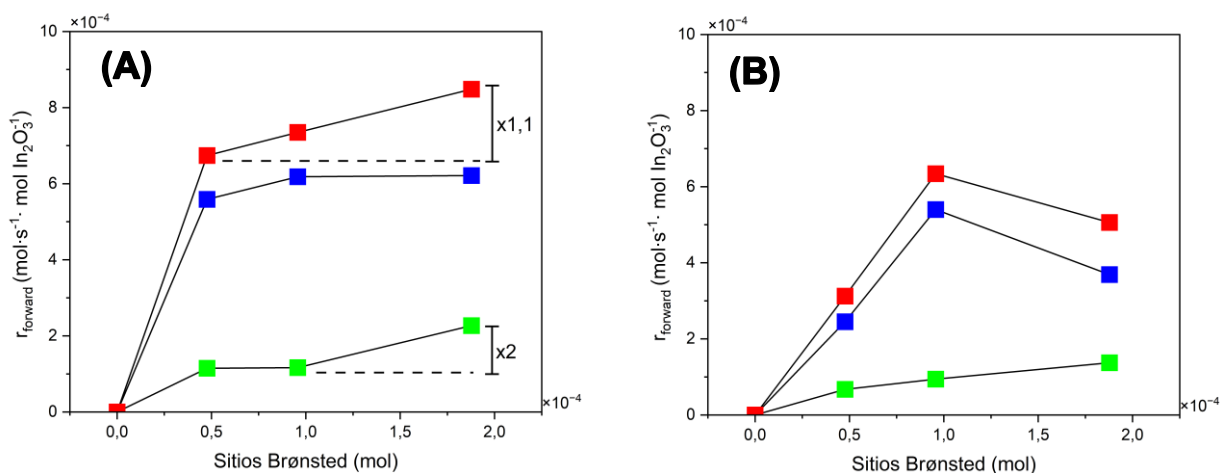


Figura 4.7: Velocidad (normalizada por mol de In_2O_3) de formación de parafinas (■), olefinas (■) e hidrocarburos (■) en función de la cantidad de sitios Brønsted a 350 °C (A) y repetición de condición inicial a 350 °C (B).

alternativa más simple consiste en operar a mayores presiones (usualmente entre los 1500-4000 kPa) para desplazar el equilibrio termodinámico hacia la formación de metanol [10], [24], [34]. Sin embargo, el esquema experimental utilizado en este trabajo (ver sección 3.3) no permite operar en dichas condiciones. Otra opción tentativa es aumentar el contenido de In_2O_3 en el catalizador de InZr con el fin de incrementar el número de sitios activos para la síntesis de metanol. Sin embargo, Xie *et al.* [34] reportaron que contenidos de In_2O_3 superiores al 15% en peso reducen drásticamente la producción de olefinas ligeras, favoreciendo en su lugar formación de CO vía RWGS.

La evaluación de la desactivación del catalizador se hizo a través de la repetición de la condición inicial y comparación entre Figura 4.6B y C, y entre Figura 4.7A y B. La desactivación de la SAPO-34 se atribuye principalmente al bloqueo de poros provocado por la formación de coque, el cual limita el acceso del metanol a los sitios ácidos de la zeolita, reduciendo así su actividad catalítica [36] (ver sección 4.4.3 para más detalles). Se observa una disminución en el rendimiento tanto de olefinas como de parafinas, además de una mayor selectividad hacia CO en los tres sistemas catalíticos. También, se aprecia una menor selectividad hacia hidrocarburos C_4^+ y un ligero aumento en las selectividad de parafinas y CH_4 . Lo anterior sugiere que la desactivación de la zeolita modifica la distribución de productos, favoreciendo la formación de hidrocarburos más ligeros en detrimento de los de mayor peso molecular. Al comparar la magnitud de la variación de los distintos parámetros de desempeño, el lecho en proporción 1:1 es quien presenta la mayor estabilidad en función del tiempo. En base a lo anterior, y a los resultados discutidos en los párrafos anteriores, la razón 1:1 se posiciona como la mejor opción en cuanto a rendimiento y selectividad de olefinas ligeras, conversión de CO_2 y estabilidad a través del tiempo.

4.4. Efecto de la distribución espacial de sitios

4.4.1. Lecho diluido

Con el objetivo de analizar el efecto de la proximidad entre ambos catalizadores sobre el rendimiento y selectividad de hidrocarburos, se evaluó el efecto de la temperatura en un lecho preparado por mezcla física (InZr:SAPO-34 1:1), pero diluido con inerte en una razón InZr:Inerte 1:10 para disminuir la proximidad entre ambos materiales. La Figura 4.8 muestra las velocidades de formación de etileno en función del ToS para distintas temperaturas sobre el lecho de InZr/SAPO-34 diluido con inerte, y el lecho no diluido. Las velocidades de formación del resto de hidrocarburos se encuentran en el Anexo 7.9. A 350 °C, se observa una velocidad prácticamente idéntica en ambos lechos, sin embargo, en el rango de baja temperatura (220-280 °C), se evidencia una mayor velocidad

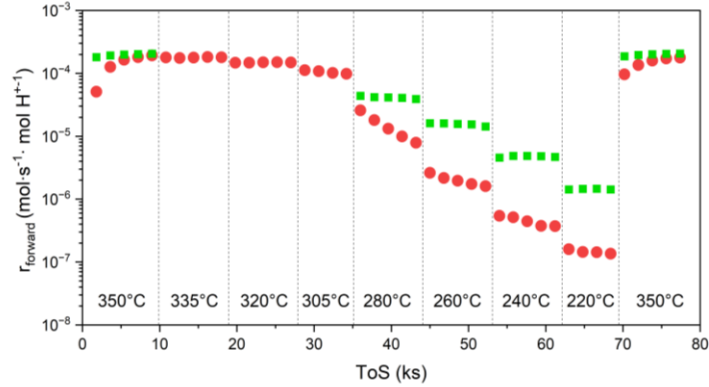


Figura 4.8: Velocidad de formación de etileno en función del ToS a diferentes temperaturas para lechos bifuncionales de InZr/SAPO-34 con distinta distribución espacial de sitios: lecho no diluido (■) y lecho diluido con inerte (■) (razón InZr:Inerte = 1:10) ($F_{T0} = 25 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $P_T = 800 \text{ kPa}$, $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:4$).

de formación de todos los hidrocarburos en el lecho diluido, obteniéndose una velocidad 3,6 veces mayor para el etileno y el propileno. Adicionalmente, la cinética de los compuestos producidos en el InZr (CO y CH_4) no sufrió modificaciones en todo el rango de temperaturas (ver Anexo 7.9). Si existiesen limitaciones de calor en el lecho, la dilución del mismo derivaría en una disminución de la velocidad de reacción [21], sin embargo, en este caso se evidenció el efecto contrario. Por lo tanto, el fenómeno observado se atribuye a una limitación de transporte másico interna de metanol en el cristal de zeolita a bajas temperaturas, es decir, la velocidad observada experimentalmente es gobernada por la difusividad interna del reactivo y no por la velocidad de reacción de éste [21]. Una forma sencilla de visualizar la relación entre las velocidades de reacción y difusión interna es a través del módulo de Thiele [22].

$$\phi_n^2 = \frac{kL^2 C_{A,S}^{n-1}}{D_{eff}} \quad (4.1)$$

Un valor bajo del módulo de Thiele ($\phi \ll 1$) indica que la cinética es quien domina la velocidad de reacción, mientras que un valor de $\phi \gg 1$ indica un dominio de la difusividad interna [22]. Por lo tanto, para justificar la existencia de una limitación interna del metanol en el cristal de zeolita, el valor de ϕ debe ser mayor en el lecho no diluido en comparación al del lecho diluido. Tanto la constante cinética como la difusividad efectiva del reactivo son iguales en ambos lechos, dado que la temperatura es la misma y la geometría del poro no es modificada por la dilución. El tamaño del cristal de zeolita también es el mismo en ambos sistemas, por lo que la única variable que pudo haber sido modificada con la dilución es la concentración superficial del metanol en la zeolita. Además, lo observado sólo podría explicarse a través de la ecuación (4.1 si la cinética del consumo de metanol en

la zeolita tiene un orden global respecto a la presión de metanol mayor a 1.

Al diluir el lecho, la cantidad de catalizador por sección transversal de lecho disminuye y, por ende, la cantidad de producto formado en esta sección. Específicamente, se ve disminuida la formación de metanol, que ocurre sobre el catalizador de InZr, lo que genera una menor concentración de este en la fase gas por sección transversal de reactor y, por consiguiente, una menor concentración en la superficie del cristal de zeolita. Esto último deriva en un menor ϕ , es decir, la cinética domina en mayor medida la velocidad de formación de olefinas y parafinas, permitiendo al metanol penetrar más profundamente en los poros de la zeolita, aprovechándose toda su superficie activa de manera más eficiente. Por el contrario, al existir una mayor concentración superficial de metanol en el lecho no diluido, la difusión más lenta con respecto a la cinética no permite que el reactivo penetre la totalidad de los poros, siendo consumido rápidamente en las entradas de éstos, por lo que se produce un aprovechamiento parcial de la superficie activa y con ello un consumo imparcial de metanol en la zeolita [8] (ver Figura 4.9). Esta hipótesis se sustenta por la detección de metanol en el efluente del lecho no diluido en el mismo rango de temperatura donde se presume la existencia de limitaciones de transporte (ver Anexo 7.9). En contraste, en el lecho diluido no se detectó metanol en el flujo de salida, lo que sugiere que fue consumido en su totalidad debido a la ausencia de limitaciones difusionales internas. Sin embargo, la mayor concentración de metanol por sección transversal en el lecho no diluido no explicaría por qué se obtuvo una velocidad de formación de hidrocarburos similar entre ambos sistemas a 350 °C, pese a que los criterios descritos en la sección 3.5 descartaron la existencia de limitaciones difusionales a dicha temperatura. Lo anterior se debe a que el cálculo de difusividad efectiva en el cristal de zeolita se realizó asumiendo una difusión interna gobernada por la difusividad

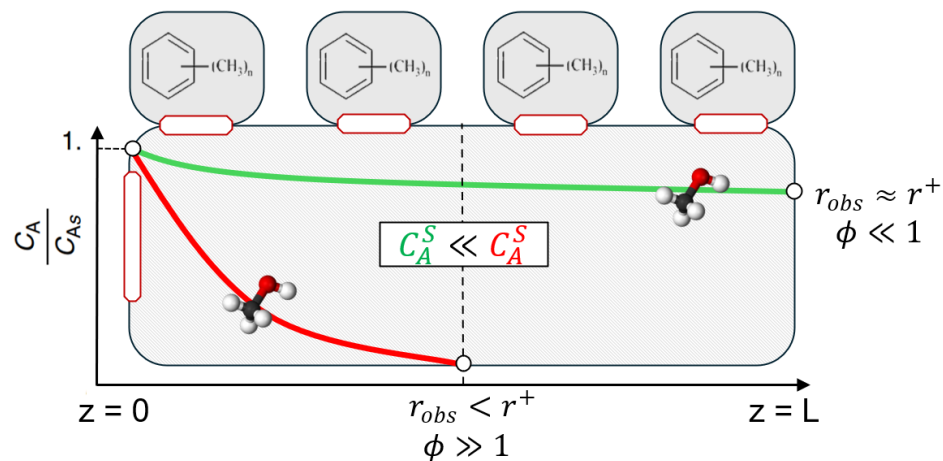


Figura 4.9: Efecto de la concentración superficial del metanol (A) sobre la velocidad de reacción y el módulo de Thiele esquematizado al interior de la zeolita, donde: lecho diluido (■) y mezcla física (■).

de Knudsen (ver Anexo 7.3). Para materiales cuyo diámetro de poro es menor a 1 nm (como es el caso de la SAPO-34), la difusión es gobernada por un ‘régimen configuracional’ [37].

La difusividad en este régimen es determinada por la continua compatibilidad, en tamaño y forma, entre las moléculas y los poros de la zeolita [37]. Además, la difusión configuracional es un proceso activado, es decir, las moléculas deben superar barreras energéticas para difundir a través de los poros de la zeolita [38]. En la literatura se han reportado valores para la difusividad configuracional de olefinas en la SAPO-34 del orden de 10^{-10} a 10^{-12} $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ [39], magnitudes significativamente menores que las obtenidas al asumir la difusividad de Knudsen (ver Anexo 7.3.1). En base a lo anterior, un aumento de la temperatura provoca un incremento exponencial de la difusividad, ya que la barrera energética es afectada principalmente por factores entrópicos [38]. Como consecuencia, a altas temperaturas, la difusividad deja de ser el factor limitante de la velocidad de reacción observada y el efecto de la concentración superficial de metanol se vuelve despreciable.

De esta manera, la dilución del lecho logró corroborar la existencia de limitaciones internas a bajas temperaturas (220-280 °C) en el lecho no diluido, además de aclarar el efecto de la difusión configuracional en la zeolita. Finalmente, es importante destacar que a 350 °C (condición favorable para la reacción MTO) no hubo diferencias significativas en la formación de hidrocarburos sobre ambos lechos.

4.4.2. Lecho doble

Para corroborar el beneficio cinético y termodinámico de realizar la hidrogenación catalítica de CO_2 a olefinas ligeras a través un esquema de reacción tándem [9], [12], [18], se estudió la cinética a distintas temperaturas sobre un lecho doble de InZr y SAPO-34, separados por una capa de arena de cuarzo, configuración en donde se obliga a que la síntesis de metanol y la reacción MTO se llevan a cabo mediante un esquema de reacciones en serie [6]. La Figura 4.10 muestra las velocidades de formación de etileno en función del ToS para distintas temperaturas sobre el lecho doble de InZr y SAPO-34, y el preparado por mezcla física. Las velocidades de formación del resto de hidrocarburos se encuentran en el Anexo 7.9. A altas temperaturas (305-350 °C), la velocidad de formación de todos los hidrocarburos es mayor en el lecho preparado por mezcla física. Esto se debe a la sinergia entre el catalizador de InZr y la SAPO-34, puesto que la proximidad entre ambos catalizadores (*i.e.* entre sus sitios activos respectivos) permite que el metanol producido en el InZr sea rápidamente consumido en los sitios ácidos de la zeolita, disminuyendo así su concentración en fase gas [18], [24]. Como consecuencia, el equilibrio termodinámico de la síntesis de metanol es desplazado hacia la formación

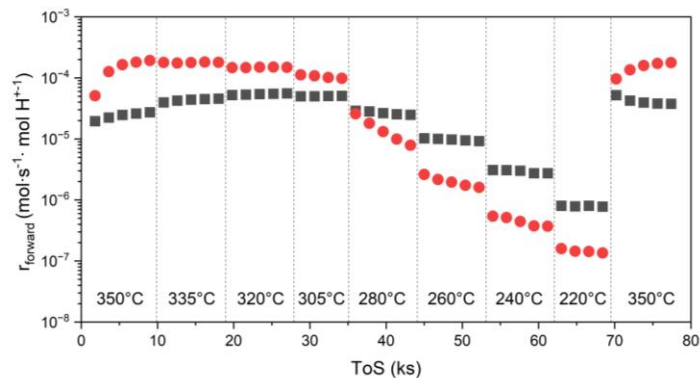


Figura 4.10: Velocidad de formación de etileno en función del ToS a diferentes temperaturas para lechos bifuncionales de InZr/SAPO-34 con distinta distribución espacial de sitios: mezcla física no diluido (■) y lecho doble (●) ($F_{T0} = 25 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $P_T = 800 \text{ kPa}$, $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:4$).

de productos [35]. Por lo tanto, el esquema de reacción tándem aumenta la cantidad de metanol formado por sitio activo de InZr en comparación al lecho doble, cuya configuración no permite el consumo *in situ* del metanol formado en el InZr y, por consiguiente, el equilibrio termodinámico limita fuertemente la formación de metanol. Esto último fue evidenciado en las pruebas cinéticas realizadas sobre el catalizador de InZr sin zeolita, en donde, a temperaturas mayores a 305 °C, la cercanía al equilibrio de la síntesis de metanol alcanza valores cercanos al 20%. Por último, el aumento en la formación de metanol a altas temperaturas en el lecho por mezcla física deriva directamente en una mayor conversión de CO_2 (por el desplazamiento del equilibrio), alcanzando un valor del 24%, en contraste con el 15% obtenido en el lecho doble.

Como se discutió en la sección 4.4.1, la velocidad de reacción observada en el lecho por mezcla física a bajas temperaturas es limitada por la difusión interna como consecuencia de una alta concentración superficial de metanol. Sin embargo, dado que en el lecho doble la cantidad de metanol formado por mol de InZr es menor que en el lecho por mezcla física, su concentración en fase gas (y, por ende, en la superficie del cristal de zeolita) también es menor (considerando el promedio a lo largo del reactor). Por lo tanto, la limitación por difusión interna se ve disminuida, favoreciéndose el régimen cinético de la velocidad de reacción. Esto explicaría por qué la formación de hidrocarburos resultó ser mayor en el lecho doble que en el de mezcla física no diluido en el rango de 220-280 °C.

4.4.3. Lecho por contacto íntimo

Debido a la sinergia entre los catalizadores observada en el lecho preparado por mezcla física, se incrementó la proximidad de ambos materiales mediante mezclado por contacto íntimo. La Figura 4.11 muestra las velocidades de formación de etileno en función del ToS para distintas temperaturas sobre el lecho InZr/SAPO-34 preparado por contacto íntimo, y el preparado por mezcla física. Las

velocidades de formación del resto de hidrocarburos se encuentran en el Anexo 7.9. Para las condiciones de 335 y 350 °C, no hubo diferencias significativas en la velocidad de formación de hidrocarburos entre ambos lechos. Sin embargo, entre 220-320 °C, el lecho por contacto íntimo presenta un menor rendimiento, en comparación al lecho por mezcla física, para la velocidad de formación de todos los hidrocarburos. Además, la repetición de la condición inicial arrojó una disminución en la velocidad de formación de olefinas sobre el lecho por contacto íntimo, obteniéndose una velocidad 1,8 veces menor (ver Tabla 7.18). Comparando con el resto de lechos evaluados en este trabajo, el lecho por contacto íntimo fue quien experimentó la mayor desactivación.

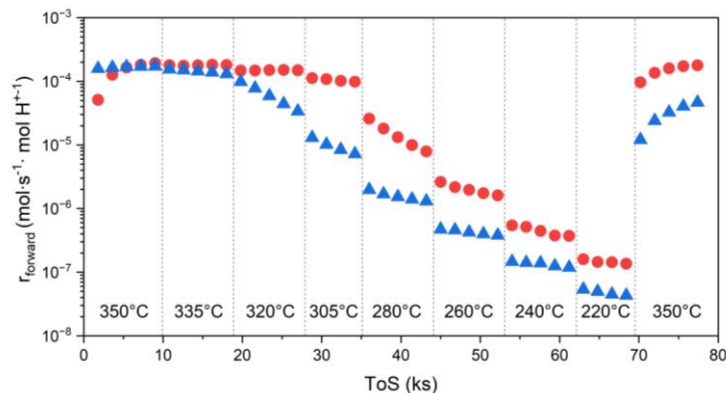


Figura 4.11: Velocidad de formación de etileno en función del ToS a diferentes temperaturas para lechos bifuncionales de InZr/SAPO-34 con distinta distribución espacial de sitios: mezcla física no diluido (■) y lecho por contacto íntimo (▲) ($F_{T0} = 25 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, $P_T = 800 \text{ kPa}$, $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:4$).

Gao *et al.* [10] atribuyeron el menor rendimiento del catalizador de InZr/SAPO-34 preparado por contacto íntimo a la migración del In hacia los cristales de la zeolita, seguida de un intercambio iónico entre las especies $\text{In}^{\delta+}$ y los sitios Brønsted, lo cual redujo significativamente la cantidad de sitios ácidos fuertes. Esto último causó una menor actividad catalítica, además de observarse una disminución en la selectividad hacia olefinas y parafinas en favor de un incremento en la producción de CH_4 . Mahnaz *et al.* [40] reportaron una actividad catalítica similar en lechos InZr/SAPO-34 por contacto íntimo, además de comprobar mediante XPS la migración del In y su posterior interacción con los sitios Brønsted. Ante esto, se requerirían análisis estructurales adicionales a los detallados en la sección 3.2 para comprobar si dicho efecto ocurre en el catalizador por contacto íntimo preparado en este trabajo. Sin embargo, al analizar la distribución de productos en la repetición de la condición inicial (ver Figura 4.12, sección 4.4.4), si bien se detecta un aumento en la selectividad de CH_4 , este es menos pronunciado que los reportados por Gao *et al.* [10] y Mahnaz *et al.* [40]. Además, se aprecia un aumento significativo en la selectividad hacia parafinas, mientras que en los trabajos anteriormente mencionados se observó marcadamente el efecto contrario. Lo anterior sugiere que el menor

rendimiento obtenido en el lecho por contacto íntimo se debe a un fenómeno distinto al reportado en la literatura.

Jiang *et al.* [41] indican que, al aumentar la proximidad de los catalizadores en un lecho bifuncional, la concentración local del intermediario de reacción (en este caso, metanol) se ve incrementada, mientras que la difusividad efectiva del mismo se ve disminuida. Estos antecedentes, sumado a las limitaciones difusionales del metanol en la zeolita observadas en el lecho por mezcla física, sugieren que el lecho por contacto íntimo también presenta limitaciones de transporte internas, incluso de mayor magnitud, debido a la menor distancia entre sitios activos. Sumado a esto, los datos de la Tabla 7.15 demuestran la presencia de metanol en el efluente del lecho por contacto íntimo en el mismo rango de temperatura en donde su rendimiento se vio deteriorado, lo cual indica (al igual que en la mezcla física) un consumo incompleto del metanol producido sobre el InZr [33].

La difusividad interna de los compuestos y la desactivación de la zeolita están estrechamente relacionadas [30]. La reacción MTO en la zeolita comienza con la formación de la “reserva de hidrocarburos” a partir del metanol (ver Figura 1.1) [9]. Dicha reserva está compuesta principalmente por Polimetilbencenos (PMB), intermediarios que, a altas temperaturas, reaccionan con el metanol para producir olefinas ligeras [39]. No obstante, estos intermediarios también pueden participar en reacciones secundarias (*e.g.* condensación, oligomerización, ciclización) que dan lugar a la formación de compuestos aromáticos policíclicos (PCA), que, debido a su gran tamaño, son retenidos en las celdas de la zeolita [39]. Finalmente, estos compuestos derivan en la formación del coque causante del bloqueo de poros y ocupación de cavidades de la SAPO-34, impidiendo el acceso del reactivo a los sitios activos [36]. Como consecuencia, la difusividad de reactivos y productos disminuye drásticamente, agudizando aún más la desactivación de la zeolita [8], [30].

En base a lo anterior, se plantea la siguiente explicación para los resultados observados. Primero, la limitación interna en el lecho por contacto íntimo redujo la accesibilidad del metanol a los sitios activos en el rango de 220-300 °C. Al disminuir la concentración de metanol al interior de la zeolita, una fracción de los PMB fue eventualmente convertida en PCA mediante reacciones de condensación y oligomerización (procesos favorecidos a temperaturas inferiores a 300 °C) [42]. Luego, la cantidad de PCA producidos fue la suficiente para restringir aún más el acceso del metanol a los sitios, además de acentuar las limitaciones difusionales internas; lo que derivó en la disminución de la actividad catalítica al repetir la condición de 350 °C. Es decir, el menor rendimiento observado en el lecho por contacto íntimo se atribuye a las limitaciones difusionales internas causadas, en primer lugar, por el aumento de la proximidad entre ambos catalizadores y, en segundo lugar, por la

acumulación de coque al interior de la SAPO-34. El efecto de la desactivación de la zeolita sobre la distribución de los productos es discutida en la siguiente sección.

4.4.4. Selectividad y rendimiento según distribución espacial

La Figura 4.12 muestra las selectividades y rendimientos STY de los lechos con distinta distribución espacial para la condición de 350 °C y su posterior repetición. Se observa que el lecho doble presenta la mayor selectividad hacia CO (97%) entre todas las configuraciones. Además, se evidenció una mayor selectividad hacia CH₄ y un rendimiento de olefinas y parafinas 1,9 veces menor en comparación al lecho por mezcla física. Por otra parte, el resto de las distribuciones presentan comportamientos similares en cuanto a selectividades y rendimientos STY.

Al repetir la condición inicial, se observa en el lecho doble un ligero aumento en el rendimiento de olefinas (1,4 veces) junto con un aumento pronunciado en la formación de parafinas (4,9 veces). Esta variación conduce a un incremento en la selectividad hacia parafinas y una disminución en la selectividad de olefinas ligeras. Estos resultados contrastan notoriamente con los del resto de distribuciones, en donde el rendimiento de olefinas y parafinas disminuyó al repetir la condición de 350 °C. Ante esto, se presume que el lecho doble tarda más en estabilizar la actividad de la reacción MTO. Según lo indicado en la literatura, la reacción MTO pasa por un periodo de inducción antes de alcanzar el estado estacionario [8], [24]. Durante esta fase inicial, el metanol se consume para dar origen a los PMB que conformarán la reserva de hidrocarburos. Una vez completada esta etapa, la reacción MTO entra en una etapa autocatalítica estacionaria dominada por la reserva de hidrocarburos, en donde las velocidades de formación de cada producto (*i.e.* parafinas, olefinas y C₄⁺) se estabilizan

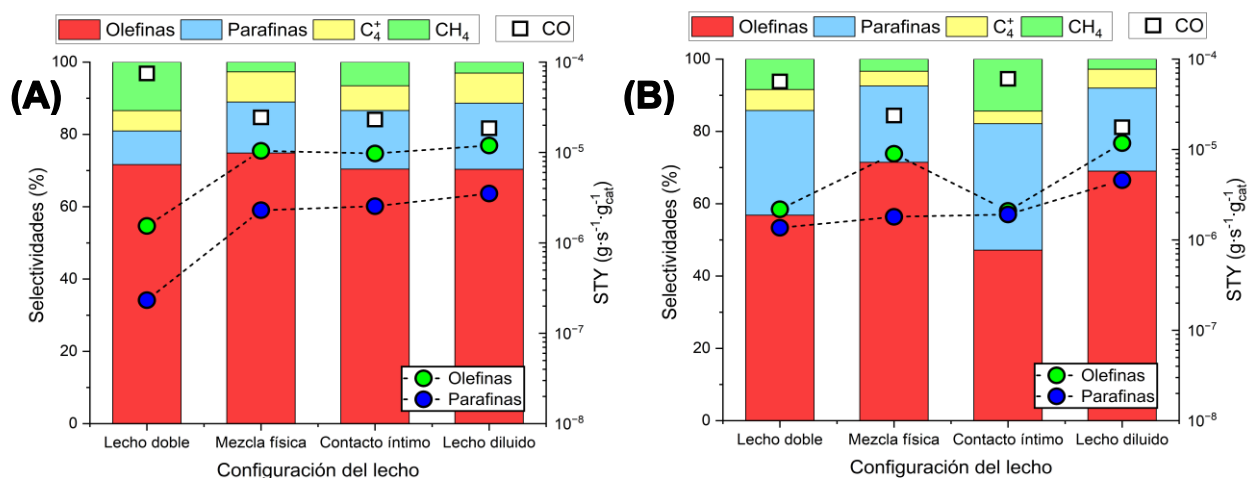


Figura 4.12: Selectividades hacia cada hidrocarburo, selectividad hacia CO, y rendimiento STY de olefinas y parafinas para catalizadores bifuncionales InZr/SAPO-34 con distinta distribución espacial de sitios para dos condiciones: 350 °C (A) y repetición de la condición inicial (350 °C) (B). ($F_{T0} = 25 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, $P_T = 800 \text{ kPa}$, $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:4$).

[36]. Así, el lecho doble tardaría más en alcanzar el estado estacionario, ya que en esta configuración la formación de metanol promedio en el reactor es menor a la del resto de configuraciones. Esta menor disponibilidad de metanol prolonga el período de inducción necesario para generar la reserva de hidrocarburos, lo cual explicaría por qué la actividad catalítica fue mayor al final del experimento que al inicio.

Tanto el lecho por mezcla física como el lecho diluido mantienen una actividad y selectividad hacia productos similar al finalizar las pruebas cinéticas, observándose un ligero aumento en la selectividad hacia parafinas en ambos, y un mayor rendimiento de parafinas en el lecho diluido. Sin embargo, en el rango de 220-280 °C, el desempeño del lecho diluido es superior debido a la disminución de las limitaciones difusionales internas (ver Figura 7.12). Por lo tanto, la dilución del lecho no alteró significativamente ni la actividad ni la distribución de productos de la reacción respecto a la mezcla física a 350 °C, pero sí lo hizo en el rango de bajas temperaturas, mejorando tanto el rendimiento como la selectividad de olefinas ligeras.

Por último, el lecho por contacto íntimo presentó una drástica caída en el rendimiento y selectividad hacia olefinas ligeras, acompañada de un aumento en la selectividad hacia parafinas. Asimismo, las selectividades hacia CO y CH₄ también se incrementaron al repetir la condición de 350 °C. Este efecto fue atribuido a la desactivación del catalizador producto de la formación de coque (ver sección 4.4.3). Gao *et al.* [43] establecen que las limitaciones difusionales internas causadas por la formación de coque al interior de la zeolita modifican la difusividad efectiva de los compuestos en función de su tamaño molecular, concretamente, la difusividad efectiva de olefinas y C₄⁺ disminuye drásticamente (cerca de tres órdenes de magnitud), mientras que la de parafinas no sufre cambios significativos. Lo anterior deriva en un aumento en la selectividad de parafinas, en detrimento de la selectividad del resto de hidrocarburos a medida que avanza la desactivación de la zeolita. Esto también fue reportado por Hwang *et al.* [30], quienes detallan que las reacciones que dan lugar a las parafinas son las más sensibles al detrimento de la difusividad interna, provocando el aumento en la selectividad de estas.

De esta manera, la desactivación de la zeolita por deposición de coque modifica la distribución de productos, incrementando la selectividad de aquellos de menor tamaño molecular (CH₄ y parafinas). Esto es consistente con las distribuciones de productos obtenidas al reevaluar la condición de 350 °C en los lechos con distinta razón másica (Figura 4.6) y en el lecho por contacto íntimo (Figura 4.12). No obstante, en este último el efecto fue más pronunciado, ya que, si bien el coque causa la paulatina desactivación de la SAPO-34, su impacto en la actividad catalítica (y, por tanto, sobre la

distribución de productos) se vuelve evidente una vez que el contenido másico de estos es lo suficientemente alto, sin embargo, en catalizadores con bajo contenido de coque el efecto es casi despreciable [38]. Adicionalmente, al analizar el ToS de olefinas y parafinas en el lecho por contacto íntimo (ver secciones 4.4.3 y 7.9), se aprecia como las velocidades de formación de etileno y propileno tardan más en estabilizarse en comparación a las de sus parafinas respectivas, lo cual demuestra que la difusión de olefinas se ve más afectada por la desactivación en contraste con aquella de las parafinas.

Así, se demostró la superioridad de la mezcla física diluida por sobre el resto de distribuciones espaciales estudiadas, en términos de actividad catalítica y selectividad hacia olefinas ligeras. Además, los resultados obtenidos en esta sección permitieron identificar el impacto de las limitaciones de transporte internas de la SAPO-34 y su desactivación sobre la distribución de productos. Las estrategias más comunes reportadas en la literatura para mejorar el transporte interno de productos y con ello la resistencia de la zeolita a la deposición de coque son: reducir el tamaño del cristal, la creación de una estructura porosa jerárquica y la síntesis de partículas *core-shell* [12], [37]. Sin embargo, estas estrategias requieren procedimientos de síntesis complejos y/o el uso de precursores orgánicos costosos [44], lo cual incrementaría el hipotético costo de preparación de la zeolita y reduciría la viabilidad económica de la hidrogenación catalítica de CO₂ hacia olefinas ligeras en lechos bifuncionales InZr/SAPO-34.

4.5. Efecto del tiempo de residencia

Para complementar los resultados sobre el efecto de la razón entre sitios activos y su distribución espacial, se llevaron a cabo experimentos a diferentes tiempos de residencia a 280 °C y 800 kPa, evaluando dos concentraciones de CO₂: 160 kPa y 80 kPa, manteniendo la presión de H₂ fija en 640 kPa. En todos los lechos catalíticos estudiados (*i.e.* las tres razones másicas y las tres distribuciones espaciales evaluadas) se observó el mismo comportamiento de la velocidad de formación de todos los hidrocarburos. La Figura 4.13 contiene las velocidades de reacción en función del tiempo de residencia (τ) sobre el lecho por mezcla física en razón 1:1. En la condición utilizada para estudiar el efecto de la temperatura ($p_{CO_2} = 160 \text{ kPa}$), se observa una disminución en la formación de todos los hidrocarburos conforme aumenta el tiempo de residencia. Este comportamiento concuerda con lo reportado en la literatura para la hidrogenación de CO₂ en lechos bifuncionales InZr/SAPO-34 a altas presiones parciales de H₂ [10], [18], [32]. Además, se descartó que dicho comportamiento fuera causado por el agotamiento de reactivos, puesto que las conversiones obtenidas en cada condición fueron menores al 2%. Por otro lado, al reducir la presión parcial de CO₂

a 80 kPa, la tendencia de las velocidades de reacción es inversa, observándose un aumento de cada una de ellas con el tiempo de residencia. Dado que tanto la formación de olefinas como de parafinas siguió la misma tendencia en ambas condiciones, se establece que el tiempo de residencia afecta principalmente la actividad de la reacción MTO, pero no la distribución de sus productos. De esta manera, para una razón de reactivos $\text{CO}_2:\text{H}_2$ de 1:4, la actividad catalítica de la reacción MTO se ve favorecida al disminuir el tiempo de residencia del CO_2 en el reactor, mientras que para una razón $\text{CO}_2:\text{H}_2$ menor (1:8), la actividad catalítica incrementa al aumentar el tiempo de residencia. Por último, estas tendencias no sufren cambios con la razón másica entre ambos catalizadores, ni con la distribución espacial de estos.

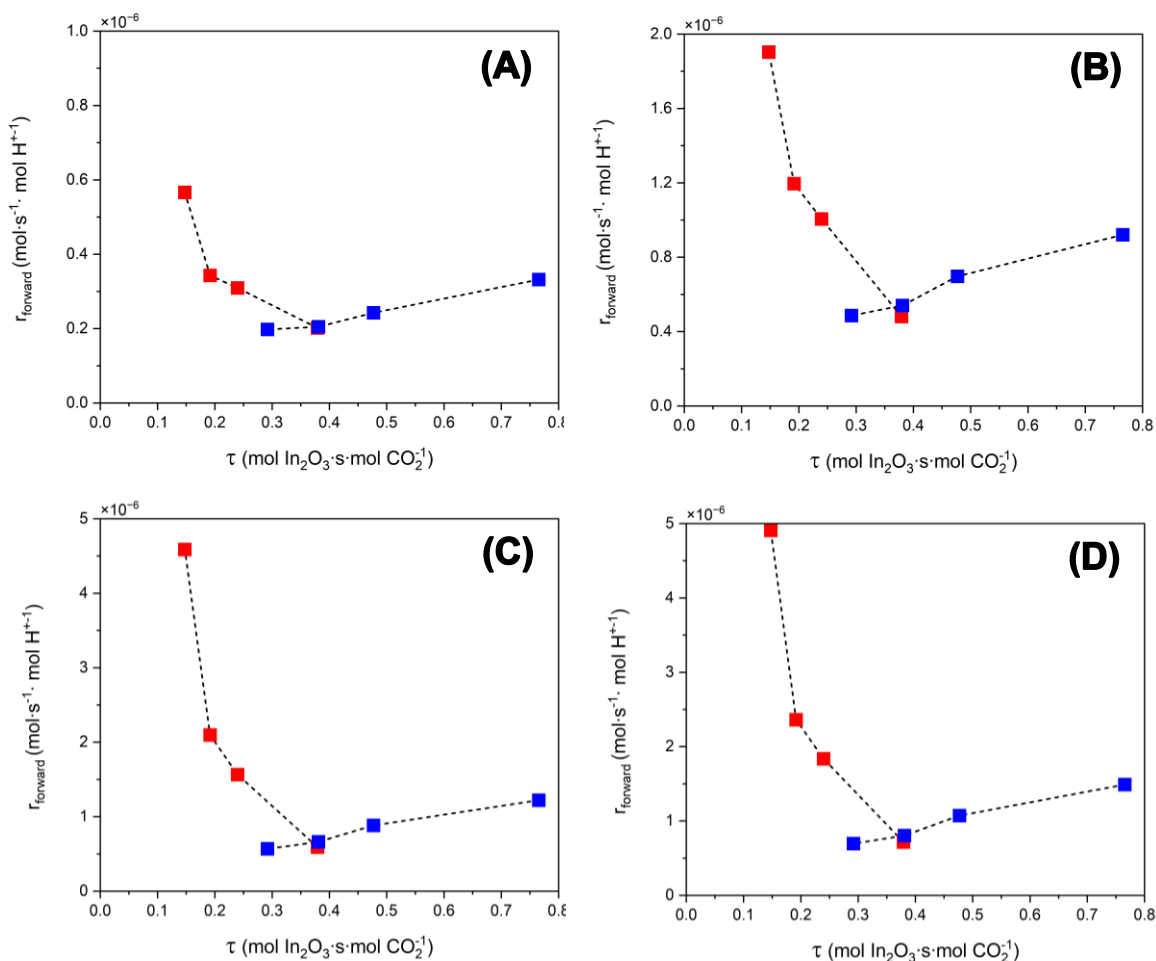


Figura 4.13: Velocidad de formación de etano (A), propano (B), etileno (C) y propileno (D) en función del tiempo de residencia para $p_{\text{CO}_2} = 160 \text{ kPa}$ (■) y $p_{\text{CO}_2} = 80 \text{ kPa}$ (■) sobre lecho InZr/SAPO-34 preparado por mezcla física en razón másica InZr:SAPO-34 1:1 ($T = 280 \text{ }^\circ\text{C}$, $F_{T0} = 25\text{-}65 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $P_T = 800 \text{ kPa}$).

5. Conclusiones

En este trabajo, se llevaron a cabo ensayos cinéticos con el propósito de estudiar la hidrogenación catalítica de CO_2 hacia olefinas ligeras sobre lechos bifuncionales de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ y SAPO-34. La eficacia del InZr para la conversión de CO_2 a metanol a altas temperaturas reportada en la literatura fue corroborada, sin embargo, la síntesis de metanol se vio limitada termodinámicamente, mientras que la formación del CO vía RWGS fue favorecida.

El análisis estructural de la zeolita reveló que el pretratamiento con NH_4NO_3 no modificó la cantidad de sitios ácidos de la zeolita, pero sí alteró la cristalinidad, además de disminuir el tamaño medio del cristal de ésta. Dichos cambios permitieron mejorar la actividad de la hidrogenación de CO_2 , además de favorecer la selectividad de olefinas por sobre la de parafinas.

Entre los lechos evaluados, aquel de razón molar InZr:SAPO-34 de 1:1 presentó el mejor desempeño catalítico en términos de conversión de CO_2 , selectividad hacia olefinas ligeras y estabilidad a través del tiempo. El aumento del contenido de zeolita en el lecho no tuvo mayor impacto en la actividad catalítica, pero sí incidió en la distribución de productos al favorecer la formación de parafinas.

Se observó una sinergia entre la síntesis de metanol y la reacción MTO en el lecho por mezcla física atribuida al desplazamiento del equilibrio de la síntesis de metanol causado por el consumo *in situ* del metanol en la zeolita; efecto el cual no se presentó en el lecho doble. Por otro lado, la dilución del lecho con material inerte no tuvo mayores implicancias en la actividad catalítica a 350 °C, sin embargo, permitió demostrar la presencia de limitaciones difusionales internas en el rango de bajas temperaturas (220-280 °C) en el lecho no diluido (mezcla física). Por último, el aumento excesivo en la proximidad de ambos catalizadores (lecho por contacto íntimo) agudiza las limitaciones difusionales internas en la zeolita, además de acelerar el proceso de desactivación de ésta. Dentro de las configuraciones evaluadas, el lecho diluido mostró la mayor eficacia para llevar a cabo la hidrogenación de CO_2 en el catalizador de InZr/SAPO-34 al maximizar la sinergia de ambas reacciones y minimizar el impacto de las limitaciones difusionales internas.

En base a los resultados obtenidos en este trabajo, se recomienda estudiar en mayor profundidad los efectos de la estructura de la zeolita sobre la selectividad de productos de la reacción MTO. Asimismo, se sugiere estudiar la desactivación de la SAPO-34 para cuantificar sus efectos sobre la actividad catalítica, junto con la búsqueda de estrategias que permitan mitigar su impacto.

6. Referencias

- [1] IEA, “Global Energy Review 2025”, IEA. Consultado: el 6 de abril de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2025>
- [2] L. Guo, J. Sun, Q. Ge, y N. Tsubaki, “Recent advances in direct catalytic hydrogenation of carbon dioxide to valuable C₂₊ hydrocarbons”, *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, núm. 46, pp. 23244–23262, 2018, doi: 10.1039/C8TA05377D.
- [3] M. Bowker, “Methanol Synthesis from CO₂ Hydrogenation”, *ChemCatChem*, vol. 11, núm. 17, pp. 4238–4246, sep. 2019, doi: 10.1002/cctc.201900401.
- [4] 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.
- [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 Catal.*, vol. 10, núm. 23, pp. 14258–14282, dic. 2020, doi: 10.1021/acscatal.0c03799.
- [6] R.-P. Ye *et al.*, “CO₂ hydrogenation to high-value products via heterogeneous catalysis”, *Nat Commun*, vol. 10, núm. 1, p. 5698, dic. 2019, doi: 10.1038/s41467-019-13638-9.
- [7] W. Zhou *et al.*, “New horizon in C1 chemistry: breaking the selectivity limitation in transformation of syngas and hydrogenation of CO₂ into hydrocarbon chemicals and fuels”, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 48, núm. 12, pp. 3193–3228, 2019, doi: 10.1039/C8CS00502H.
- [8] P. Tian, Y. Wei, M. Ye, y Z. Liu, “Methanol to Olefins (MTO): From Fundamentals to Commercialization”, *ACS Catal.*, vol. 5, núm. 3, pp. 1922–1938, mar. 2015, doi: 10.1021/acscatal.5b00007.
- [9] M. Ronda-Lloret, G. Rothenberg, y N. R. Shiju, “A Critical Look at Direct Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide to Olefins”, *ChemSusChem*, vol. 12, núm. 17, pp. 3896–3914, sep. 2019, doi: 10.1002/cssc.201900915.
- [10] P. Gao *et al.*, “Direct Production of Lower Olefins from CO₂ Conversion via Bifunctional Catalysis”, *ACS Catal.*, vol. 8, núm. 1, pp. 571–578, ene. 2018, doi: 10.1021/acscatal.7b02649.
- [11] O. Martin *et al.*, “Indium Oxide as a Superior Catalyst for Methanol Synthesis by CO₂ Hydrogenation”, *Angew Chem Int Ed*, vol. 55, núm. 21, pp. 6261–6265, may 2016, doi: 10.1002/anie.201600943.
- [12] M. Khodadadpour, F. Bahmanzadegan, A. Ghaemi, y A. Bazyari, “A review of the performance of zeolitic compounds catalysts for CO₂ conversion into valuable hydrocarbons”, *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 96, p. 103093, jun. 2025, doi: 10.1016/j.jcou.2025.103093.
- [13] N. J. Azhari *et al.*, “Zeolite-based catalyst for direct conversion of CO₂ to C₂₊ hydrocarbon: A review”, *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 59, p. 101969, may 2022, doi: 10.1016/j.jcou.2022.101969.
- [14] L. Guo *et al.*, “Boosting liquid hydrocarbons selectivity from CO₂ hydrogenation by facilely tailoring surface acid properties of zeolite via a modified Fischer-Tropsch synthesis”, *Fuel*, vol. 306, p. 121684, dic. 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2021.121684.
- [15] Z. Li *et al.*, “Highly Selective Conversion of Carbon Dioxide to Lower Olefins”, *ACS Catal.*, vol. 7, núm. 12, pp. 8544–8548, dic. 2017, doi: 10.1021/acscatal.7b03251.
- [16] X. Liu *et al.*, “Selective transformation of carbon dioxide into lower olefins with a bifunctional catalyst composed of ZnGa₂O₄ and SAPO-34”, *Chem. Commun.*, vol. 54, núm. 2, pp. 140–143, 2018, doi: 10.1039/C7CC08642C.
- [17] J. Chen *et al.*, “Hydrogenation of CO₂ to light olefins on CuZnZr@(Zn-)SAPO-34 catalysts: Strategy for product distribution”, *Fuel*, vol. 239, pp. 44–52, mar. 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2018.10.148.

- [18] 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, núm. 23, pp. 5602–5607, 2017, doi: 10.1039/C7CY01549F.
- [19] 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, núm. 7–9, pp. 424–434, may 2015, doi: 10.1007/s11244-015-0387-8.
- [20] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, y J. Weitkamp, Eds., *Handbook of Heterogeneous Catalysis: Online*, 1a ed. Wiley, 2008. doi: 10.1002/9783527610044.
- [21] M. A. Vannice, *Kinetics of catalytic reactions*. New York: Springer, 2005.
- [22] H. S. Fogler, *Elements of chemical reaction engineering*, Sixth Edition, Global edition. Boston: Pearson, 2022.
- [23] Z. Li, G. Chen, Z. Shao, H. Zhang, y X. Guo, “The Effect of Iron Content on the Ammonia Selective Catalytic Reduction Reaction (NH₃-SCR) Catalytic Performance of FeO_x/SAPO-34”, *IJERPH*, vol. 19, núm. 22, p. 14749, nov. 2022, doi: 10.3390/ijerph192214749.
- [24] A. Porta *et al.*, “One-pot CO₂-to-olefins via methanol over In₂O₃-ZrO₂/SAPO-34 catalysts mixtures with different spatial arrangements”, *Applied Catalysis A: General*, vol. 682, p. 119799, jul. 2024, doi: 10.1016/j.apcata.2024.119799.
- [25] A. Izadbakhsh, F. Farhadi, F. Khorasheh, S. Sahebdehfar, M. Asadi, y Y. Z. Feng, “Effect of SAPO-34’s composition on its physico-chemical properties and deactivation in MTO process”, *Applied Catalysis A: General*, vol. 364, núm. 1–2, pp. 48–56, jul. 2009, doi: 10.1016/j.apcata.2009.05.022.
- [26] H. Hajfarajollah, S. Askari, y R. Halladj, “Effects of micro and nano-sized SAPO-34 and SAPO-5 catalysts on the conversion of methanol to light olefins”, *Reac Kinet Mech Cat*, vol. 111, núm. 2, pp. 723–736, abr. 2014, doi: 10.1007/s11144-013-0650-6.
- [27] A. Abbasi, J. T. Darian, M. Pourmand, y M. S. Yazd, “Mechanistic insights into coke suppression and enhanced olefin selectivity in mixed metal oxide-modified SAPO-34 for high-performance methanol-to-olefins catalysis”, *Chemical Engineering Journal Advances*, vol. 22, p. 100745, may 2025, doi: 10.1016/j.ceja.2025.100745.
- [28] A. Karelovic y P. Ruiz, “The role of copper particle size in low pressure methanol synthesis via CO₂ hydrogenation over Cu/ZnO catalysts”, *Catal. Sci. Technol.*, vol. 5, núm. 2, pp. 869–881, 2015, doi: 10.1039/C4CY00848K.
- [29] F. Biabangard, J. T. Darian, y M. S. Yazd, “Oxygenate-mediated catalysis for CO₂ hydrogenation: A sustainable path to light olefins”, *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 98, p. 103149, ago. 2025, doi: 10.1016/j.jcou.2025.103149.
- [30] 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.
- [31] D. Chen, H. P. Rebo, K. Moljord, y A. Holmen, “Methanol Conversion to Light Olefins over SAPO-34. Sorption, Diffusion, and Catalytic Reactions”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 38, núm. 11, pp. 4241–4249, nov. 1999, doi: 10.1021/ie9807046.
- [32] C. Coffano *et al.*, “One-pot lower olefins production from CO₂ hydrogenation”, *Catalysis Today*, vol. 418, p. 114133, jun. 2023, doi: 10.1016/j.cattod.2023.114133.
- [33] 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, núm. 7, p. 1101, jul. 2023, doi: 10.3390/catal13071101.
- [34] T. Xie, J. Ding, X. Shang, X. Zhang, y Q. Zhong, “Effective synergies in indium oxide loaded with zirconia mixed with silicoaluminophosphate molecular sieve number 34 catalysts for carbon dioxide hydrogenation to lower olefins”, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 635, pp.

- 148–158, abr. 2023, doi: 10.1016/j.jcis.2022.12.086.
- [35] A. Ateka, P. Pérez-Uriarte, M. Gamero, J. Ereña, A. T. Aguayo, y J. Bilbao, “A comparative thermodynamic study on the CO₂ conversion in the synthesis of methanol and of DME”, *Energy*, vol. 120, pp. 796–804, feb. 2017, doi: 10.1016/j.energy.2016.11.129.
- [36] W. Dai, G. Wu, L. Li, N. Guan, y M. Hunger, “Mechanisms of the Deactivation of SAPO-34 Materials with Different Crystal Sizes Applied as MTO Catalysts”, *ACS Catal.*, vol. 3, núm. 4, pp. 588–596, abr. 2013, doi: 10.1021/cs400007v.
- [37] N. Hijazi, A. Bavykina, I. Yarulina, T. Shoinkhorova, E. V. Ramos-Fernandez, y J. Gascon, “Chemical engineering of zeolites: alleviating transport limitations through hierarchical design and shaping”, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 54, núm. 13, pp. 6335–6384, 2025, doi: 10.1039/d5cs00169b.
- [38] P. Cnudde, R. Demuynek, 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, núm. 13, pp. 6007–6017, abr. 2020, doi: 10.1021/jacs.9b10249.
- [39] S. Gao *et al.*, “Insight into the deactivation mode of methanol-to-olefins conversion over SAPO-34: Coke, diffusion, and acidic site accessibility”, *Journal of Catalysis*, vol. 367, pp. 306–314, nov. 2018, doi: 10.1016/j.jcat.2018.09.010.
- [40] F. Mahnaz, B. C. Dharmalingam, J. R. Mangalindan, J. Vito, J. J. Varghese, y M. Shetty, “Ion-Exchange of Zeolitic Brønsted Acid Sites with Metal Cations Influences the Hydrocarbon Pools (HCP) during Tandem CO₂ Hydrogenation”, el 11 de junio de 2024. doi: 10.26434/chemrxiv-2024-w4cp2.
- [41] H. Jiang, Z. Hou, y Y. Luo, “A Kinetic View on Proximity-Dependent Selectivity of Carbon Dioxide Reduction on Bifunctional Catalysts”, *ACS Catal.*, vol. 10, núm. 22, pp. 13518–13523, nov. 2020, doi: 10.1021/acscatal.0c03414.
- [42] I. J. Castellanos-Beltran, G. P. Assima, y J.-M. Lavoie, “Effect of temperature in the conversion of methanol to olefins (MTO) using an extruded SAPO-34 catalyst”, *Front. Chem. Sci. Eng.*, vol. 12, núm. 2, pp. 226–238, jun. 2018, doi: 10.1007/s11705-018-1709-8.
- [43] M. Gao *et al.*, “A modeling study on reaction and diffusion in MTO process over SAPO-34 zeolites”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 377, p. 119668, dic. 2019, doi: 10.1016/j.cej.2018.08.054.
- [44] S. Fan, H. Wang, S. Wang, M. Dong, y W. Fan, “Recent progress in the deactivation mechanism of zeolite catalysts in methanol to olefins”, *Sci. China Chem.*, vol. 67, núm. 12, pp. 3934–3943, dic. 2024, doi: 10.1007/s11426-024-2078-4.
- [45] J. M. Smith, H. C. Van Ness, y M. M. Abbott, *Introduction to chemical engineering thermodynamics*, Eighth edition. New York, NY: McGraw-Hill Education, 2018.
- [46] P. Linstrom, “NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database 69”. National Institute of Standards and Technology, 1997. doi: 10.18434/T4D303.

7. Anexos

7.1. Anexo 1: Datos zeolita comercial

Tabla 7.1: Propiedades físicas de la zeolita SAPO-34.

Propiedad	Valor
Bulk density (g·ml ⁻¹)	0,463
Tap density (g·ml ⁻¹)	0,826
Área superficial específica (m ² ·g ⁻¹)	≥ 550
Volumen de poro (cm ³ ·g ⁻¹)	≥ 0,27
Tamaño medio de cristal (μm)	~ 2
Razón Si/Al	~ 0,5
SiO ₂ (%wt)	~ 10
Al ₂ O ₃ (%wt)	~ 42

7.2. Anexo 2: Cálculo de cercanía al equilibrio

La constante de equilibrio de cada reacción fue determinada teóricamente a partir del siguiente conjunto de ecuaciones [45].

$$\frac{C_{P,i}}{R} = A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^{-2} \quad (7.1)$$

$$\frac{\Delta G}{RT} = \frac{\Delta G^\circ - \Delta H^\circ}{RT_0} + \frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^\circ}{R} dT - \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^\circ}{RT} dT \quad (7.2)$$

$$\int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^\circ}{R} dT = \Delta A(T - T_0) + \frac{\Delta B}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{\Delta C}{3}(T^3 - T_0^3) - \Delta D \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) ; \Delta A = v_i A_i \quad (7.3)$$

$$\int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^\circ}{RT} dT = \Delta A \ln(\tau) + \left[\Delta B T_0 + \left(\Delta C T_0^2 + \frac{\Delta D}{\tau^2 T_0^2} \right) \left(\frac{\tau + 1}{2} \right) \right] (\tau - 1) ; \tau = \frac{T}{T_0} \quad (7.4)$$

$$\ln(K_{eq}) = -\frac{\Delta G}{RT} \quad (7.5)$$

Los datos termodinámicos de los componentes utilizados en las ecuaciones anteriormente descritas se adjuntan en la Tabla 7.2 y Tabla 7.3. Los valores obtenidos para la constante de equilibrio de las reacciones de formación de cada producto observado en este trabajo, para el rango de temperatura estudiado, se encuentran en la Tabla 7.4.

Tabla 7.2: Entalpías y energías libre de Gibbs estándar [45].

Compuesto	ΔH° (J·mol⁻¹)	ΔG° (J·mol⁻¹)
H ₂ O	-241.818	-228.572
CH ₄	-74.520	-50.460
CO	-1105.25	-137.169
CO ₂	-393.509	-394.359
H ₂	0	0
CH ₃ OH	-200.660	-161.960
C ₂ H ₆	-8.3820	-31.855
C ₃ H ₈	-104.680	-24.290
C ₄ H ₁₀	-125.790	-16.570
C ₅ H ₁₂	-146.760	-8.650
C ₆ H ₁₄	-166.920	150
C ₂ H ₄	52.510	68.460
C ₃ H ₆	19.710	62.205

Tabla 7.3: Coeficientes para el cálculo de capacidades caloríficas [45].

Compuesto	A	10³B	10⁶C	10⁻⁵D
H ₂ O	3,47	1,45	0	0,121
CH ₄	1,702	9,081	-2,164	0
CO	3,376	0,557	0	-0,031
CO ₂	5,457	1,045	0	-1,157

H ₂	3,249	0,422	0	0,083
CH ₃ OH	2,21	12,216	-3,45	0
C ₂ H ₆	1,131	19,225	-5,561	0
C ₃ H ₈	1,213	28,785	-8,824	0
C ₄ H ₁₀	1,935	36,915	-11,402	0
C ₅ H ₁₂	2,464	45,351	-14,111	0
C ₆ H ₁₄	3,025	53,722	-16,791	0
C ₂ H ₄	1,424	14,394	-4,392	0
C ₃ H ₆	1,637	22,706	-6,915	0

Tabla 7.4: Constantes de equilibrio.

K _{eq}	350 °C	335 °C	320 °C	305 °C	280 °C	260 °C	240 °C	220 °C
CH ₃ OH	2,51×10 ⁻⁶	3,35×10 ⁻⁶	4,53×10 ⁻⁶	6,22×10 ⁻⁶	1,09×10 ⁻⁵	1,75×10 ⁻⁵	2,92×10 ⁻⁵	5,03×10 ⁻⁵
CO	4,68×10 ⁻²	3,89×10 ⁻²	3,21×10 ⁻²	2,61×10 ⁻²	1,81×10 ⁻²	1,31×10 ⁻²	9,27×10 ⁻³	6,36×10 ⁻³
CH ₄	1,82×10 ⁵	4,26×10 ⁴	1,04×10 ⁵	2,66×10 ⁵	1,41×10 ⁶	5,92×10 ⁶	2,77×10 ⁷	1,45×10 ⁸
C ₂ H ₆	3,24×10 ²	1,28×10 ³	5,43×10 ³	2,46×10 ⁴	3,62×10 ⁵	3,68×10 ⁶	4,43×10 ⁷	6,42×10 ⁸
C ₂ H ₄	3,82×10 ⁻³	7,73×10 ⁻³	1,61×10 ⁻²	3,49×10 ⁻²	0,137	0,442	1,55	5,96
C ₃ H ₈	47,9	3,37×10 ²	2,60×10 ³	2,22×10 ⁴	1,00×10 ⁶	2,69×10 ⁷	9,13×10 ⁸	4,06×10 ¹⁰
C ₃ H ₆	1,15×10 ⁻²	4,39×10 ⁻²	0,178	0,772	10,5	98,8	1,09×10 ³	1,44×10 ⁴
C ₄ H ₁₀	6,59	82,3	1,16×10 ³	1,85×10 ⁴	2,57×10 ⁶	1,81×10 ⁸	1,74×10 ¹⁰	2,37×10 ¹²
C ₅ H ₁₂	0,843	18,7	4,80×10 ²	1,44×10 ⁴	6,14×10 ⁶	1,14×10 ⁹	3,10×10 ¹¹	1,29×10 ¹⁴
C ₆ H ₁₄	8,99×10 ⁻²	3,53	1,64×10 ²	9,24×10 ³	1,20×10 ⁷	5,83×10 ⁹	4,45×10 ¹²	5,60×10 ¹⁵

7.3. Anexo 3: Limitaciones de transporte

7.3.1. Criterio de Weisz-Prater

Se estimó el criterio de Weisz-Prater para la condición de reacción más desfavorable (formación de etileno; 0,39 kPa, razón 1:0,5 a 350 °C) estudiada en este trabajo. Primero, se supone que la concentración del compuesto en la fase fluida (C_g) es la misma que en la superficie del pellet de zeolita (C_s). De esta manera:

$$C_S \approx C_g = \frac{p_{C_2H_4}}{RT} \quad (7.6)$$

Reemplazando los datos se obtiene:

$$C_S = \frac{3,84 \times 10^{-3} [atm]}{82,06 \left[\frac{atm \cdot cm^3}{mol \cdot K} \right] 623 [K]} = 7,52 \times 10^{-8} \left[\frac{mol}{cm^3} \right]$$

Luego, dado el tamaño nanométrico del poro de la zeolita (0,38 nm), se concluye inmediatamente que la difusividad efectiva dentro del poro se rige por la difusividad de Knudsen.

$$D_e \approx D_{Kn} = \frac{\bar{v} \cdot d_p}{3} \quad (7.7)$$

Donde \bar{v} es la velocidad media del gas en cm/s. Este parámetro se calcula mediante la siguiente relación:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_bT}{\pi \cdot MM}} \quad (7.8)$$

Así, se calcula la difusividad efectiva del etileno en el pellet catalítico como:

$$D_e = \frac{0,38 \times 10^{-7} [cm]}{3} \sqrt{\frac{8 \left(1,38 \times 10^{-16} \left[\frac{erg}{K} \right] \right) (623 [K])}{\pi \cdot 28,05 [amu] \cdot 1,66 \times 10^{-24} \left[\frac{g}{amu} \right]}} = 8,67 \times 10^{-4} \left[\frac{cm^2}{s} \right]$$

Luego, dada la naturaleza cristalina de la SAPO-34, se define la distancia de difusión intrapartícula a partir del tamaño del cristal de la zeolita, el cual posee un límite superior de 2 μm según el fabricante. Por otro lado, la velocidad de formación de etileno observada para esta condición de reacción fue de $2,15 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$. De esta manera, mediante la ecuación (3.9), obtuvo el siguiente valor para el criterio de Weisz-Prater.

$$C_{WP} = \frac{(2,17 \times 10^{-7}) \cdot (0,0002)^2}{(7,52 \times 10^{-8})(8,67 \times 10^{-4})} = 0,00013 \leq 0,3$$

Por lo tanto, se descartó la presencia de limitaciones de transporte intrapartícula en cada uno de los experimentos realizados dado que la condición presentada es la más desfavorable.

7.3.2. Criterio de Mears

El número de Mears (MR) para evaluar la existencia de limitaciones de transferencia de calor se determina a partir de la ecuación (3.10). Se calculó MR para la velocidad de formación de metanol a 350 °C en el catalizador de InZr aislado, puesto que se conocen todos los datos cinéticos de la reacción para esta condición. Todos los términos de la ecuación (3.10) se conocen previamente a excepción del coeficiente de transferencia de calor, el cual se puede estimar a partir de las siguientes relaciones entre los números adimensionales de Reynolds (Re), Prandtl (Pr) y Nusselt (Nu).

$$Re = \frac{u_g \cdot 2R_P \cdot \rho_g}{\mu_g \cdot (1 - \phi)} \quad (7.9)$$

$$Pr = \frac{\mu_g \cdot C_{p,g}}{k_{f,g}} \quad (7.10)$$

$$Nu = 2 + 0,6 \cdot Re^{\frac{1}{2}} \cdot Pr^{\frac{1}{3}} \quad (7.11)$$

$$Nu = \frac{h_g \cdot 2R_P}{k_{f,g}} \quad (7.12)$$

La porosidad del pellet catalítico se calculó mediante la densidad del catalizador y el volumen de poro de éste.

$$\phi = \rho_{cat} \cdot V_{poro} = \left(1,22 \left[\frac{g}{cm^3}\right]\right) \left(0,23 \left[\frac{cm^3}{g}\right]\right) = 0,28 \quad (7.13)$$

Mientras que la velocidad del gas se obtuvo a partir de la ecuación de continuidad.

$$u_g = \frac{F_{T,0}}{S_T} = \frac{25 \left[\frac{ml}{min}\right] \times \frac{1}{60} \left[\frac{min}{s}\right]}{\frac{\pi(0,61 [cm])^2}{4}} = 1,43 \left[\frac{cm}{s}\right] \quad (7.14)$$

Las propiedades físicas y termodinámicas de cada compuesto utilizadas para el cálculo de números adimensionales se resumen en la siguiente tabla.

Tabla 7.5: Propiedades físicas y termodinámicas del CO₂, H₂ y su respectiva mezcla (razón molar 1:4) [46].

Propiedad	CO ₂	H ₂	Mezcla
MM (g·mol ⁻¹)	44,01	2,015	10,41
ρ (g·cm ⁻³)	6,90×10 ⁻³	3,15×10 ⁻⁴	1,63×10 ⁻³

μ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$2,88 \times 10^{-5}$	$1,49 \times 10^{-5}$	$1,76 \times 10^{-5}$
C_p ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	1.093,7	14.566	1.187
k_f ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	0,043	0,318	0,263

Reemplazando valores en las ecuaciones (7.9 a (7.12 y despejando el coeficiente de transferencia de calor en esta última se obtuvo lo siguiente.

$$Re = \frac{1,43 \left[\frac{\text{cm}}{\text{s}} \right] \cdot 2(0,019 [\text{cm}]) \cdot 1,63 \times 10^{-3} \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]}{1,75 \times 10^{-4} \left[\frac{\text{g}}{\text{cm} \cdot \text{s}} \right] \cdot (1 - 0,28)} = 0,696$$

$$Pr = \frac{1,75 \times 10^{-5} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}} \right] \cdot 1.187 \left[\frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right]}{0,263 \left[\frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}} \right]} = 0,796$$

$$Nu = 2 + 0,6 \cdot (0,696)^{\frac{1}{2}} \cdot (0,796)^{\frac{1}{3}} = 2,463$$

$$h_g = \frac{Nu \cdot k_{f,g}}{2 \cdot R_p} = \frac{2,463 \cdot 0,263 \left[\frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}} \right] \cdot \frac{1}{1000} \left[\frac{\text{kW}}{\text{W}} \right]}{2 \cdot 0,00019 [\text{m}]} = 1,707 \left[\frac{\text{kW}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}} \right]$$

La entalpía de reacción para la hidrogenación de CO_2 a metanol es de $-49,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, la energía de activación aparente para el caso más desfavorable es de $189 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, y la velocidad observada experimentalmente en unidades volumétricas fue de $0,078 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$. Finalmente, se calcula el número de Mears para la condición estudiada.

$$MR = \left| \frac{-49,5 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right] \cdot 0,078 \left[\frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{cm}^3} \right] \cdot 0,00019 [\text{m}] \cdot 189 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]}{1,707 \left[\frac{\text{kW}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}} \right] \cdot (623 [\text{K}])^2 \cdot 8,314 \times 10^{-3} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right]} \right| = 5,06 \times 10^{-5} < 0,15$$

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

7.4. Anexo 4: Microscopía electrónica de barrido

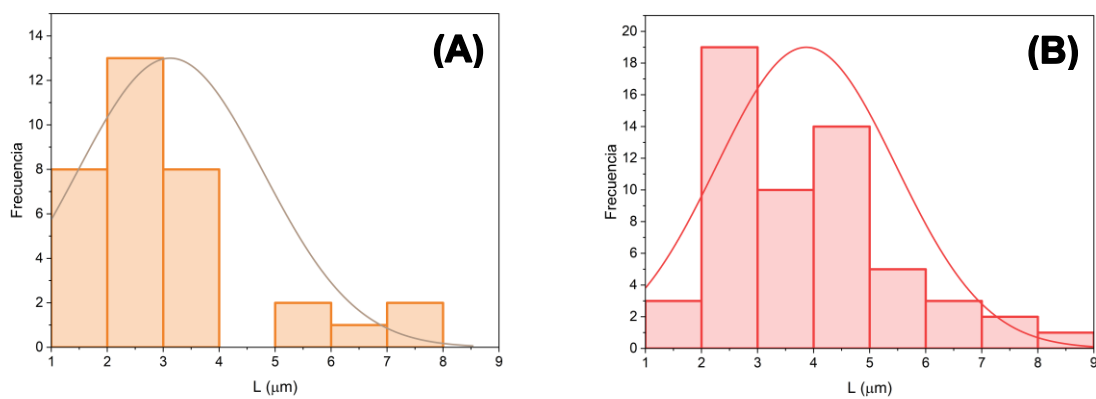


Figura 7.1: Distribución de tamaño del cristal para la zeolita pretratada (A) y sin tratar (B).

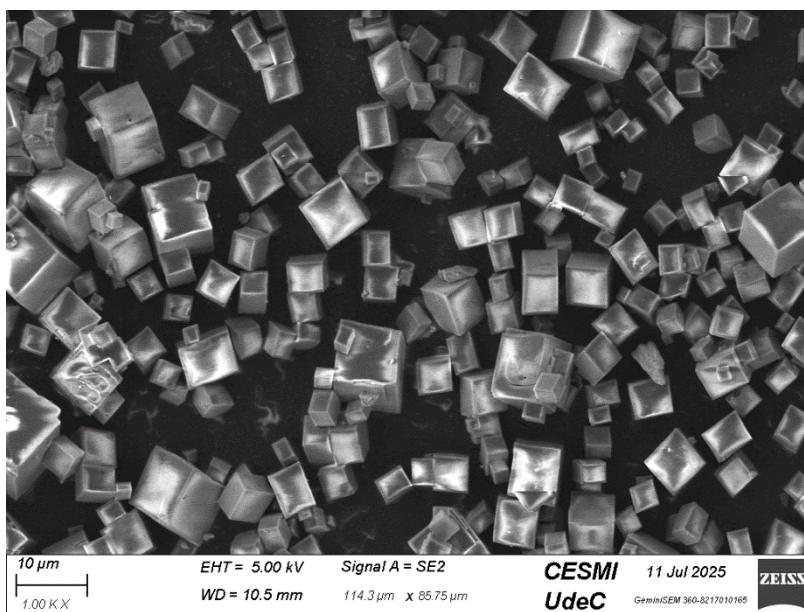


Figura 7.2: Imagen SEM de la zeolita comercial.

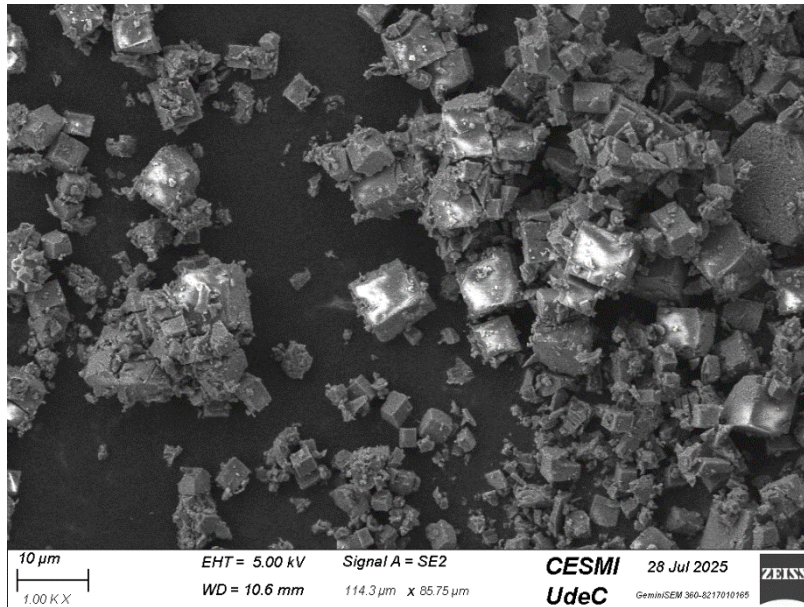


Figura 7.3: Imagen SEM de la zeolita pretratada.

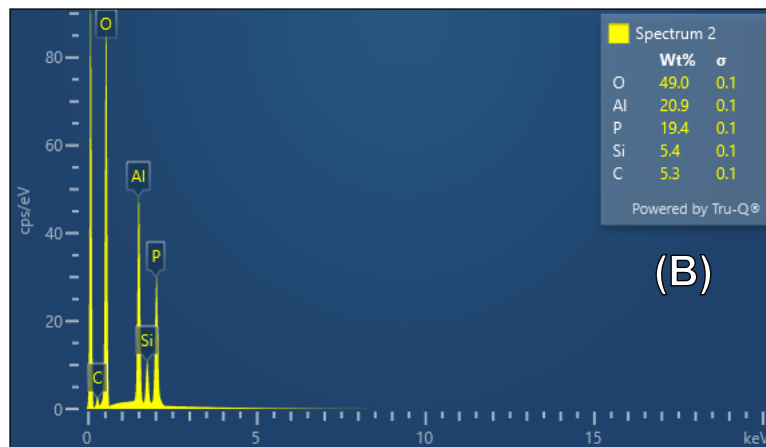
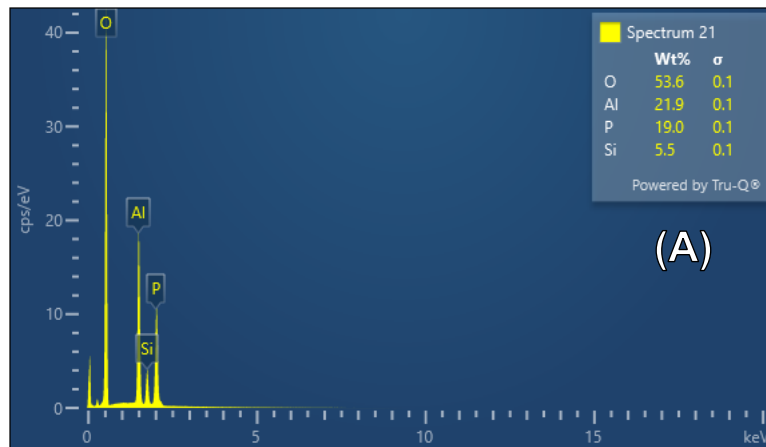


Figura 7.4: Espectro EDS de la zeolita comercial (A) y de la zeolita pretratada (B).

7.5. Anexo 5: Desorción a temperatura programada NH₃-TPD

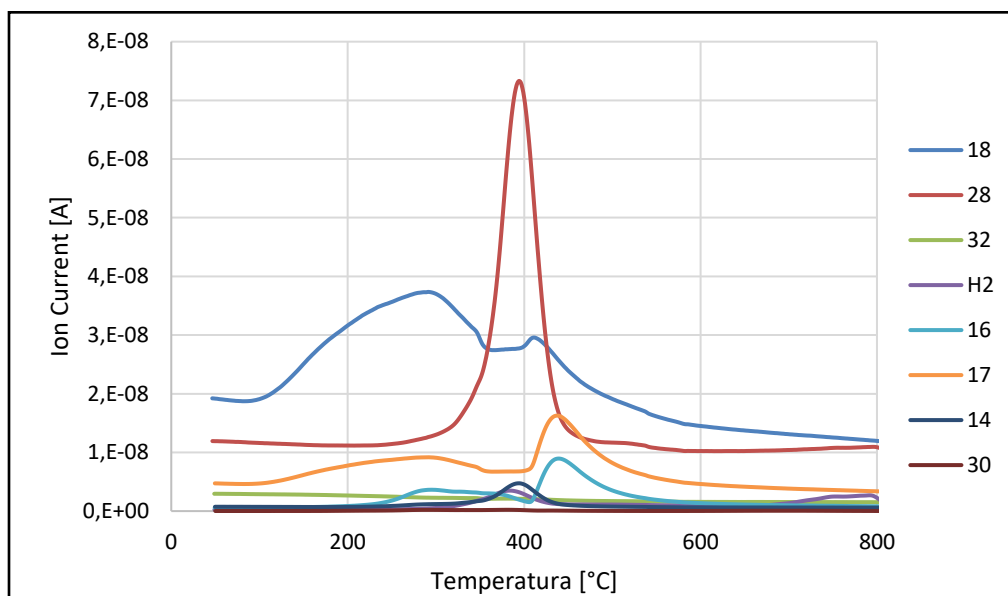


Figura 7.5: Espectro de masa NH₃-TPD.

7.6. Anexo 6: Información adicional para lecho InZr/SAPO-34 con zeolita pretratada

Tabla 7.6: Energías de activación y variación de la velocidad de reacción a 350 °C al inicio y final del experimento para el lecho InZr:SAPO-34 con zeolita sin tratar.

Compuesto	CO	CH ₄	CO ₂	MeOH	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆
E_{app} (kJ·mol⁻¹)	104,9	119,0	110,4	-	118,7	131,6	108,1	129,6
Δr_i (350 °C)	-7,0%	-24%	-16%	-	-51%	-28%	-42%	-22%

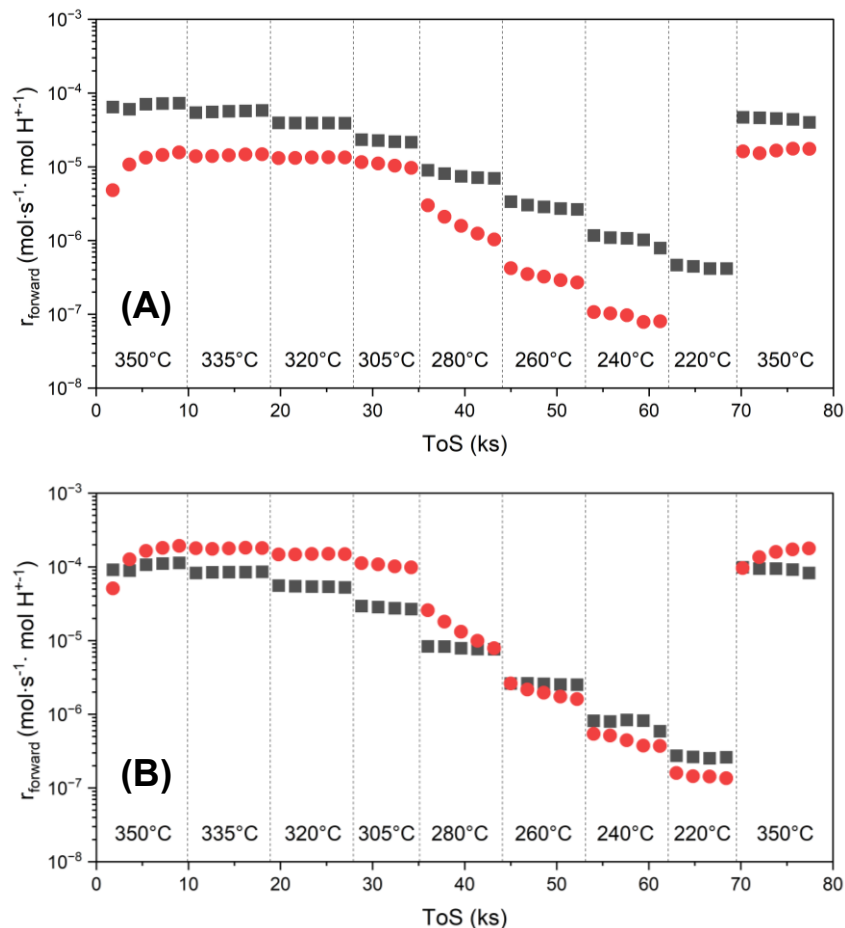


Figura 7.6: Comparación entre las velocidades de reacción del catalizador bifuncional InZr/SAPO-34 con zeolita sin tratar (■) y zeolita pretratada con NH_4NO_3 (●) sobre la formación de propano (A) y propileno (B) a distintas temperaturas ($F_{T0} = 25 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $P_T = 800 \text{ kPa}$, $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:4$).

7.7. Anexo 7: Información adicional para lecho InZr aislado

Tabla 7.7: Energías de activación para el lecho de InZr aislado.

Compuesto	CO	CH ₄	CO ₂	MeOH	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆
E_{app} (kJ·mol ⁻¹)	128,9	133,2	158,4	188,9	-	-	-	-
Δr_i (350 °C)	-8,0%	-4,0%	-16%	-	-45%	-53%	-41%	-59%

Tabla 7.8: Cercanía al equilibrio de la síntesis de metanol a distintas temperaturas en el lecho de InZr aislado.

T (°C)	220	240	260	280	305	320	335	350
--------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

η (MeOH)	-	-	0,02%	0,60%	8,04%	19,8%	29,0%	22,7%
---------------	---	---	-------	-------	-------	-------	-------	-------

7.8. Anexo 8: Información adicional para lechos InZr/SAPO-34 con distinta razón másica InZr:SAPO-34

Tabla 7.9: Energías de activación y variación de la velocidad de reacción a 350 °C al inicio y final del experimento para el lecho InZr:SAPO-34 1:0,5.

Compuesto	CO	CH ₄	CO ₂	MeOH	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆
E_{app} (kJ·mol ⁻¹)	123,7	145,8	142,3	-	138,7	130,6	92,0	109,3
Δr_i (350 °C)	-8,0%	-4,0%	-16%	-	-45%	-53%	-41%	-59%

Tabla 7.10: Energías de activación y variación de la velocidad de reacción a 350 °C al inicio y final del experimento para el lecho InZr:SAPO-34 1:1.

Compuesto	CO	CH ₄	CO ₂	MeOH	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆
E_{app} (kJ·mol ⁻¹)	135,0	102,3	141,7	-	156,8	157,6	130,7	155,2
Δr_i (350 °C)	-4,0%	+14%	-6,0%	-	+17%	-6,0%	+37%	-19%

Tabla 7.11: Energías de activación y variación de la velocidad de reacción a 350 °C al inicio y final del experimento para el lecho InZr:SAPO-34 1:2.

Compuesto	CO	CH ₄	CO ₂	MeOH	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆
E_{app} (kJ·mol ⁻¹)	132,9	89,6	124,7	-	108,6	110,7	114,0	124,5
Δr_i (350 °C)	+2,0%	+71%	-7,0%	-	-28%	-38%	-44%	-43%

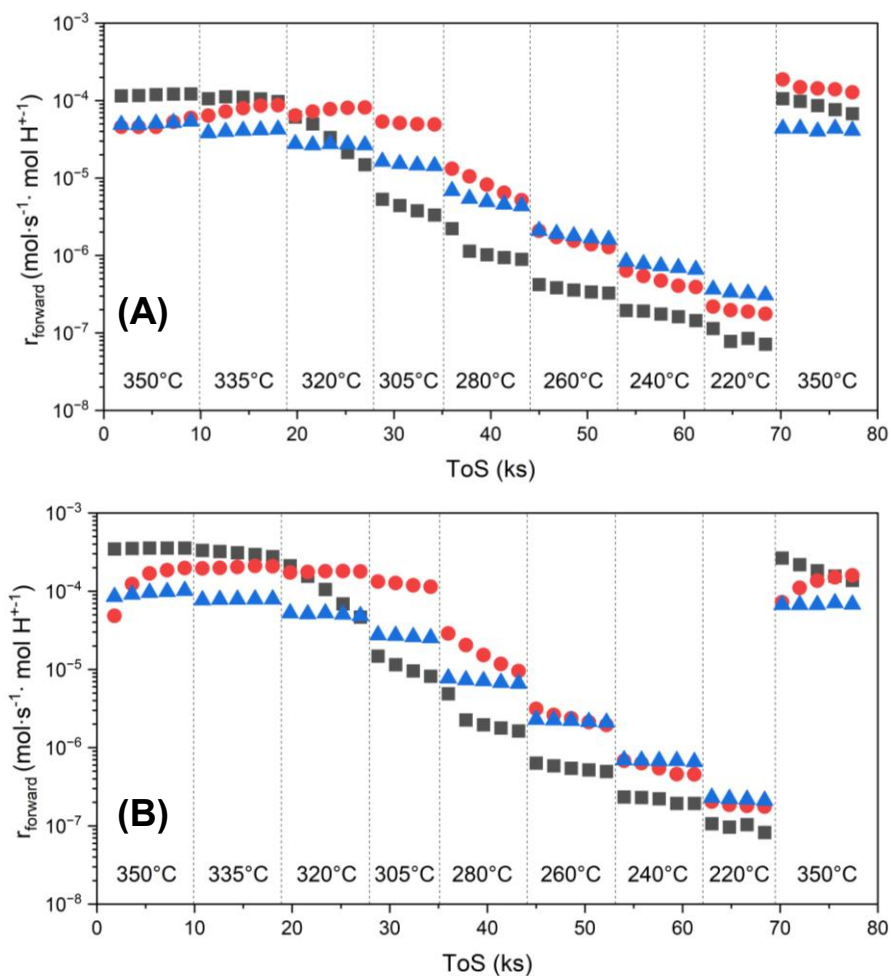


Figura 7.7: Velocidades de formación de propano (A) y propileno (B) en función del ToS a diferentes temperaturas para catalizadores bifuncionales de InZr/SAPO-34 preparados por mezcla física en distintas razones másicas InZr:SAPO-34: 1:0,5 (■); 1:1 (●) y 1:2 (▲). ($F_{T0} = 25 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, $P_T = 800 \text{ kPa}$, $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:4$).

Tabla 7.12: Razón propano/etano y propileno/etileno obtenidas para cada condición en lecho InZr:SAPO-34 1:0,5.

T (°C)	220	240	260	280	305	320	335	350
$\frac{C_3H_8}{C_2H_6 + C_3H_8}$	-	-	0,81	0,81	0,80	0,83	0,88	0,86
$\frac{C_3H_6}{C_2H_4 + C_3H_6}$	-	0,56	0,56	0,55	0,55	0,55	0,53	0,52

Tabla 7.13: Razón propano/etano y propileno/etileno obtenidas para cada condición en lecho InZr:SAPO-34 1:1.

T (°C)	220	240	260	280	305	320	335	350
$\frac{C_3H_8}{C_2H_6 + C_3H_8}$	-	0,83	0,83	0,83	0,83	0,86	0,85	0,79

$\frac{C_3H_6}{C_2H_4 + C_3H_6}$	-	0,55	0,55	0,54	0,54	0,55	0,54	0,51
----------------------------------	---	------	------	------	------	------	------	------

Tabla 7.14: Razón propano/etano y propileno/etileno obtenidas para cada condición en lecho InZr:SAPO-34 1:2.

T (°C)	220	240	260	280	305	320	335	350
$\frac{C_3H_8}{C_2H_6 + C_3H_8}$	0,55	0,52	0,54	0,59	0,68	0,72	0,73	0,73
$\frac{C_3H_6}{C_2H_4 + C_3H_6}$	0,47	0,49	0,51	0,53	0,54	0,55	0,55	0,53

7.9. Anexo 9: Información adicional para lechos InZr/SAPO-34 con distinta distribución espacial

Tabla 7.15: Presiones parciales promedio de MeOH a diferentes temperaturas para cada lecho InZr/SAPO-34 evaluado.

T (°C)	P _{MeOH,out} (kPa)							
	220	240	260	280	305	320	335	350
Razón 1:1 (Mezcla física)	-	0,082	0,259	0,285	-	-	-	-
Razón 1:0,5	-	-	0,178	0,462	0,663	0,178	-	-
Razón 1:2	-	-	-	-	-	-	-	-
Lecho diluido	-	-	-	-	-	-	-	-
Contacto íntimo	-	0,056	0,229	0,425	0,429	0,105	-	-
Lecho doble	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 7.16: Energías de activación y variación de la velocidad de reacción a 350 °C al inicio y final del experimento para el lecho diluido de InZr:SAPO-34.

Compuesto	CO	CH ₄	CO ₂	MeOH	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆
E _{app} (kJ·mol ⁻¹)	125,6	90,0	124,3	-	106,9	126,9	111,3	128,9

Δr_i (350 °C)	-6,0%	-8,0%	-5,0%	-	-9,1%	+0,8%	+41%	-3,1%
--------------------------	-------	-------	-------	---	-------	-------	------	-------

Tabla 7.17: Energías de activación y variación de la velocidad de reacción a 350 °C al inicio y final del experimento para el lecho doble de InZr:SAPO-34.

Compuesto	CO	CH ₄	CO ₂	MeOH	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆
E_{app} (kJ·mol ⁻¹)	133,5	103,9	125,4	-	96,1	131,6	119,9	119,4
Δr_i (350 °C)	-5%	+12%	-2%	-	+52,2%	-42,0%	+567,3%	+41,2%

Tabla 7.18: Energías de activación y variación de la velocidad de reacción a 350 °C al inicio y final del experimento para el lecho InZr:SAPO-34 por contacto íntimo.

Compuesto	CO	CH ₄	CO ₂	MeOH	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆
E_{app} (kJ·mol ⁻¹)	125,1	120,5	135,2	121,0	153,3	129,3	112,9	121,7
Δr_i (350 °C)	+1%	-28%	-10%	-	-68%	-75%	-13%	-81%

Tabla 7.19: Razón propano/etano y propileno/etileno obtenidas para cada condición en lecho diluido de InZr:SAPO-34.

T (°C)	220	240	260	280	305	320	335	350
$\frac{C_3H_8}{C_2H_6 + C_3H_8}$	0,47	0,47	0,48	0,60	-	-	-	0,72
$\frac{C_3H_6}{C_2H_4 + C_3H_6}$	0,43	0,54	0,54	0,55	-	-	-	0,53

Tabla 7.20: Razón propano/etano y propileno/etileno obtenidas para cada condición en lecho doble de InZr:SAPO-34.

T (°C)	220	240	260	280	305	320	335	350
$\frac{C_3H_8}{C_2H_6 + C_3H_8}$	0,78	0,78	0,83	0,86	0,89	0,89	0,86	0,78
$\frac{C_3H_6}{C_2H_4 + C_3H_6}$	0,63	0,61	0,58	0,56	0,55	0,54	0,54	0,52

Tabla 7.21: Razón propano/etano y propileno/etileno obtenidas para cada condición en lecho InZr:SAPO-34 por contacto íntimo.

T (°C)	220	240	260	280	305	320	335	350
$\frac{C_3H_8}{C_2H_6 + C_3H_8}$	-	-	0,77	0,75	0,75	0,76	0,76	0,71
$\frac{C_3H_6}{C_2H_4 + C_3H_6}$	0,63	0,60	0,59	0,59	0,56	0,55	0,53	0,51

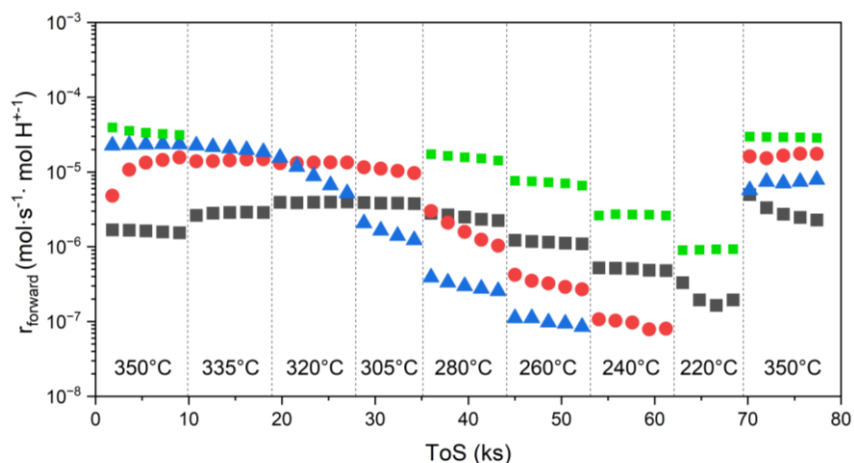


Figura 7.8: Velocidad de formación de etano en función del ToS a diferentes temperaturas para lechos bifuncionales de InZr/SAPO-34 con distinta distribución espacial de sitios: mezcla física (■), lecho diluido (■), lecho doble (■), y lecho por contacto íntimo (■) ($F_{T0} = 25 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $P_T = 800 \text{ kPa}$, $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:4$).

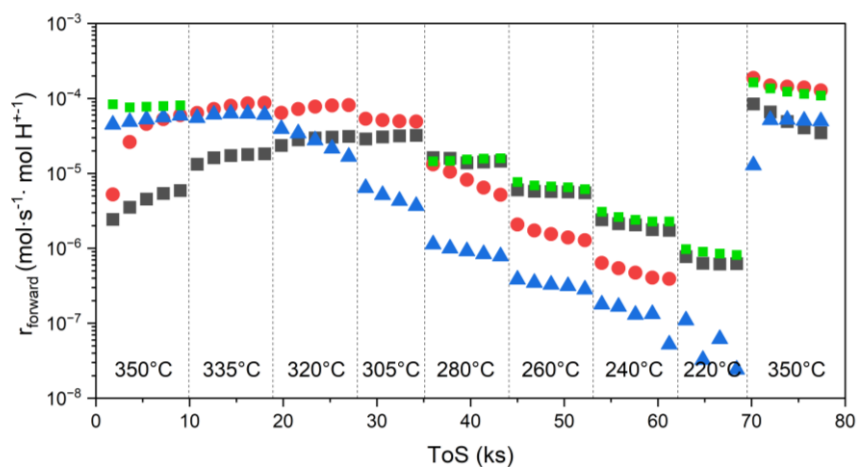


Figura 7.9: Velocidad de formación de propano en función del ToS a diferentes temperaturas para lechos bifuncionales de InZr/SAPO-34 con distinta distribución espacial de sitios: mezcla física (■), lecho diluido (■), lecho doble (■), y lecho por contacto íntimo (■) ($F_{T0} = 25 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $P_T = 800 \text{ kPa}$, $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:4$).

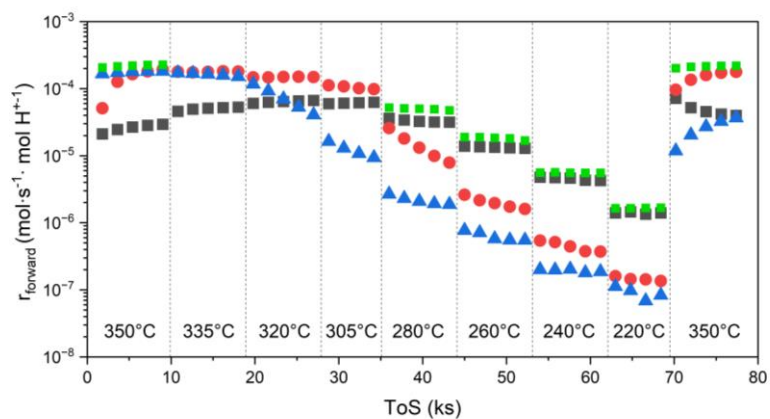


Figura 7.10: Velocidad de formación de propileno en función del ToS a diferentes temperaturas para lechos bifuncionales de InZr/SAPO-34 con distinta distribución espacial de sitios: mezcla física (■), lecho diluido (■), lecho doble (■), y lecho por contacto íntimo (■) ($F_{T0} = 25 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $P_T = 800 \text{ kPa}$, $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:4$).

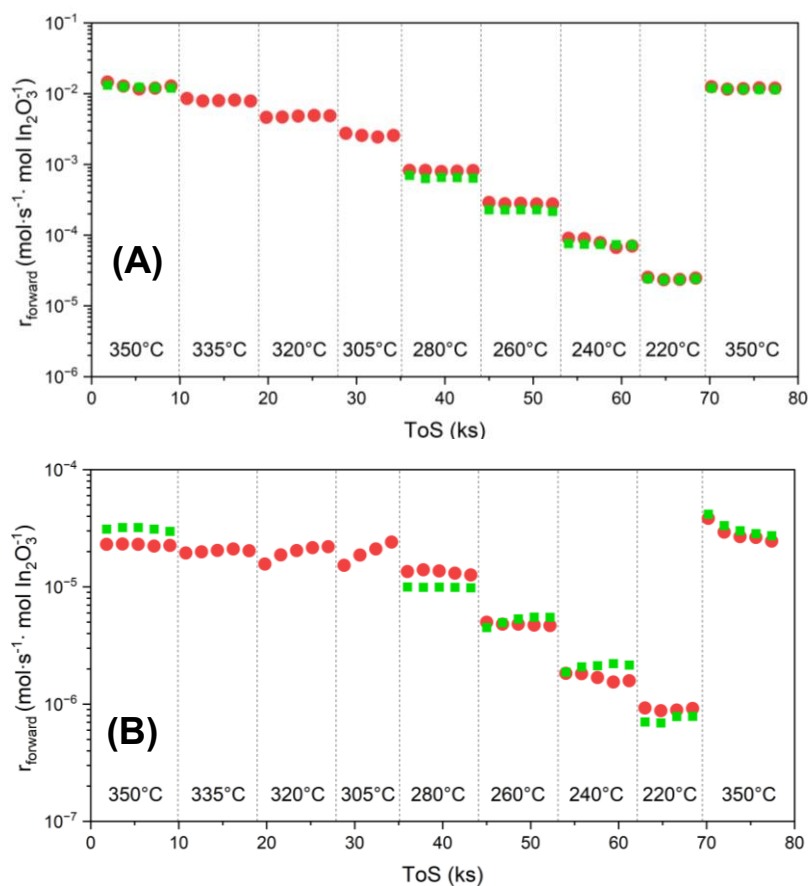


Figura 7.11: Velocidad de formación de CO (A) y CH₄ (B) en función del ToS a diferentes temperaturas para lechos bifuncionales de InZr/SAPO-34 con distinta distribución espacial de sitios: mezcla física (■) y lecho diluido (■) ($F_{T0} = 25 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $P_T = 800 \text{ kPa}$, $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:4$).

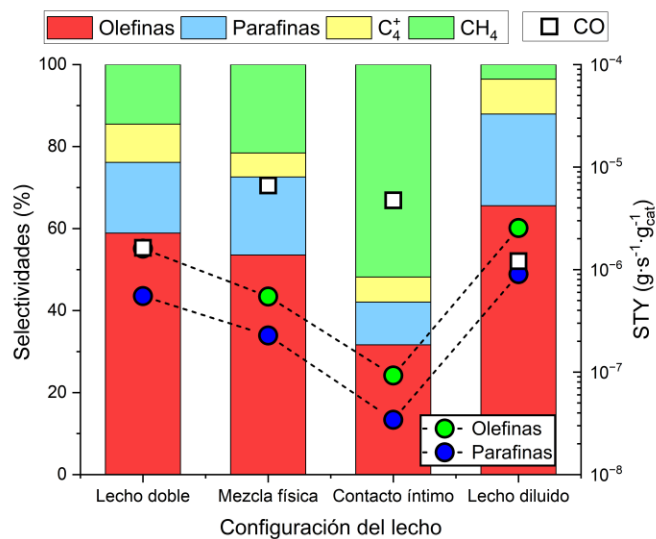


Figura 7.12: Selectividades hacia cada hidrocarburo, selectividad hacia CO, y rendimiento STY de olefinas y parafinas para catalizadores bifuncionales InZr/SAPO-34 con distinta distribución espacial de sitios a 280 °C ($F_{T0} = 25 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $P_T = 800 \text{ kPa}$, $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:4$).