



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



# Caracterización de catalizador Fe-Mo industrial para producción de formaldehído

Estudio de su viabilidad para reutilización en planta

POR

**Margarita Schaub Fernández**

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

Profesor Guía

Alejandro Karelovic Burotto

Profesional Supervisor

Felipe Irrarrázabal Durán

Bastían Fuentes Soto

Julio 2025

Concepción (Chile)

© 2025 Margarita Schaub Fernández

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

*“Tienes que hacer que las cosas pasen”*

## Resumen

El presente trabajo consistió en evaluar la actividad catalítica de muestras industriales de catalizador Fe-Mo utilizadas en la oxidación parcial de metanol para la producción de formaldehído, con el fin de determinar su potencial de reutilización en planta. Las muestras analizadas correspondieron a remanentes de campañas productivas anteriores, almacenadas en bodega sin uso previo, cuyo potencial de aprovechamiento operativo era desconocido. Se realizó una caracterización fisicoquímica mediante ensayos en reactor de laboratorio (Laboratorio CarboCat), análisis de reducción a temperatura programada (TPR) y análisis de área superficial BET, con el propósito de establecer relaciones entre la actividad catalítica y las propiedades estructurales de las muestras.

A partir de los ensayos en el reactor de laboratorio, se establecieron tres categorías de desempeño: alto, moderado y bajo, en función de la conversión de metanol. 24% de las muestras alcanzaron un desempeño comparable al del catalizador nuevo, mientras que otro 24% presentaron un rendimiento aceptable, permitiendo su consideración para reutilización en futuras campañas. El 52% restante fueron clasificadas como no reutilizables, proponiéndose su revalorización externa. Los análisis TPR confirmaron que todas las muestras mantienen especies reducibles, sin evidencias de desactivación total, mientras que los resultados BET mostraron estructuras macroporosas estables, aunque con diferencias en área superficial que podrían relacionarse con alteraciones durante el almacenamiento prolongado.

Finalmente, se realizó una evaluación económica preliminar que evidenció un ahorro estimado de hasta un 25% respecto al escenario de compra total de catalizador nuevo. Los resultados obtenidos respaldan la viabilidad técnica y económica de reutilizar parte del inventario disponible, proponiendo una metodología replicable en futuras campañas. Se recomienda a la empresa complementar esta evaluación con estudios de composición y análisis estructurales más detallados, con el fin de comprender con mayor precisión las causas del desempeño diferenciado entre muestras.

## **Abstract**

*The present undergraduate thesis focused on evaluating the catalytic activity of industrial Fe-Mo catalyst samples used in the partial oxidation of methanol for formaldehyde production, with the objective of determining their potential for reuse in the production plant. The samples analyzed were remnants from previous production campaigns, stored without prior use, whose operational value was unknown. A physicochemical characterization was conducted through a laboratory reactor testing (in CarboCat Laboratory), temperature-programmed reduction (TPR) analysis, and BET surface area measurements, aiming to establish relationships between catalytic activity and the structural properties of the samples.*

*Based on the pilot reactor tests, the samples were classified into three performance categories: high, moderate, and low, according to their methanol conversion levels. A total of 24% of the samples exhibited performance comparable to that of the fresh catalyst, while another 24% showed acceptable activity, making them suitable candidates for reuse in future campaigns. The remaining 52% were deemed non-reusable and were proposed for external valorization. TPR analysis confirmed that all samples retained reducible species, with no evidence of complete deactivation, while BET results indicated stable macroporous structures. However, differences in surface area may be attributed to structural alterations during extended storage.*

*Finally, a preliminary economic assessment estimated a potential savings of up to 25% compared to the scenario of purchasing only new catalyst. The findings support the technical and economic feasibility of reusing part of the existing inventory, providing a replicable methodology for future campaigns. It is recommended that the company complement this evaluation with detailed compositional and structural analyses to better understand the underlying causes of the observed performance differences among samples.*

**Key words:** *Iron molybdate catalyst, Methanol oxidation, Formaldehyde production, Catalyst reuse, TPR, BET analysis, Circular economy.*

## Contenido

Resumen .....	4
<i>Abstract</i> .....	5
Nomenclatura .....	8
Introducción.....	9
Objetivos .....	12
Objetivo General .....	12
Objetivos Específicos.....	12
Antecedentes teóricos .....	13
1. Descripción general del proceso de producción de formaldehído .....	13
2. Catalizador Fe-Mo: función y composición química.....	14
2.1 Principales causas de desactivación .....	15
3. Clasificación, selección y preparación de muestras.....	16
3.1 Ensayos de actividad catalítica .....	17
3.2 Tratamiento de datos para análisis de actividad catalítica .....	20
3.3 Ensayos de caracterización fisicoquímica.....	22
Resultados & Discusión.....	23
4. Evaluación de la actividad catalítica en reactor de laboratorio .....	23
4.1 Desempeño del catalizador nuevo como muestra de referencia .....	23
4.2 Definición de criterios de clasificación del desempeño.....	24
4.3 Resultados por desempeño catalítico .....	24
4.3.1 Resultados Alto desempeño .....	24
4.3.2 Resultados Moderado desempeño.....	25
4.3.3 Resultados Bajo desempeño .....	26
4.3.4 Discusión de resultados de actividad catalítica .....	28
5. Resultados de caracterización fisicoquímica para muestras seleccionadas .....	29
5.1 Resultados análisis TPR (Reducción a Temperatura Programada) .....	29
5.2 Resultados análisis BET (Área superficial específica).....	32
6. Evaluación económica preliminar de reutilización de catalizadores .....	35
6.1 Criterios de decisión para reutilización y venta .....	35
6.2 Análisis porcentual de reutilización directa y recuperación externa de catalizadores .....	36
Conclusiones .....	38
Referencias .....	40
Anexos .....	43
Anexo 1: Información complementaria sobre el reactor de planta.....	43

<b>Anexo 2: Reacciones principales y secundarias .....</b>	<b>47</b>
<b>Anexo 3: Análisis complementario para resultados de caracterización fisicoquímica.....</b>	<b>48</b>
<b>Anexo 3.1: Determinación del área superficial específica (<i>SBET</i>) y análisis de porosidad .....</b>	<b>48</b>
<b>Anexo 3.2: Estimación del tamaño de poros: método BJH y ecuación de Gurwitsch.....</b>	<b>49</b>
<b>Anexo 4: Factores de calibración de metanol y monóxido de carbono del GC.....</b>	<b>51</b>

## Nomenclatura

$X_{MeOH}$  = Conversión de metanol (%)

$X_{j,i}$  = Conversión de compuesto  $j$  en el tiempo  $i$  en reacción (%)

$A_{j,BY}$  = Promedio de los valores de área de compuesto  $j$  en los dos bypass (UA)

$A_{j,RX}$  = Promedio de los valores de área de compuesto  $j$  en reacción (UA)

$A_{j,i}$  = Área de compuesto  $j$  en el tiempo  $i$  en reacción (UA)

$f_{CH_3OH}$  = Factor de calibración de metanol (% concentración/área)

$f_{CO}$  = Factor de calibración de monóxido (% concentración/área)

$n_j$  = Concentración de compuesto  $j$  (% concentración)

$S_{HCHO}$  = Selectividad hacia formaldehído (%)

$P$  = Presión del gas (mmHg)

$P_o$  = Presión de saturación del gas (mmHg)

$V$  = Volumen adsorbido a la presión relativa ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) a STP

$V_m$  = Volumen monomolecular ( $\text{cm}^3$  STP/g)

$S_{BET}$  = Área superficial específica del sólido ( $\text{m}^2/\text{g}$ )

$V_m$  = Volumen de gas en la monocapa ( $\text{cm}^3$  STP/g)

$N_A$  = Número de Avogadro  $6,022 \times 10^{23}$  (moléculas/mol)

$\sigma$  = Área sección transversal molécula adsorbato ( $\text{m}^2$ )

$V_{mol}$  = Volumen molar del gas ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ) a STP

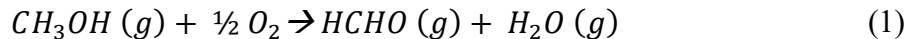
$D_p$  = Diámetro de partícula en (m) o (nm)

$V_T$  = Volumen total de poros ( $\text{cm}^3$  por gramo de sólido)

## Introducción

El formaldehído (HCHO) es un compuesto químico ampliamente utilizado como insumo en múltiples procesos industriales. Dicho compuesto, destaca por su versatilidad y se utiliza como precursor para la producción de distintos materiales como: resinas, adhesivos, desinfectantes y conservantes biológicos. En Chile, aproximadamente el 70% del formaldehído producido se utiliza en la fabricación de resinas basadas en HCHO (urea-formaldehído, fenol-formaldehído y melamina-formaldehído), esenciales para productos de madera como tableros y contrachapados (Soto et al., 2022). En este contexto, la región del Biobío concentra una parte importante de esta industria, donde una conocida empresa química de la zona forma parte de este sistema productivo, utilizando formaldehído tanto en sus líneas de síntesis como en la elaboración de resinas para aplicaciones industriales.

Uno de los procesos utilizados para la producción de formaldehído es aquel basado en la oxidación catalítica de metanol en presencia de aire. Esta línea de producción, implementada por la empresa, se caracteriza por tener un rendimiento del 92%-93,5% y una conversión del 98% para el reactor, reacción representada por la siguiente ecuación química:



Según Thrane et. al (2021), esta reacción se lleva a cabo en un reactor multitubular de lecho fijo, operando a temperaturas entre [250-400] °C y presiones cercanas a la atmosférica. En estas condiciones, la selectividad hacia formaldehído depende fuertemente de la calidad del catalizador utilizado. Ya que, este actúa facilitando la oxidación parcial del metanol, evitando la formación de productos secundarios como monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) o dimetil éter (DME). Por lo tanto, la elección y conservación del catalizador son elementos críticos para garantizar la conversión y selectividad deseada en el proceso productivo.

Los catalizadores empleados corresponden a materiales tipo *bulk*, es decir, que están compuestos por la fase activa de óxidos de hierro y molibdeno (Fe-Mo) sin un soporte adicional. En su configuración dentro del reactor, estos materiales se encuentran dispuestos entre anillos cerámicos inertes, los cuales poseen una función de separación física y distribución del flujo (ver Anexo 1).

Soares et. al (2005), describe como estos catalizadores presentan propiedades fisicoquímicas que permiten la activación del metanol y estabilización de especies intermedias oxigenadas. En particular, el molibdeno juega un rol clave al aportar el oxígeno superficial necesario para la

adsorción y deshidrogenación del metanol, generando formaldehído y agua como subproducto. Este oxígeno se consume en la reacción y el molibdeno facilita que el sitio activo se regenere al reoxidarse con el oxígeno del aire, cerrando así el ciclo catalítico. Dado que esta participación depende de la disponibilidad superficial de Mo, en aplicaciones industriales se sintetiza el catalizador con un exceso de este componente, manteniendo una relación molar Mo/Fe entre [1,5-5], favoreciendo así la selectividad hacia el formaldehído.

Entre las características más importantes para la actividad catalítica de estos materiales se identifican; estructura cristalina, área superficial, estabilidad térmica y distribución de sitios redox activos. Sin embargo, incluso conservando estas propiedades adecuadamente y manteniendo una relación molar óptima, estos catalizadores pueden experimentar un deterioro progresivo en su desempeño durante su tiempo de servicio, presentando una tendencia a la desactivación con el uso prolongado. Andersson (2003), indica que tal pérdida de actividad se debe, principalmente, a tres factores; la sinterización, que reduce el área superficial activa disponible para la reacción, la redistribución del molibdeno desde la superficie hacia el interior del catalizador, disminuyendo su actividad catalítica y el envenenamiento por impurezas, como la humedad o el agua de lluvia, que bloquean los sitios activos y pueden causar un cambio en la estructura. Estos mecanismos de degradación provocan una disminución en la conversión de metanol a formaldehído, junto con un aumento en la formación de subproductos indeseados (pérdidas), lo que compromete el desempeño del proceso y acelera la necesidad de reemplazo del catalizador.

El recambio de catalizadores industriales constituye un gasto importante para la empresa química, no solo por su valor económico dentro del contexto de una campaña productiva, sino también por el ciclo de vida completo de este componente que va desde la logística al momento de su adquisición y hasta su disposición final. Aunque su participación en el costo total de una campaña se estima entre un 2% y 3%, esta cifra adquiere mayor importancia al considerar el volumen de catalizador requerido, su rol determinante en el rendimiento global del proceso, y la duración limitada de cada periodo de funcionamiento, estimada en aproximadamente 18 meses.

Como alternativa técnica y económica, este trabajo plantea la reutilización de catalizadores almacenados (sin uso), siempre que conserven propiedades adecuadas. En este contexto, la empresa química de la región tiene en sus instalaciones una bodega con múltiples tambores de catalizador Fe-Mo retirados de planta, cuyo estado es desconocido. Esta bodega se ha conformado principalmente con remanentes de compras asociadas a campañas de catalización, donde, por razones de seguridad

operativa, se adquiere un 10% adicional de material respecto al requerido. Así, los tambores almacenados corresponden a lotes que no fueron incorporados al proceso productivo. Sin evaluación técnica previa, lo almacenado representa un recurso sin uso operativo como una posible oportunidad de ahorro.

Ante esta situación, el presente trabajo de memoria de título se plantea como una solución técnica para caracterizar y evaluar el estado de actividad de los catalizadores almacenados. En primera instancia, se realizó una clasificación física del contenido de los tambores en bodega, diferenciando entre catalizador puro, mezclas con anillo cerámico y residuos. Posteriormente, se elaboró un inventario detallado de las muestras disponibles, y se aplicó un filtro visual preliminar basado en criterios como color, humedad visible y aspecto físico general. Esta primera selección permitió reducir el universo experimental a aquellas muestras que presentan mayor potencial de reutilización.

De lo anterior, se definió un universo de 21 muestras, más una muestra base de catalizador nuevo, utilizado como referencia para establecer comparaciones entre el material recuperado y el estándar de rendimiento esperado. A este conjunto de muestras se les realizaron ensayos de caracterización fisicoquímica como pruebas de actividad catalítica en reactor de laboratorio, análisis de reducción a temperatura programada (TPR) y análisis de área superficial BET (Brunauer-Emmett-Teller).

El reactor, acoplado a un sistema de cromatografía de gases (GC) con detección específica de metanol, permitió monitorear la conversión de este y reconocer la formación de productos principales y secundarios. Las muestras fueron sometidas a corridas experimentales bajo condiciones constantes, evaluando su conversión y selectividad.

Complementariamente, se elaboró un análisis del potencial económico para cuantificar el ahorro asociado al beneficio de una reutilización parcial o total. Junto con una revalorización mediante venta a terceros de las muestras que no cumplan los criterios de reuso.

El análisis de resultados permitió definir qué muestras podrán ser reincorporadas al proceso, y bajo qué condiciones técnicas y económicas esta decisión será viable. Este estudio tiene importancia operativa directa para la empresa, ya que entrega información clave para la gestión de sus materiales catalíticos. Además, su enfoque contribuye a una visión más sostenible de la producción química, integrando aspectos de reciclaje y economía circular.

## **Objetivos**

### **Objetivo General**

- Evaluar la actividad catalítica de muestras industriales de catalizador Fe-Mo en la oxidación parcial de metanol con el fin de determinar su potencial de reutilización en planta.

### **Objetivos Específicos**

1. Analizar reactividad catalítica, capacidad de conversión de metanol y selectividad hacia formaldehído de las muestras seleccionadas.
2. Comprender la relación entre propiedades fisicoquímicas de los catalizadores con su desempeño en pruebas de reactor de lecho fijo.
3. Desarrollar un análisis del potencial económico para cuantificar el ahorro asociado a la reutilización de las muestras seleccionadas que cumplan con los criterios técnicos de desempeño.

## Antecedentes teóricos

### 1. Descripción general del proceso de producción de formaldehído

El proceso productivo de formaldehído en la empresa química de la región se basa en la oxidación catalítica del metanol en fase gaseosa, una reacción altamente exotérmica que se lleva a cabo de manera continua en un reactor multitubular de lecho fijo.

La secuencia operativa (figura 1) comienza con el gas de alimentación, el cual se compone de aire mezclado con gas recirculado, al que se inyecta metanol líquido atomizado y posteriormente se vaporiza mediante un intercambiador indirecto, generando una mezcla gaseosa metanol/aire cuya concentración se mantiene controlada entre 4 y 9% vol. Este rango es esencial no solo para garantizar una atmósfera de oxidación adecuada, sino también para evitar condiciones explosivas.

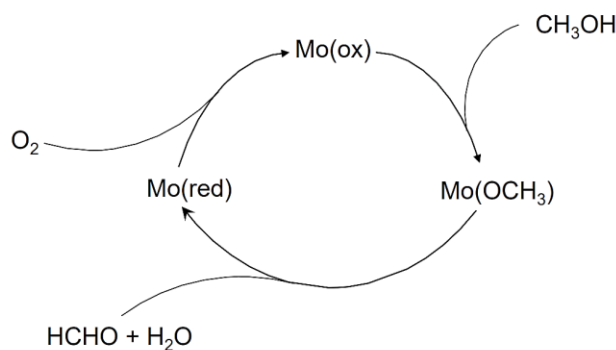
La alimentación gaseosa precalentada es dirigida hacia el reactor, en el cual se aloja el catalizador de óxidos metálicos (Fe-Mo). Este equipo está diseñado con un sistema de transferencia de calor donde un fluido térmico (HTF) circula por la carcasa, mientras que la mezcla metanol-aire fluye por el interior de los tubos que contienen el lecho catalítico. Dicha configuración permite al HTF en ebullición absorber el calor liberado de la reacción y mantener la temperatura del sistema controlada en torno a los 266 °C, evitando la formación puntos calientes o *hotspots* (zonas localizadas del lecho donde la temperatura supera significativamente la media debido al calor liberado por la reacción) que puedan comprometer la actividad del catalizador (consultar Anexo 1). Ya que, una acumulación excesiva de calor puede provocar un deterioro acelerado de este, afectando tanto su actividad como la calidad del producto (Bakelite Resinas Ltda., 2022). Posteriormente, la mezcla a la salida del reactor, compuesta principalmente por formaldehído y agua, es enfriada y conducida hacia un sistema de absorción multietapa, donde se separa y recupera el formaldehído, formando formalina o UFC (*Urea Formaldehyde Concentrate*) según el medio absorbente utilizado. El gas no absorbido se recircula parcialmente, y el remanente es tratado en un sistema de oxidación catalítica de emisiones (ECS) antes de su descarga final hacia la atmósfera.

En este proceso, la estabilidad térmica, la relación metanol/aire y el diseño del lecho catalítico son factores esenciales para proteger la vida útil del catalizador y asegurar la selectividad hacia formaldehído. Por lo tanto, todas estas características permiten al sistema alcanzar una conversión de metanol superior al 90% y un rendimiento global de 90–94% como valor teórico.



pierde por efectos del proceso, asegurando así que el catalizador mantenga su actividad por más tiempo.

El catalizador funciona siguiendo un ciclo Mars–van Krevelen, donde el oxígeno superficial, proveniente de la red cristalina, desempeña un rol clave en la conversión de metanol a formaldehído, como se ilustra en la figura 2. Para mantener su desempeño, es fundamental conservar su estructura cristalina y minimizar la pérdida de molibdeno por volatilización, según reportado por Raun et al. (2018) como una de las varias causas de desactivación.



**Figura 2: Esquema ciclo redox del molibdeno en la oxidación parcial de metanol a formaldehído (Johnson Matthey, 2024)**

En condiciones industriales, su eficiencia depende de los parámetros operativos específicos descritos en la tabla 2, dado que favorecen la estabilidad del sistema catalítico y la seguridad del proceso.

**Tabla 2: Resumen de condiciones operativas clave para planta productora de formaldehído**

Variable	Valor típico/Rango
Temperatura de reactor	~266 °C (controlada por HTF)
Presión del sistema (reactor + torre)	~10 psig
Metanol en gas alimentado	4–9% vol.
Salida del vaporizador (gas)	~160 °C
Enfriamiento salida reactor	~120 °C (antes de entrar al absorbedor)

## 2.1 Principales causas de desactivación

El rendimiento del catalizador sufre una disminución progresiva durante su operación en planta, producto de alteraciones estructurales y fenómenos fisicoquímicos que afectan su desempeño. Tal pérdida de eficiencia corresponde a múltiples factores que comprometen la estabilidad y selectividad de la reacción.

Entre las causas más relevantes, Andersson (2003) identifica la sinterización, es decir, la compactación térmica de la estructura del catalizador, que reduce el área superficial activa e impide un contacto eficiente con los reactivos. También incluye la redistribución interna del molibdeno, donde este migra desde la superficie hacia el interior de las partículas, disminuyendo la disponibilidad superficial de oxígeno para la reacción. Malik et al. (2021) coinciden en que estas alteraciones estructurales generan una pérdida gradual de actividad catalítica, y resaltan que tanto la formulación inicial como el entorno de operación influyen significativamente en la durabilidad del catalizador.

Otra causa documentada es la volatilización de  $\text{MoO}_3$ , especialmente durante las primeras horas de contacto con metanol y vapor de agua, bajo condiciones de operación en planta. Esta pérdida superficial de molibdeno conduce a una disminución de la fase activa  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  y a la formación de fases menos activas como  $\text{FeMoO}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , reduciendo la selectividad hacia formaldehído. Raun et al. (2018) detallan este fenómeno como una de las principales razones de desactivación temprana y refuerza la importancia de mantener una buena proporción Mo/Fe. La última causa, corresponde al envenenamiento del catalizador por impurezas, como agua por humedad o compuestos presentes en el gas de alimentación, que bloquean los sitios activos e interfieren con la disponibilidad de oxígeno superficial para realizar el ciclo redox, y también podrían generar cambios en la estructura física.

En particular, bajo el contexto actual de la planta, una de las principales causas de desactivación podría ser el envenenamiento por impurezas (agua de lluvia y humedad), ya que los catalizadores retirados han permanecido expuestos al ambiente durante su almacenamiento prolongado.

Desde el punto de vista operativo, la desactivación del catalizador reduce la conversión de metanol, genera más subproductos y acorta su vida útil, lo que implica mayores costos por recambio, detenciones de planta y manejo de residuos. Por ello, comprender estos mecanismos es clave para establecer criterios técnicos que respalden la posible reutilización de los catalizadores en desuso.

### **3. Clasificación, selección y preparación de muestras**

El conjunto de muestras corresponde a catalizadores Fe-Mo en desuso almacenados en la bodega de planta, sin evaluación técnica previa y bajo condiciones variables de conservación. Se clasificaron en cuatro categorías: catalizador puro, mezcla de catalizador puro con anillo cerámico, anillo inerte y residuos. A partir de esta clasificación, se elaboró un inventario y se seleccionaron las muestras para análisis experimental mediante filtros físicos, basados en lo indicado por Johnson Matthey

(2020), como: estado visual, signos de humedad (color amarillento), grado de deterioro de la estructura y porosidad superficial visible.

Los experimentos se realizaron en el Laboratorio CarboCat, donde las muestras elegidas fueron sometidas a molienda y tamizado en seco, seleccionando partículas entre 106 y 250  $\mu\text{m}$ , tamaño compatible con las condiciones del reactor de laboratorio y necesario para asegurar la repetibilidad de los ensayos (ver figuras A.4 y A.5 del Anexo 1).

### **3.1 Ensayos de actividad catalítica**

#### **3.1.1 Reactor de lecho fijo: configuración y secuencia operativa**

Los ensayos de actividad catalítica se llevaron a cabo en un reactor tubular de acero inoxidable tipo lecho fijo (ver figura 3) con una longitud de 60 cm y un diámetro interno de 0,78 cm acoplado a un sistema de cromatografía de gases (GC) (Galdames et al., 2024). La temperatura del reactor se mantuvo constante en 266 °C, mediante un horno eléctrico con zona isoterma. La corriente de alimentación permaneció precalentada a la temperatura de operación antes de ingresar al lecho catalítico, con el propósito de eliminar posibles trazas de humedad remanentes en las muestras y asegurar una alimentación en fase gaseosa homogénea, lo que contribuyó a mantener condiciones de operación estables y reproducibles durante los ensayos.

El lecho catalítico se posicionó de forma centrada dentro del reactor, con el objetivo de minimizar gradientes térmicos y evitar la formación de puntos calientes. Para cada ensayo se pesó una muestra total de 0,5 gramos constituida por catalizador molido y arena de cuarzo. La muestra fue diluida con una proporción 1:10 (catalizador: arena) y se mantuvo compactada dentro del tubo mediante capas de lana de cuarzo.

Las condiciones de operación seleccionadas para los ensayos en laboratorio se definieron a partir de pruebas preliminares realizadas con el catalizador nuevo, en las que se variaron los flujos de alimentación y la relación metanol/aire, donde el metanol fue alimentado mediante un sistema de saturación con  $\text{N}_2$  como carrier, burbujeando a través de  $\text{CH}_3\text{OH}$  líquido a 25°C. A partir de esto, se eligieron los parámetros que entregaron una conversión de metanol elevada, pero sin alcanzar conversión completa, ya que el objetivo experimental es comparar la actividad entre muestras bajo condiciones sensibles. priorizando así condiciones reproducibles en el laboratorio y representativas del comportamiento catalítico real. Estas condiciones fueron las siguientes:

**Tabla 3: Condiciones de operación para corridas experimentales en reactor**

Condiciones de operación		
Flujo total	50	ml/min
Fracción Metanol	0,02	
Fracción Aire total	0,98	
Condiciones del reactor		
Presión	1	atm
Temperatura	266	°C
Masa del lecho (arena de cuarzo + catalizador)	0,5	g
Masa de catalizador	0,05	g

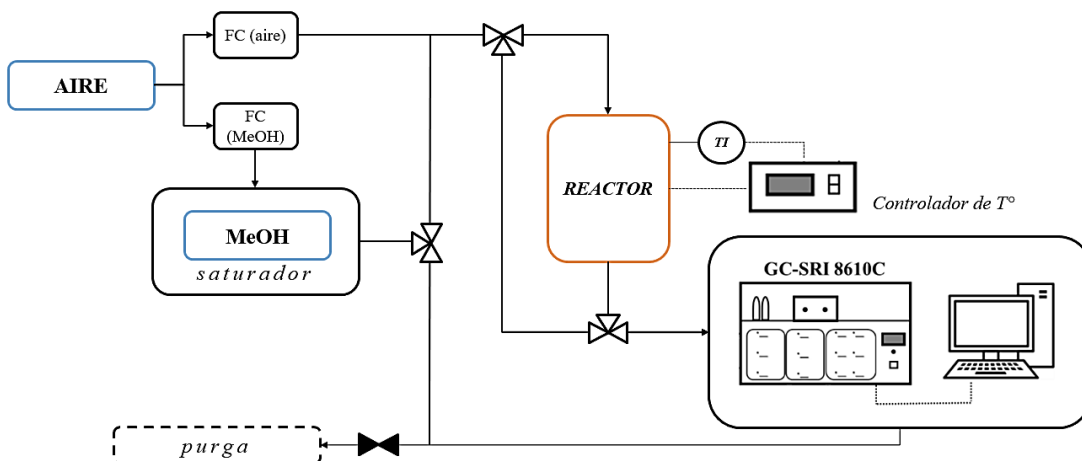
La secuencia de operación para cada muestra sigue un esquema de 8 horas:

- Bypass inicial (2 horas): la alimentación evita el reactor y se dirige directamente al GC. Esta etapa permite establecer las condiciones base sin reacción.
- Reacción (4 horas): la alimentación pasa por el lecho catalítico y se monitorea la conversión.
- Bypass final (2 horas): se restablecen las condiciones sin reacción para verificar estabilidad del proceso de saturación del metanol y de los datos finales.

El uso de bypass antes y después de la reacción permite comparar directamente los perfiles de entrada y salida, para identificar puntos estacionarios posteriormente en el tratamiento de datos.

### **3.1.2 Análisis por cromatografía de gases**

El monitoreo de los productos gaseosos generados en los ensayos de actividad catalítica se realizó mediante un cromatógrafo de gases modelo SRI 8610C, el cual se encuentra conectado directamente a la línea de salida del sistema reactor. Desde su inicio, este sistema dispone de dos trayectorias operativas: una correspondiente al modo de reacción, en la que la alimentación gaseosa atraviesa el lecho catalítico en el reactor; y otra correspondiente al modo bypass, en la que, mediante una válvula de tres vías, la corriente de alimentación evita el paso por el reactor y se dirige directamente al GC (figura 3). Ambas trayectorias convergen en una sola línea antes de ingresar al cromatógrafo, permitiendo así analizar las composiciones en los dos modos de secuencia que presenta la metodología de la reacción. Esta configuración permite registrar de forma precisa las condiciones iniciales y finales de cada ciclo experimental identificando los puntos estacionarios tanto en bypass como en reacción.



**Figura 3: Diagrama del sistema compuesto por reactor de lecho fijo + GC SRI-8610C (Elaboración propia)**

El GC se configuró para detectar y cuantificar los principales compuestos presentes en la corriente gaseosa, específicamente metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), formaldehído ( $\text{HCHO}$ ) y monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ), a partir de la medición de las respectivas áreas de señal cromatográfica (ver Anexo 4 para factores de calibración). Estos compuestos fueron seleccionados por su importancia tanto en el análisis catalítico como en el contexto industrial del proceso. En primer lugar, el metanol y el formaldehído permiten calcular los indicadores fundamentales de desempeño: conversión y selectividad. En segundo lugar, ambos compuestos corresponden a los principales productos de interés en la línea de producción de la empresa, siendo el  $\text{HCHO}$  el objetivo principal del proceso. Finalmente, el  $\text{CO}$ , generado como subproducto en reacciones secundarias, se utiliza como herramienta para el cálculo indirecto de la selectividad hacia formaldehído, facilitando la interpretación del comportamiento catalítico durante los ensayos.

El propósito del análisis cromatográfico es recolectar datos en forma de áreas de cada compuesto a lo largo de las distintas etapas del ciclo experimental (bypass inicial, reacción, bypass final). Posteriormente, se identifican los puntos estacionarios de cada secuencia, los cuales se utilizan como base para calcular la conversión de metanol y la selectividad hacia formaldehído, según el tratamiento de datos descrito en la sección 3.2. Esta información permite evaluar el comportamiento catalítico de cada muestra en condiciones estandarizadas, contribuyendo al objetivo general de determinar su potencial de reutilización industrial.

## 3.2 Tratamiento de datos para análisis de actividad catalítica

En el siguiente apartado se describen dos enfoques metodológicos utilizados para el tratamiento de datos obtenidos mediante GC. Por una parte, se detalla el procedimiento para calcular la conversión de metanol a partir de las áreas cromatográficas correspondientes. Por otra, se presenta el método indirecto empleado para estimar la selectividad hacia formaldehído, utilizando como variable de referencia la señal asociada al monóxido de carbono.

### 3.2.1 Análisis de conversión de metanol

La conversión de metanol se determina a partir de la diferencia de áreas de los *peaks* de metanol entre; el promedio de las condiciones de bypass (entrada) y de reacción (salida) aplicando la siguiente relación.

$$X_{CH_3OH,i} = \frac{A_{CH_3OH,BY} - A_{CH_3OH,i}}{A_{CH_3OH,BY}} \times 100\% \quad (3.1)$$

En donde,

$X_{CH_3OH,i}$ : Conversión de metanol en el tiempo  $i$  en reacción [%]

$A_{CH_3OH,BY}$ : Promedio de los valores de área de metanol en los dos bypass [UA]

$A_{CH_3OH,i}$ : Área de metanol en el tiempo  $i$  en reacción [UA]

Finalmente, para determinar el valor de conversión total de metanol correspondiente a cada muestra, se calcula el promedio de los valores individuales de conversión obtenidos durante los tiempos estacionarios de la etapa de reacción, obteniendo así un valor representativo del desempeño catalítico a lo largo de toda la corrida experimental.

### 3.2.2 Análisis de selectividad de formaldehído

Dado que el sistema de cromatografía de gases permite detectar los productos principales de la reacción, se elabora un tratamiento de datos que permite estimar la selectividad hacia formaldehído (HCHO) a partir de los datos de área de metanol (CH<sub>3</sub>OH) y monóxido de carbono (CO). El procedimiento es el siguiente:

- 1. Promedio de áreas:** Para cada muestra, se calcula el valor promedio de área de metanol y CO, tanto en condición de bypass como durante la reacción. Esto permite reducir la dispersión de los datos y considerar únicamente los valores estables.

## 2. Determinación de áreas diferenciales:

- Para metanol:

$$\text{Área}_{CH_3OH} = \text{Área}_{CH_3OH,BY} - \text{Área}_{CH_3OH,RX} \quad (3.2)$$

- Para monóxido de carbono:

$$\text{Área}_{CO} = \text{Área}_{CO,RX} - \text{Área}_{CO,BY} \quad (3.3)$$

3. **Obtención de valores de concentración:** Las áreas diferenciales obtenidas se multiplican por sus respectivos factores de calibración ( $f_{CH_3OH}$ ,  $f_{CO}$ ), definidos en base a curvas experimentales previas (tabla A.4, Anexo 4). Esto permite obtener la concentración de CH<sub>3</sub>OH reaccionado y de CO convertidos.

$$n_{CH_3OH} = \text{Área}_{CH_3OH} \times f_{CH_3OH} \quad (3.4)$$

$$n_{CO} = \text{Área}_{CO} \times f_{CO} \quad (3.5)$$

4. **Determinación de concentración de formaldehído:** Según estequiometría (ver ecuación 1), se define que el metanol convertido se reparte entre formaldehído y CO. Así, las cantidades de HCHO se obtienen por la diferencia de estos:

$$n_{HCHO} = n_{CH_3OH} - n_{CO} \quad (3.6)$$

5. **Cálculo de selectividad:** Finalmente, se calcula la selectividad como el cociente entre la concentración de HCHO y la concentración total de metanol que reaccionó:

$$S_{HCHO} = \frac{n_{HCHO}}{n_{CH_3OH}} \times 100\% \quad (3.7)$$

Tal procedimiento posee su justificación en base a que se contaba previamente con un factor de calibración validado para CO, lo que permitió aprovechar de forma eficiente los datos ya disponibles del sistema GC. Además, esta metodología se aplicó porque el HCHO genera señales muy bajas en el detector FID (detector de ionización de llama del GC), lo que dificulta obtener un factor de calibración preciso y aumentaba el margen de error en su cálculo.

Bajo este enfoque, se asumió que la totalidad del metanol convertido da lugar únicamente a formaldehído y CO, un supuesto respaldado por la estequiometría de la reacción principal y secundaria (ver Anexo 2; tabla A.1), y también por la señal cromatográfica obtenida, en la cual estos tres compuestos fueron los principales identificados. De esta manera, el uso del CO como referencia permitió estimar de manera confiable la fracción del metanol convertido que corresponde al producto deseado.

### **3.3 Ensayos de caracterización fisicoquímica**

#### **3.3.1 Análisis TPR (Reducción a Temperatura Programada)**

El análisis de Reducción a Temperatura Programada (TPR) permite evaluar la capacidad redox de catalizadores, especialmente útil para estudiar especies activas en la oxidación parcial de metanol (House et al., 2007).

En este estudio, se utilizó el equipo *Quantachrome ChemBET*, calibrado previamente mediante la inyección de una cantidad conocida de H<sub>2</sub>, lo que permitió obtener un factor de calibración preciso. Los ensayos se realizaron con una rampa de calentamiento de 5 °C/min hasta 750 °C, empleando una mezcla 10% H<sub>2</sub>/Ar y detección mediante un TCD. En catalizadores Fe-Mo, el análisis se centró en la fase activa Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, observando sus temperaturas de reducción para evaluar su estabilidad estructural. El objetivo fue identificar posibles desplazamientos de los picos de reducción como indicio de pérdida o modificación de fases activas, complementando así los resultados del reactor.

#### **3.3.2 Análisis BET (Brunauer-Emmett-Teller)**

El análisis BET se emplea para cuantificar el área superficial específica de los catalizadores, para así evaluar la accesibilidad a los sitios activos. En el contexto de esta memoria de título, esta técnica resulta útil para conocer las características físicas de las muestras, calcular el área BET, identificar el comportamiento de las isothermas de adsorción y determinar tipo de poro. La finalidad de conocer estos parámetros es establecer una posible relación entre el área superficial de las muestras con la metodología descrita en la sección 3.1. En este contexto, Baek et al. (2021) señalan que una disminución significativa del área superficial puede estar asociada a una pérdida de rendimiento catalítico.

El análisis se realizó utilizando el equipo *Micromeritics Gemini VII 2390t*, instrumento diseñado para la determinación de isothermas de adsorción, el cual permite evaluar el área superficial específica y la distribución del tamaño de poro en materiales sólidos. Esta técnica se aplicó a la selección de muestras para complementar los resultados obtenidos en los ensayos de actividad catalítica y en el análisis TPR. Los datos recopilados permitirán establecer correlaciones entre el área superficial, el desempeño catalítico y el estado físico del material, apoyando así una evaluación integral de su potencial reutilización.

## Resultados & Discusión

### 4. Evaluación de la actividad catalítica en reactor de laboratorio

#### 4.1 Desempeño del catalizador nuevo como muestra de referencia

Los resultados del catalizador *NUEVO*, es decir, el catalizador que se está utilizando actualmente en planta, representan el estado ideal del material, utilizado como referencia para evaluar la conservación de la actividad catalítica en las demás muestras. El análisis se centró en dos indicadores clave: el porcentaje de conversión de metanol ( $X_{MeOH}$ ) y la selectividad hacia formaldehído ( $S_{HCHO}$ ). Para facilitar la interpretación de estos resultados, se identificaron los puntos estacionarios más representativos de cada etapa del ciclo (bypass–reacción–bypass), los cuales fueron graficados con el objetivo de visualizar el comportamiento de reacción del catalizador en el tiempo.

En la figura 4.1 se distingue que, durante los intervalos de tiempo [0–4] y [12–16], el sistema opera en modo bypass, correspondiente a las fases inicial y final, respectivamente. En contraste, los puntos registrados entre los tiempos [5–11] representan el período en el que el catalizador se encuentra en reacción, permitiendo evaluar su desempeño. Este recurso gráfico identifica la dinámica de la reacción, diferenciando las zonas de condición cero respecto a los periodos de actividad. Además, permitió comparar la respuesta catalítica de las muestras respecto al comportamiento del catalizador nuevo.

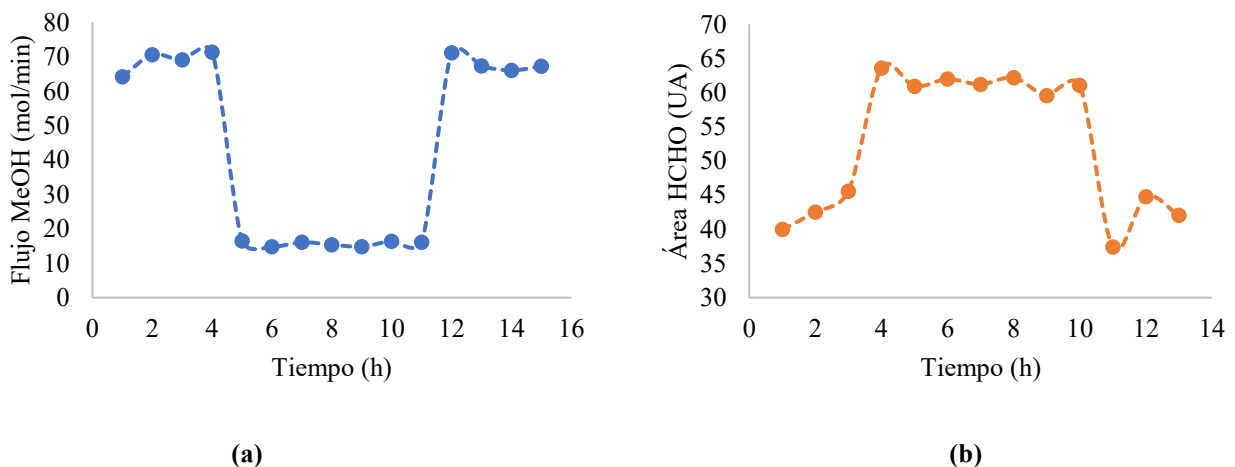


Figura 4.1: (a) Diagrama de secuencia bypass-reacción para datos de metanol para catalizador nuevo, (b) Diagrama de secuencia bypass-reacción para datos de formaldehído para catalizador nuevo

Los valores de la tabla 4.1 establecen la referencia para evaluar y clasificar el desempeño del resto de las muestras analizadas.

**Tabla 4.1: Resultados de desempeño y selectividad para catalizador *NUEVO* (muestra base)**

TIPO	CÓDIGO	$X_{MeOH}$	$S_{HCHO}$
Base comparativa	<i>NUEVO</i>	77,4%	98,7%

## 4.2 Definición de criterios de clasificación del desempeño

Considerando los parámetros de la tabla 4.1 y con el fin de establecer criterios técnicos comparables, se definen tres rangos de desempeño catalítico, según se detalla a continuación:

- **Alto desempeño:** Muestras cuya conversión de metanol es igual o superior al 70%.

$$X_{muestra} \geq 70\%$$

- **Moderado desempeño:** Muestras con conversión de metanol en el rango de 50% a 70%.

$$50\% \leq X_{muestra} < 70\%$$

- **Bajo desempeño:** Muestras cuya conversión de metanol es inferior al 50%.

$$X_{muestra} < 50\%$$

## 4.3 Resultados por desempeño catalítico

A continuación, se presentan los resultados de conversión de metanol y selectividad de formaldehído para las tres categorías de desempeño.

### 4.3.1 Resultados Alto desempeño

Los valores de conversión y selectividad de las muestras señaladas en la tabla 4.2 cumplen con los criterios de alto desempeño, posicionándolas como candidatas al reuso en la próxima campaña catalítica.

**Tabla 4.2: Resultados de desempeño catalítico para categoría alto desempeño**

TIPO	CÓDIGO	$X_{MeOH}$	$S_{HCHO}$
Catalizador Puro	CP7	71%	99%
Catalizador Puro	CP10	74,7%	98,8%
Mezcla	M7	71,6%	99%
Mezcla	M11	75,6%	99%
Mezcla	M35	76,1%	98,9%

En las figuras 4.2 y 4.3 se observa como la secuencia operativa (entre reacción y bypass) casi se superponen entre sí, asemejándose al comportamiento del catalizador *NUEVO*.

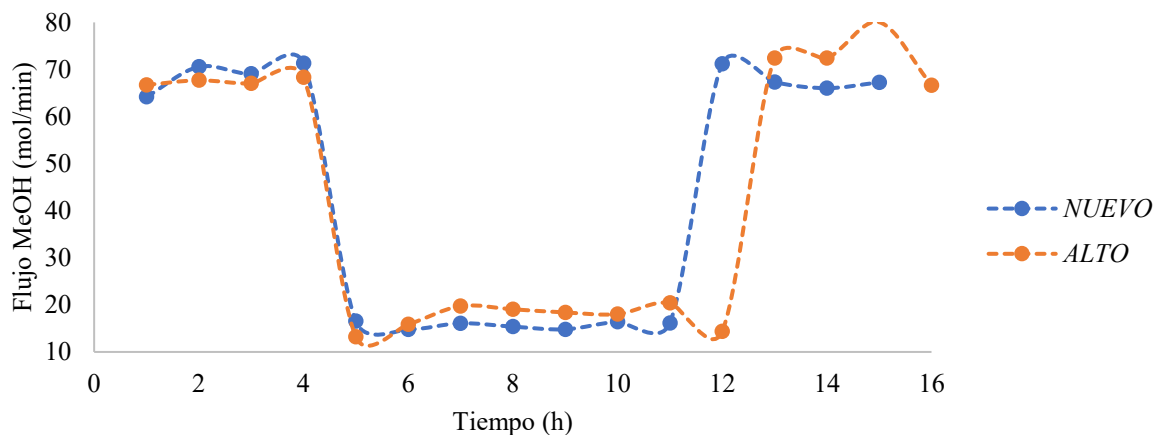


Figura 4.2: Comparación entre secuencias bypass-reacción entre *NUEVO* y *ALTO* para metanol

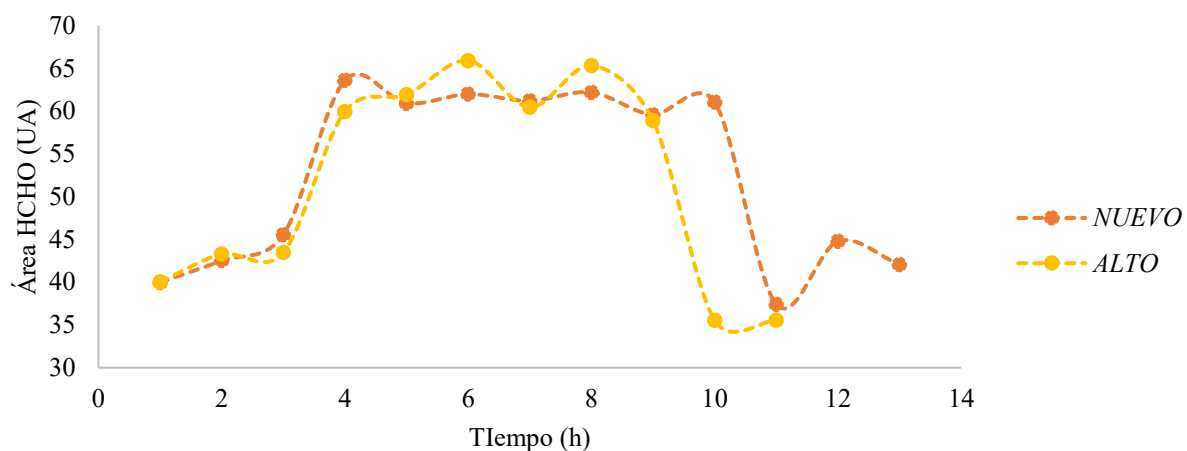


Figura 4.3: Comparación entre secuencias bypass-reacción entre *NUEVO* y *ALTO* para formaldehído

### 4.3.2 Resultados Moderado desempeño

En la tabla 4.3 se detallan los resultados para la categoría de moderado desempeño. Estas muestras podrían ser candidatas a la reutilización, siempre y cuando se realice un estudio de composición y durabilidad, para cuidar la integridad de los equipos de la planta.

Tabla 4.3: Resultados de desempeño catalítico para categoría moderado desempeño

DESCRIPCIÓN	CÓDIGO	$X_{MeOH}$	$S_{HCHO}$
Catalizador Puro	CP12	60,2%	99,0%
Catalizador Puro	CP15	69,2%	98,9%
Catalizador Puro	CP6	53%	98,7%
Mezcla	M8	51,5%	99,3%
Mezcla	M15	52,2%	99,3%

De igual forma que en la sección 4.3.2, con las figuras 4.5 y 4.6, se busca identificar similitudes en las secuencias operativas respectivas, tanto para  $\text{CH}_3\text{OH}$  como para  $\text{HCHO}$ .

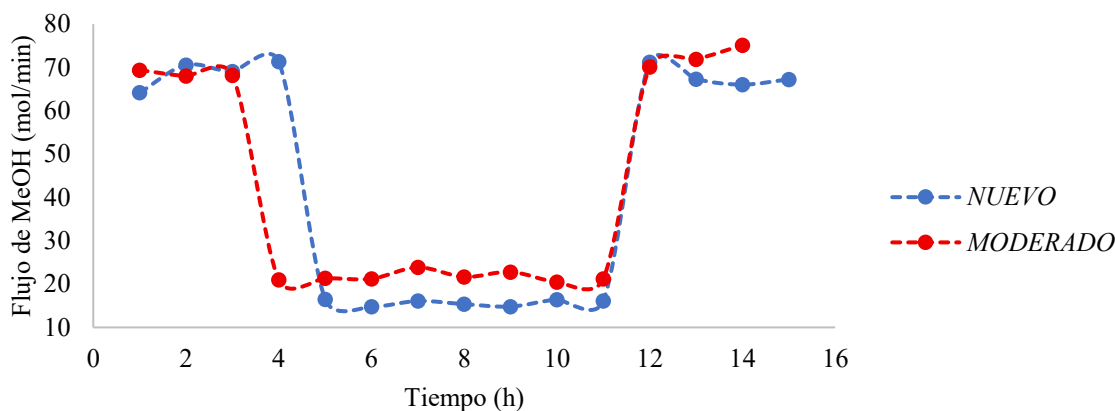


Figura 4.5: Comparación entre secuencias bypass-reacción entre *NUEVO* y *MODERADO* para metanol

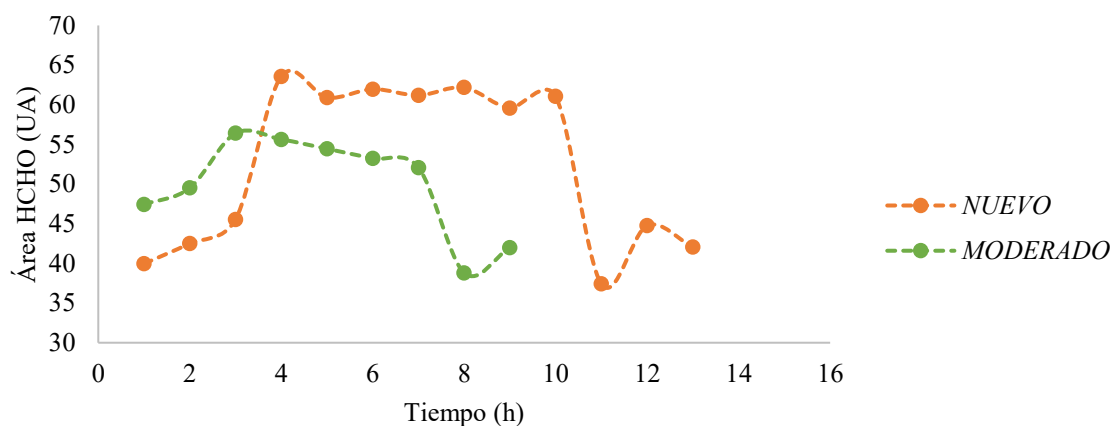


Figura 4.6: Comparación entre secuencias bypass-reacción entre *NUEVO* y *MODERADO* para formaldehído

### 4.3.3 Resultados Bajo desempeño

Las muestras presentadas en la tabla 4.4 y en las figuras 4.7 y 4.8 corresponden a aquellas que no cumplen con los criterios definidos para su reutilización en planta. Basándose principalmente en el bajo desempeño observado en la conversión de metanol. Al comparar los perfiles de comportamiento con los del catalizador *NUEVO*, se evidencia que estas muestras no logran reproducir la secuencia operativa esperada. Las curvas presentadas en las figuras mencionadas muestran desviaciones significativas en los niveles de conversión, lo que sugiere deterioro estructural o pérdida de especies activas.

Tabla 4.4: Resultados de desempeño catalítico para categoría bajo desempeño

TIPO	CÓDIGO	$X_{MeOH}$	$S_{HCHO}$
Catalizador Puro	CP1	26%	99,5%
Catalizador Puro	CP3	18%	99,8%
Catalizador Puro	CP4	42,3%	98,6%
Catalizador Puro	CP9	44%	99,3%
Catalizador Puro	CP11	33%	99,3%
Catalizador Puro	CP13	31%	99,2%
Catalizador Puro	CP14	10%	99,7%
Catalizador Puro	CP16	20,3%	99,6%
Catalizador Puro	CP17	34%	99,3%
Mezcla	M31	41,4%	99,4%

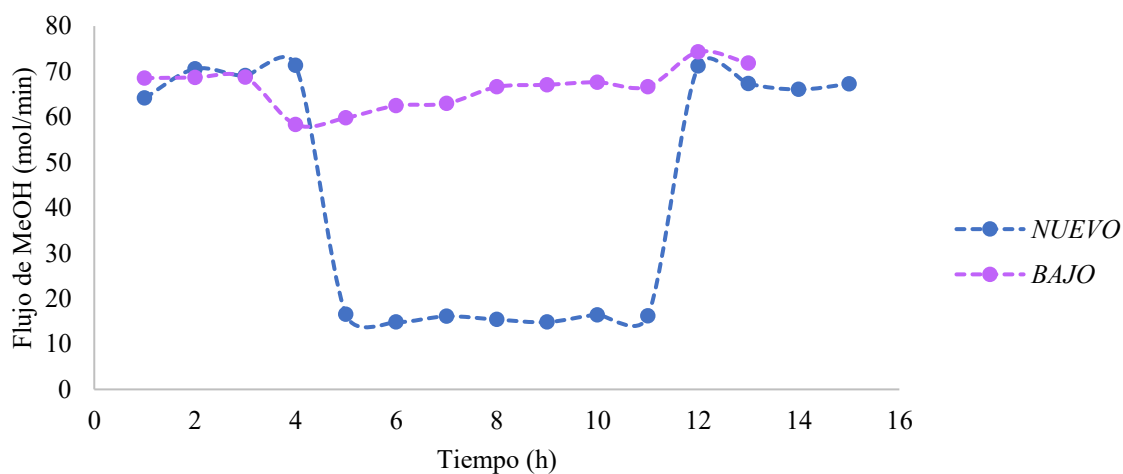


Figura 4.7: Comparación entre secuencias bypass-reacción entre *NUEVO* y *BAJO* para metanol

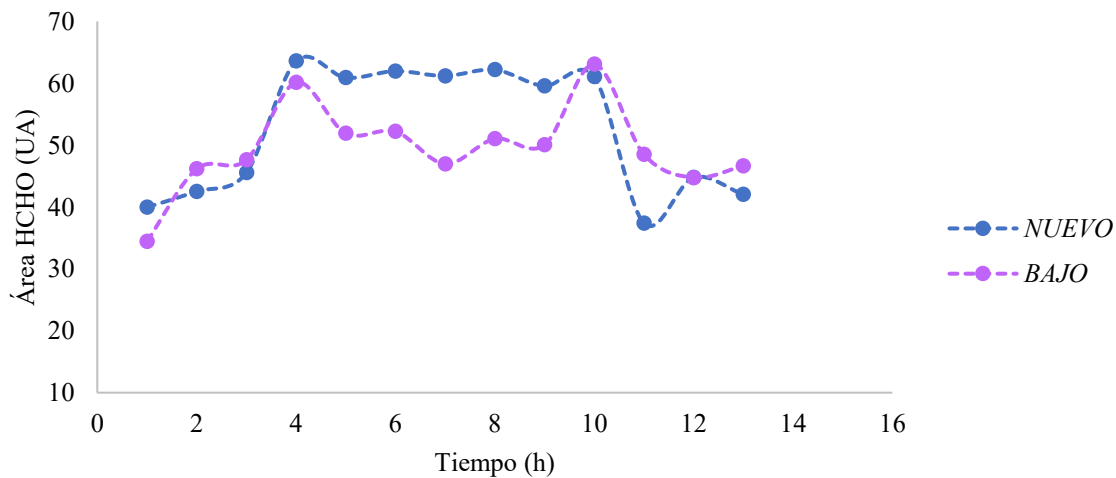


Figura 4.8: Comparación entre secuencias bypass-reacción entre *NUEVO* y *BAJO* para formaldehído

#### 4.3.4 Discusión de resultados de actividad catalítica

Del total de muestras ensayadas en el reactor de laboratorio, se ha logrado establecer una clasificación en tres categorías de desempeño catalítico en función de la conversión de metanol. Este enfoque permitió identificar con claridad aquellas muestras que conservan una actividad comparable a la del catalizador nuevo de referencia, así como otras con un desempeño parcial o claramente deficiente (ver figura 4.9).

En la categoría de alto desempeño, destacan cinco muestras (*CP7*, *CP10*, *M7*, *M11* y *M35*) que superan el 70% de conversión de metanol y presentan selectividades consistentes con los estándares industriales. Estas muestras se perfilan como los mejores candidatos para una eventual reutilización, ya sea de forma directa o como parte de una mezcla con catalizadores nuevos. Por tanto, equivalen a una alternativa técnica y económicamente viable frente a su posible reutilización.

Respecto a la categoría de desempeño moderado, *CP6*, *CP12*, *CP15* y *M8* muestran resultados aceptables, con conversiones entre 50% y 70% y buena selectividad. Si bien no alcanzan el rendimiento del catalizador nuevo, podrían considerarse como materia complementaria en formulaciones mixtas, siempre que estudios posteriores confirmen su estabilidad y durabilidad.

En contraste, las muestras de bajo desempeño presentan conversiones inferiores al 50%, algunas incluso por debajo del 30%, lo que indica un nivel de desactivación avanzado para los estándares del reactor de la empresa. Estas muestras, en su mayoría catalizador puro deteriorado, no cumplen con los requisitos mínimos para su reutilización directa. Por lo tanto, como alternativa, se considera su revalorización mediante la reventa a empresas externas que emplean molibdeno como materia prima en sus líneas de producción.

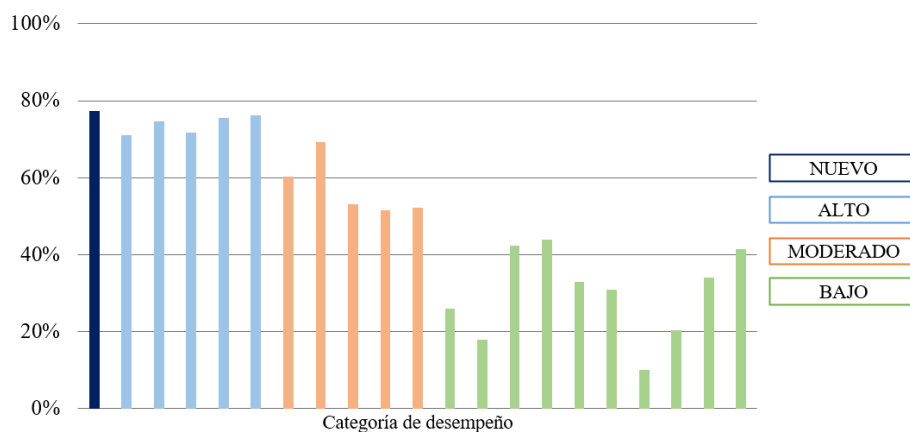


Figura 4.9: Conversión de metanol por muestra según categoría de desempeño catalítico

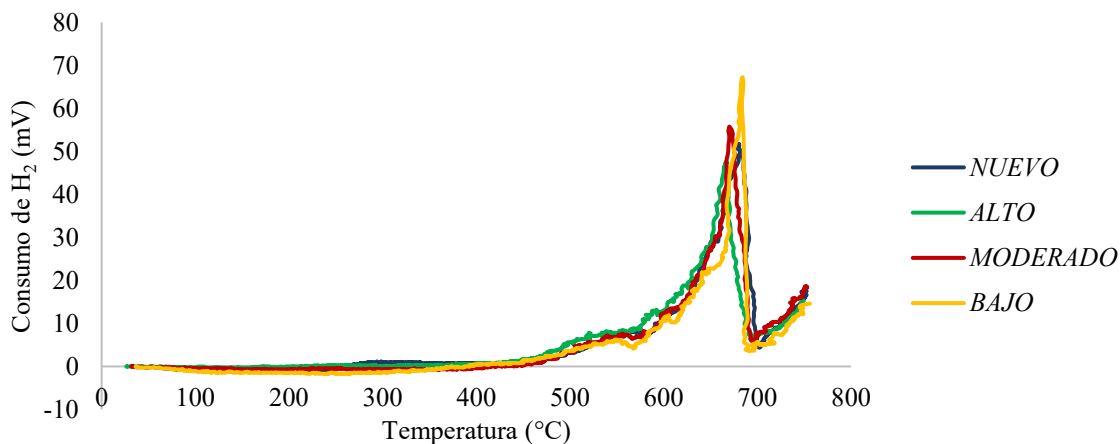
Una posible causa que explicaría la variación observada entre las muestras, está relacionada con el tiempo de almacenamiento: es probable que los catalizadores de mejor desempeño hayan permanecido menos tiempo en bodega. En contraste, aquellos de bajo rendimiento evidencian signos de envejecimiento, como la disminución de su eficiencia para facilitar la reacción química principal (ver Anexo 2), además de posibles indicios de envenenamiento catalítico. El cual ocurre cuando impurezas se adsorben sobre la superficie del catalizador, bloqueando los sitios activos y perdiendo actividad catalítica. En consecuencia, se sospecha que las diferencias observadas en las categorías de desempeño podrían estar asociadas a una disminución del contenido de molibdeno (principal componente de la fase activa) en la estructura química de los catalizadores analizados, especialmente en aquellos con resultados deficientes de conversión.

## **5. Resultados de caracterización fisicoquímica para muestras seleccionadas**

Con el fin de complementar los resultados de actividad catalítica, se seleccionaron algunas muestras representativas de cada categoría de desempeño. Las cuales fueron sometidas a técnicas de caracterización fisicoquímica mediante análisis de reducción a temperatura programada (TPR) y análisis de área superficial (BET), con el objetivo de evaluar su comportamiento redox y sus propiedades físicas.

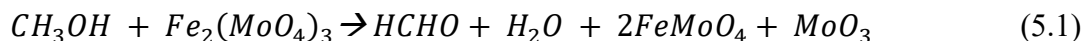
### **5.1 Resultados análisis TPR (Reducción a Temperatura Programada)**

El análisis TPR fue realizado para cuatro muestras de catalizador: *CP7* (Alto), *CP15* (Moderado), *CP14* (Bajo) más la referencia (*NUEVO*). Se evidencia en la figura 5.1 un comportamiento similar entre todas las muestras, presentando un único *peak* de reducción centrado en torno a los [650–700] °C. Esta señal se asocia a que las muestras conservan sus especies reductoras, particularmente aquellas relacionadas a fases activas o parcialmente activas.



**Figura 5.1: Comparación de perfiles TPR de catalizadores Fe-Mo según categoría de desempeño catalítico**

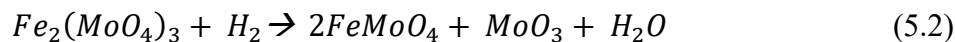
La presencia de este único *peak* es respaldada por el estudio de Zhang et al. (1995), quienes realizaron un análisis detallado de catalizadores Fe-Mo con exceso de molibdeno, observando cinco etapas de reducción mediante TPR. Dentro de estas, identificaron un evento clave de reducción de  $Fe_2(MoO_4)_3$  hacia  $FeMoO_4$  y  $MoO_3$  dentro de un rango de temperatura equivalente, confirmando que esta señal está asociada directamente a la transformación de la fase activa del catalizador. Por lo tanto, la coincidencia en los rangos de reducción permite sugerir que las especies que se están reduciendo en las muestras se relacionan con el mecanismo de reacción de la fase activa del catalizador descrito por la ecuación (5.1).



Sin embargo, la similitud de los perfiles no permite establecer diferencias concluyentes respecto a la proporción real de la fase activa presente en cada muestra. Ya que, existe la posibilidad de que otras fases secundarias, tales como  $MoO_3$  libre y  $Fe_2O_3$ , estén participando en la reducción observada. Brookes et al. (2014) mencionan que estos compuestos, a pesar de ser químicamente reducibles, no necesariamente contribuyen de forma eficiente a la actividad catalítica esperada. Lo cual podría explicar las diferencias de conversión descritas en la sección 4.3.

En la tabla 5.1 se presentan las estimaciones de moles de  $FeMoO_4$  y  $MoO_3$ , calculadas a partir del área de consumo de  $H_2$  en los perfiles TPR de cada muestra. Si bien se esperaba una correlación directa entre mayor desempeño catalítico y una mayor cantidad de especies derivadas de la fase activa, los resultados muestran un comportamiento que no sigue esta tendencia de forma clara. Las

cantidades calculadas se fundamentan en la reducción de las fases  $Fe_2(MoO_4)_3$  y  $MoO_3$  según las siguientes ecuaciones estequiométricas:



En esta reacción, el  $H_2$  con  $FeMoO_4$  y  $MoO_3$  se relacionan en una proporción estequiométrica de 1:2 y 1:1, respectivamente. A partir de esto, fue posible calcular los moles reducidos por gramo de catalizador utilizando el área total del *peak* de consumo de  $H_2$  obtenida en los análisis TPR y un factor de calibración de  $8,302 \times 10^{-6}$  mmol  $H_2$ /mV·t.

**Tabla 5.1:** Cuantificación de especies reducibles de la fase activa mediante TPR para muestras seleccionadas

MUESTRA	CODIGO	Área TPR (mV/g cat)	Moles $H_2$ (mol/g cat)	Moles $FeMoO_4$ (mol/g cat)	Moles de $MoO_3$ (mol/g cat)
BASE	<i>NUEVO</i>	33203,84	2,76,E-04	5,51,E-07	2,76,E-04
ALTO	<i>CP7</i>	25207,35	2,09,E-04	4,19,E-07	2,09,E-04
MODERADO	<i>CP15</i>	28359,61	2,35,E-04	4,71,E-07	2,35,E-04
BAJO	<i>CP14</i>	29943,41	2,49,E-04	4,97,E-07	2,49,E-04

En particular, la muestra *CP14* (bajo desempeño) presenta una mayor cantidad de  $FeMoO_4$  y de  $MoO_3$  que *CP7* (alto rendimiento). Esto sugiere que en *CP14* parte del Mo podría estar presente como  $MoO_3$  libre o formando parte de una fase secundaria no activa, en lugar de integrarse en la estructura activa  $Fe_2(MoO_4)_3$ . Según Beale et al. (2009), el  $MoO_3$  puede actuar como una fase contaminante cuando no se incorpora correctamente durante la síntesis. Su presencia no solo deja de aportar al mecanismo redox principal, sino que puede reducir la eficiencia catalítica y favorecer su pérdida por volatilización a altas temperaturas. En consecuencia, un mayor contenido de  $MoO_3$  no garantiza mayor actividad, como se refleja en el bajo rendimiento de *CP14* a pesar de su mayor capacidad de reducción aparente.

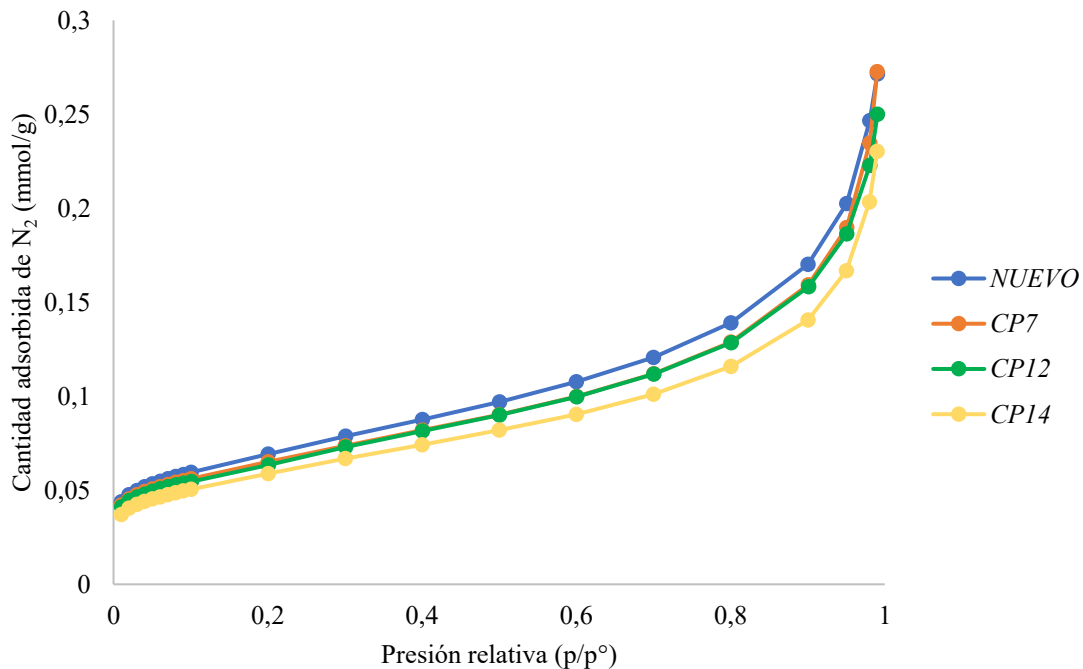
Finalmente, el TPR es útil para confirmar la actividad redox global, pero no es concluyente para identificar selectivamente la presencia de la fase activa de interés. Por ello, se recomienda para estudios futuros complementar con otras técnicas como XPS (espectroscopía de rayos X), que permite analizar la composición química y los estados de oxidación superficiales del catalizador, y  $CH_3OH$ -TP-IR (oxidación de metanol con espectroscopía infrarroja a temperatura programada), útil

para estudiar los mecanismos de activación de metanol y la formación de especies intermedias sobre los sitios activos. Estas herramientas pueden ayudar a caracterizar con mayor precisión las fases activas involucradas y a entender su interacción con los reactivos.

## 5.2 Resultados análisis BET (Área superficial específica)

El análisis BET se aplicó a tres muestras de catalizador representativas de cada categoría de desempeño catalítico más la referencia, con el objetivo de caracterizar su área superficial específica y explorar posibles relaciones con su desempeño catalítico.

En primer lugar, se graficaron las isothermas de adsorción para las muestras seleccionadas (figura 5.2). De las cuales, todas presentan isothermas tipo II, típicas de materiales macroporosos y no porosos. En estos materiales, el gas se adhiere primero a la superficie externa y luego sigue formando varias capas sin detenerse (IUPAC, 1985).



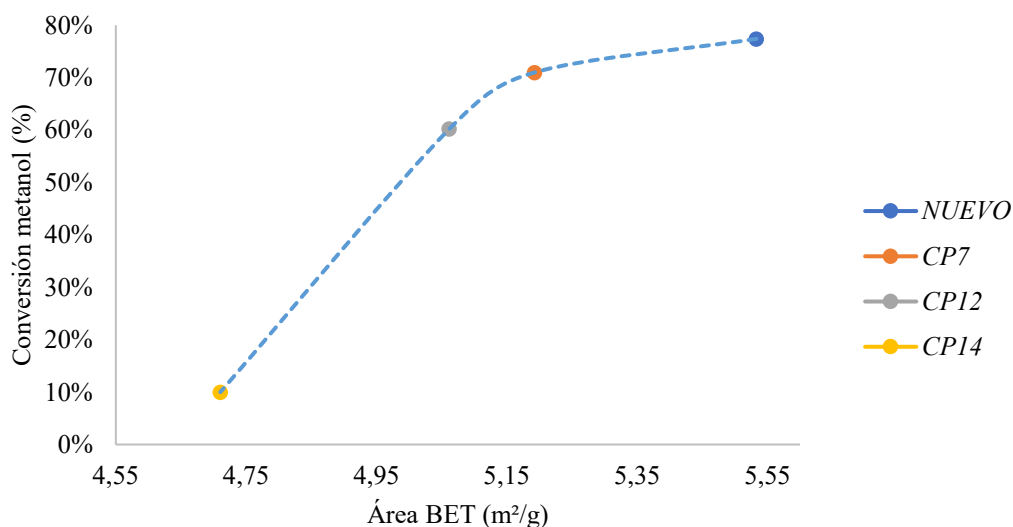
**Figura 5.2: Distribución de las isothermas de adsorción para muestras analizadas**

Continuando con el análisis, la tabla 5.2 presenta los resultados obtenidos del análisis BET para las muestras de catalizador seleccionadas. Donde se incluyen valores de área superficial total (BET), superficie externa (*t-plot*), volumen de poro y diámetro medio de poro (BJH).

**Tabla 5.2: Resultados análisis BET para muestras base y seleccionadas según desempeño catalítico.**

Área Superficial				Volumen de Poro	Tamaño de poro	
Categoría	Código	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Área superficial externa (t-Plot) (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de microporos (t-Plot) (cm <sup>3</sup> /g)	Volumen acumulado de poros por adsorción BJH (cm <sup>3</sup> /g)	Ancho promedio de poro por adsorción BJH (4V/A) (nm)
REFERENCIA	<i>NUEVO</i>	5,53	4,86	0,00	0,01	7,55
ALTO	<i>CP7</i>	5,19	4,46	0,00	0,01	8,25
MODERADO	<i>CP12</i>	5,06	4,37	0,00	0,01	7,42
BAJO	<i>CP14</i>	4,71	4,16	0,00	0,01	7,54

En la tabla 5.2 se reportan áreas BET entre 4,71 y 5,53 m<sup>2</sup>/g para los catalizadores analizados, valores que se alinean con los reportados por Routray et al. (2010), quienes obtuvieron áreas cercanas a 5 m<sup>2</sup>/g para catalizadores Fe-Mo con relaciones molares Mo/Fe de 1,7 y 2,0. Esta concordancia sugiere que los materiales evaluados en este estudio presentan características estructurales comparables a los catalizadores con exceso de Mo descritos en dicha investigación. Además, se observa una tendencia en donde aumenta el área superficial conforme aumenta la clasificación de desempeño, tal como se muestra en la figura 5.3. Esta relación sugiere que una mayor área activa puede favorecer la exposición de sitios catalíticos, contribuyendo a una mayor conversión de metanol.



**Figura 5.3: Relación entre área BET y conversión de metanol según categoría de desempeño**

Para estimar estos valores de área, se aplicó la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (ver sección 3.1 del Anexo 3) al tramo lineal de la isoterma de adsorción en el rango  $0,05 < p/p^\circ < 0,3$  (ver figura 5.2), generando la llamada "*BET plot*". A partir de la pendiente y el intercepto de esta recta, se obtuvieron los parámetros de interés: el área superficial específica ( $S_{BET}$ ), la capacidad de formación de monocapa ( $V_m$ ), el diámetro de poro (mediante ecuación de Gurwitsch) y el parámetro  $C$  (ver tabla 5.3). Este último refleja la energía de adsorción del primer nivel de moléculas respecto a los niveles posteriores y permite interpretar la forma de la isoterma. Donde, valores altos de  $C > 150$  están asociados a una fuerte interacción entre el sólido y el adsorbato ( $N_2$  en este caso), así como a isothermas tipo II, típicas de materiales macroporosos o no porosos, según afirma Thommes et al. (2015). En este caso, los valores de  $C$  fueron elevados en todas las muestras, con un rango de [148–171], lo cual suele estar asociado a la adsorción en sitios de alta energía superficial.

**Tabla 5.3: Resultados de área BET para macroporo, parámetro C y diámetro de poro**

<b>Categoría</b>	<b>Código</b>	<b><math>S_{BET}</math> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Parámetro C</b>	<b><math>V_m</math> (cm<sup>3</sup> STP/g)</b>	<b>Diámetro de Poro (nm)</b>
<i>BASE</i>	<i>NUEVO</i>	5,53	152,72	1,25	4399
<i>ALTO</i>	<i>CP7</i>	5,19	170,95	1,17	4708
<i>MODERADO</i>	<i>CP12</i>	5,06	170,34	1,15	4429
<i>BAJO</i>	<i>CP14</i>	4,71	148,38	1,06	4384

Complementariamente, el análisis BJH permitió estimar el tamaño medio de poros mediante el volumen acumulado de adsorción. Sin embargo, Thommes et al. (2015), mencionan que este método tiende a subestimar el tamaño real de poros entre un 20–30%, lo que llevó a estimar un rango corregido entre 9,2 y 10,3 nm. El cual resulta inconsistente con la clasificación macroporosa que se infiere de la figura 5.2. Como alternativa, se utilizó la ecuación de Gurwitsch (ver Anexo 3.2) para estimar un valor representativo del diámetro de poro, obteniéndose valores superiores a 50 nm (tabla 5.3), lo cual respalda la presencia de macroporos. No obstante, según Bartholomew et. al (2005), la adsorción de  $N_2$  no es una técnica adecuada para caracterizar macroporos, ya que al aplicarse impide detectar variaciones experimentales confiables en el diámetro de poro. Por ello, se recomienda realizar análisis de porosimetría con Hg para mediciones más precisas.

En conjunto, estos resultados indican que no se detectaron cambios importantes en la estructura del material. Sin embargo, las diferencias en el área BET, aunque son relativamente pequeñas, podrían

reflejar una menor accesibilidad a los sitios activos, posiblemente inducida por procesos de envejecimiento durante el período de almacenamiento.

Una posible explicación de este comportamiento es que el almacenamiento prolongado del catalizador en condiciones ambientales no controladas haya inducido adsorción de humedad, CO<sub>2</sub> atmosférico u otras impurezas, generando cambios en la estructura superficial sin afectar la porosidad general. Este tipo de envenenamiento puede reducir la cantidad de sitios catalíticos expuestos sin modificar significativamente la composición global del material. Según Gaur et al. (2020), la evaporación parcial de MoO<sub>3</sub> y la segregación de fases (FeMoO<sub>4</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en condiciones industriales pueden llevar a una desactivación progresiva por pérdida de recombinación estructural.

En conclusión, el análisis BET indica que todas las muestras evaluadas mantienen una estructura macroporosa estable. No obstante, las diferencias en área específica observadas sugieren que la accesibilidad a la superficie activa es un factor relevante en la eficiencia del catalizador. Aunque estas diferencias no son lo suficientemente grandes como para explicar por sí solas la categorización de actividad, refuerzan la idea de que el desempeño catalítico debe evaluarse mediante técnicas que consideren tanto la estructura como la composición química del catalizador.

## **6. Evaluación económica preliminar de reutilización de catalizadores**

La siguiente sección presenta una estimación del impacto económico derivado de la evaluación y clasificación de catalizadores en desuso. Definiendo los criterios de decisión para su reutilización o venta, según su desempeño catalítico. Y también, cuantifica el ahorro estimado para luego comparar porcentualmente ambos escenarios frente al costo total de catalización de una campaña productiva.

### **6.1 Criterios de decisión para reutilización y venta**

La decisión sobre el destino de los catalizadores validados se fundamentó en los resultados de laboratorio, con énfasis en el desempeño catalítico medido en términos de conversión de metanol. A partir de esta evaluación, se establecieron tres categorías de rendimiento, lo que permitió definir dos líneas de acción:

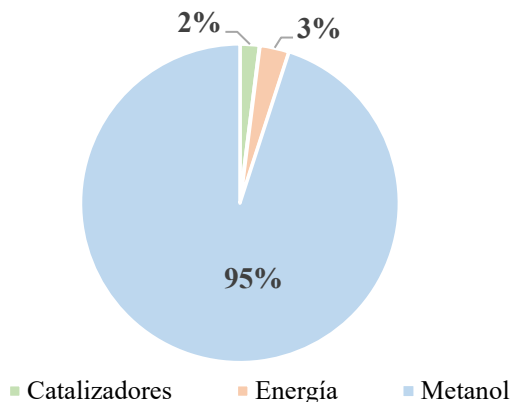
- **Reutilización directa en reactor:** se destinarán a futuras campañas los tambores clasificados como alto y moderado rendimiento. Estas demostraron mantener una actividad y estabilidad comparables, en mayor o menor grado, con el catalizador de referencia (nuevo), por lo que presentan condiciones aceptables para su reincorporación operativa.

- **Venta externa:** los tambores asociados a muestras de bajo rendimiento fueron asignados a un proceso de valorización externa mediante su venta a empresas especializadas en la recuperación de molibdeno, al no son aptas para su reutilización.

Por otra parte, considerando el inventario total de la bodega, los tambores que contienen únicamente anillos cerámicos serán destinados directamente a su reutilización en el reactor sin necesidad de una validación técnica previa, ya que estos materiales son inertes y no afectan al rendimiento de la reacción. Esta decisión también contribuye al ahorro estimado al aprovechar los materiales disponibles en planta.

## 6.2 Análisis porcentual de reutilización directa y recuperación externa de catalizadores

El análisis económico asociado a la gestión de catalizadores en la campaña de producción se fundamenta en el impacto que tiene la reutilización sobre el presupuesto destinado a este insumo. Como se identifica en la figura 6.1, los costos asociados a catálisis representan aproximadamente un 2-3% del costo total de la campaña. Por lo que, mediante la validación experimental de los materiales se identificaron oportunidades de ahorro.

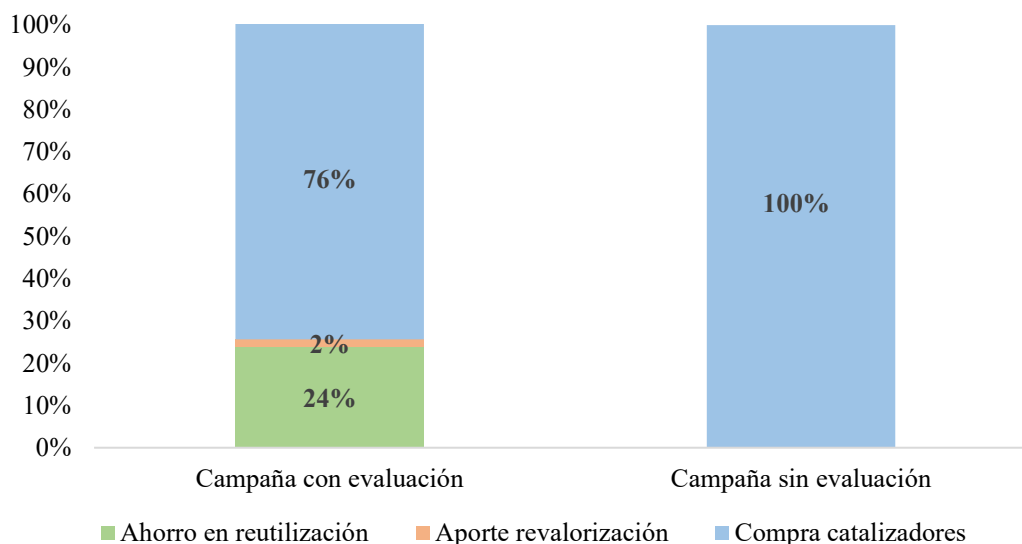


**Figura 6.1: Costos variables en una campaña de producción de formaldehído (Elaboración propia)**

Del total de las 21 muestras analizadas, un 48% fue aprobado para su reutilización directa en el reactor, lo cual incluye catalizador puro y mezcla catalizador-anillo. Esta reutilización representa un ahorro estimado del 24% sobre el presupuesto originalmente asignado a catálisis (adquisición de catalizador puro, mezcla y anillo), al evitar la compra de nuevas unidades. El 52% restante de las muestras que no cumplieron los criterios técnicos de reutilización, se consideraron para su

revalorización externa. Esta venta permite estimar una recuperación parcial equivalente al costo de un tambor de mezcla.

La figura 6.2 muestra la distribución porcentual del presupuesto destinado a catálisis en una campaña productiva, comparando dos escenarios: con y sin evaluación experimental del desempeño catalítico para considerar reutilización de tambores. En el caso sin evaluación, el 100% del presupuesto se destina a la compra de nuevos catalizadores, mientras que en el escenario con evaluación, se logra reducir esta proporción a un 76%, gracias a un 24% de ahorro asociado a la reutilización directa de las muestras validadas. Además, se incorpora un 2% proveniente del aporte por revalorización externa de las muestras descartadas. Esta comparación evidencia el impacto positivo de aplicar una evaluación técnica que permita tomar decisiones para optimizar recursos.



**Figura 6.2: Distribución porcentual de campaña de producción: con y sin evaluación de reutilización**

En conjunto, la estrategia de reutilización directa combinada con la recuperación externa permite alcanzar un ahorro potencial del 25% del presupuesto destinado a catálisis, lo que equivale a aproximadamente un 0,51% del gasto total asociado a la campaña de producción.

## Conclusiones

El presente trabajo tuvo como objetivo principal evaluar la actividad catalítica de muestras industriales de catalizador Fe-Mo utilizadas en la oxidación parcial de metanol, mediante ensayos en reactor de laboratorio y análisis fisicoquímico, con el fin de determinar su potencial de reutilización en planta.

A partir de los resultados experimentales, se establecieron tres categorías de desempeño catalítico: alto, moderado y bajo, en función de la conversión de metanol alcanzada por cada muestra. Esta clasificación permitió identificar un conjunto de muestras con desempeño alto y moderado, cuyas conversiones son compatibles con los estándares operacionales de la planta. Estas muestras serán consideradas para su reutilización en futuras campañas de catalización, ya sea de forma directa o como parte de formulaciones mixtas con catalizador nuevo. En tanto, las muestras con actividad insuficiente, que no cumplen con los criterios técnicos mínimos, fueron propuestas para su revalorización externa mediante venta a terceros.

Los análisis fisicoquímicos mediante TPR y BET se realizaron con el propósito de evidenciar el comportamiento redox y las características estructurales de los catalizadores seleccionados. El análisis TPR mostró que todas las muestras conservan especies reducibles, confirmando que no existe desactivación total del material. Sin embargo, la similitud entre los perfiles de reducción impide distinguir con claridad la proporción real de fase activa presente. En el caso del análisis BET, se identificó una disminución progresiva del área superficial específica en concordancia con la clasificación catalítica. No obstante, las diferencias estructurales fueron menores, y no se observaron signos de colapso poroso o accesibilidad superficial.

En conjunto, estos resultados respaldan que los catalizadores aún conservan propiedades esenciales para su funcionamiento, aunque no permiten explicar de forma concluyente las diferencias observadas en el desempeño catalítico. Esto refuerza la necesidad de emplear técnicas complementarias que integren información estructural, composicional y superficial para evaluar el estado real del catalizador.

Desde una perspectiva operativa, los resultados obtenidos permiten sustentar decisiones estratégicas respecto al destino de los catalizadores en bodega. En base a la clasificación obtenida, se definió un plan de gestión que incluye la reutilización directa de los tambores que conservaron actividad y la valorización externa de los que no fueron aptos. Esta estrategia representa una oportunidad concreta

para la implementación de prácticas de economía circular en la planta, reduciendo el volumen de residuos y los costos asociados a la compra de nuevo catalizador. En términos económicos, se estimó un ahorro del 24% en el presupuesto destinado a catálisis, con un aporte adicional del 2% proveniente de la revalorización, lo que representa un ahorro total de hasta un 25% respecto al escenario base.

A modo de conclusión, el presente estudio demuestra la factibilidad técnica y económica de reutilizar los catalizadores almacenados en las instalaciones de la empresa, siempre cuando se realice una evaluación rigurosa de su desempeño. La propuesta metodológica desarrollada basada en pruebas catalíticas en reactor (de laboratorio) y análisis de caracterización fisicoquímicos puede ser replicada en futuras campañas productivas, contribuyendo a una gestión más eficiente de los recursos y al desarrollo sostenible de las operaciones industriales.

Como recomendación, si se desea profundizar en la comprensión de las causas que explican por qué ciertos catalizadores presentan mejor rendimiento que otros, se sugiere complementar esta metodología con estudios de composición elemental, a modo de identificar con mayor precisión las diferencias estructurales o químicas responsables del comportamiento catalítico observado. Esto permitiría optimizar aún más la selección de materiales reutilizables y fortalecer la estrategia de valorización de inventarios industriales.

## Referencias

Andersson, A. (2003). Catalyst Deactivation Phenomena. En Perstorp Formox (Licencee Edition), *Summary of the proceedings of Formaldehyde Europe 2003* [Documento interno no publicado] (pp. 23-27). Perstorp Formox.

Baek, S.-H., Yun, K., Kang, D.-C., An, H., Park, M. B., Shin, C.-H., & Min, H.-K.. (2021). Characteristics of High Surface Area Molybdenum Nitride and Its Activity for the Catalytic Decomposition of Ammonia. *Catalysts*, 11(2), 192. <https://doi.org/10.3390/catal11020192>

Bakelite Resinas Ltda. (2025). *Procedimiento Estándar de Operación (SOP) Planta Formol II*. (Edición 9). Documento interno no publicado.

Bartholomew, C. H., & Farrauto, R. J. (2005). Catalyst Characterization and Selection. In Wiley (Ed.), *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes* (pp. 118-196). John Wiley & Sons. <https://doi.org/10.1002/9780471730071.ch3>

Beale, A. M., Jacques, S. D., Sacaliuc-Parvalescu, E., O'Brien, M. G., Barnes, P., & Weckhuysen, B. M. (2009). An iron molybdate catalyst for methanol to formaldehyde conversion prepared by a hydrothermal method and its characterization. *Applied Catalysis A: General*, 363(1-2), 143-152. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.05.008>

Brookes, C., Wells, P. P., Dimitratos, N., Jones, W., Gibson, E. K., Morgan, D. J., Cibin, G., Nicklin, C., Mora-Fonz, D., Scanlon, D. O., Catlow, C. R. A., & Bowker, M. (2014). The Nature of the Molybdenum Surface in Iron Molybdate. The Active Phase in Selective Methanol Oxidation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(45), 26155-26161. <https://doi.org/10.1021/jp5081753>

Galdames, G., Santander, P., Jiménez, R., & Karelavic, A. (2024). A detailed kinetic model for the methanol oxidative dehydrogenation on vanadia-based catalysts: Aggregation state role and active site requirements. *Applied Catalysis A: General*, 682, 119807. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2024.119807>

Gaur, A., Stehle, M., Raun, K. V., Thrane, J., Jensen, A. D., Grunwaldt, J.-D., & Høj, M. (2020). Structural dynamics of an iron molybdate catalyst under redox cycling conditions studied with in situ multi edge XAS and XRD. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(20), 11713-11723. <https://doi.org/10.1039/d0cp01506g>

Georgia-Pacific. (2020, diciembre). *Operación óptima planta de HCHO* [Presentación interna, documento no publicado]. Georgia-Pacific Chemicals LLC.

House, M., Carley, A., & Bowker, M. (2007). Selective oxidation of methanol on iron molybdate catalysts and the effects of surface reduction. *Journal of Catalysis*, 252(1), 88–96. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.09.005>

IUPAC. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), 603-619. <https://publications.iupac.org/pac/pdf/1985/pdf/5704x0603.pdf>

Johnson Matthey. (2025). *The FORMOX Process* (Documento interno no publicado).

Johnson Matthey. (2023). *The Loading Operation* (Version 3.0, Technical Info ID: TI207) [Documento interno no publicado].

Johnson Matthey. (2021). *Catalyst Operating Recommendations* (Documento interno no publicado).

Malik, M. I., Abatzoglou, N., & Achouri, I. E. (2021). Methanol to Formaldehyde: An Overview of Surface Studies and Performance of an Iron Molybdate Catalyst. *Catalysts*, 11(8), 893. <https://doi.org/10.3390/catal11080893>

Raun, K. V., Lundegaard, L. F., Chevallier, J., Beato, P., Appel, C. C., Nielsen, K., Thorhauge, M., Jensen, A. D., & Høj, M. (2018). Deactivation behavior of an iron-molybdate catalyst during selective oxidation of methanol to formaldehyde. *Catalysis Science & Technology*, 8(18), 4626–4637. <https://doi.org/10.1039/c8cy01109e>

Routray, K., Zhou, W., Kiely, C. J., Grünert, W., & Wachs, I. E. (2010). Origin of the synergistic interaction between MoO<sub>3</sub> and iron molybdate for the selective oxidation of methanol to formaldehyde. *Journal of Catalysis*, 275(1), 84-98. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.07.023>

Soares, A. P. V., Farinha, P. M., & and Kiennemann, A. (2005). Methanol Selective Oxidation to Formaldehyde over Iron-Molybdate Catalysts. *Catalysis Reviews*, 47(1), 125-174. <https://doi.org/10.1081/CR-200049088>

Soto, D., Gysling, J., Pardo, E. (2022). La industria de tableros y chapas 2022. Instituto Forestal, Chile. Boletín Estadístico N° 186. <https://wef.infor.cl/>

SRI Instruments. (2005). 8610C: Operation Manual and Reference Guide. <https://www.srigc.com/documents-downloads>

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051-1069. <https://doi.org/doi:10.1515/pac-2014-1117>

Thrane, J., Mentzel, U. V., Thorhauge, M., Høj, M., & Jensen, A. D. (2021). A Review and Experimental Revisit of Alternative Catalysts for Selective Oxidation of Methanol to Formaldehyde. *Catalysts*, 11(11), 1329. <https://doi.org/10.3390/catal11111329>

Zhang, H., Shen, J., & Ge, X. (1995). The Reduction Behavior of Fe-Mo-O Catalysts Studied by Temperature-Programmed Reduction Combined with in Situ Mössbauer Spectroscopy and X-Ray Diffraction. *Journal of Solid State Chemistry*, 117(1), 127-135. <https://doi.org/10.1006/jssc.1995.1255>

## Anexos

### Anexo 1: Información complementaria sobre el reactor de planta

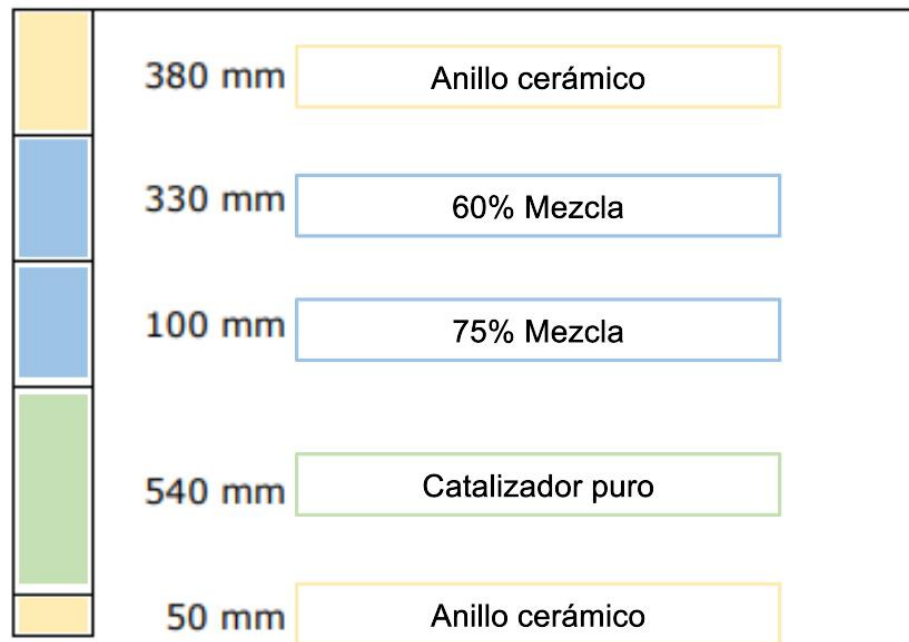


Figura A.1: Secuencia de llenado de tubos del reactor

La figura A.1 muestra la disposición típica de carga en los tubos del reactor multitubular utilizado para la producción de formaldehído. Esta secuencia escalonada no emplea catalizador puro a lo largo de todo el lecho, sino que combina zonas de anillo cerámico, mezclas diluidas y catalizador puro. El objetivo principal de esta configuración es controlar la liberación de calor asociada a la oxidación parcial del metanol, una reacción altamente exotérmica.

Las capas superiores de anillo cerámico y mezcla reducen la velocidad de reacción en las zonas de mayor concentración de metanol, evitando *hotspots* que podrían desactivar el catalizador o generar subproductos no deseados. El catalizador Fe-Mo actúa eficientemente una vez estabilizada la temperatura, en la zona media del tubo, como se indica en la figura A.2, y la capa inferior de anillo cerámico permite estabilizar el flujo y contener el lecho. Esta estrategia permite optimizar la conversión y mantener la selectividad hacia formaldehído dentro de condiciones térmicamente seguras.

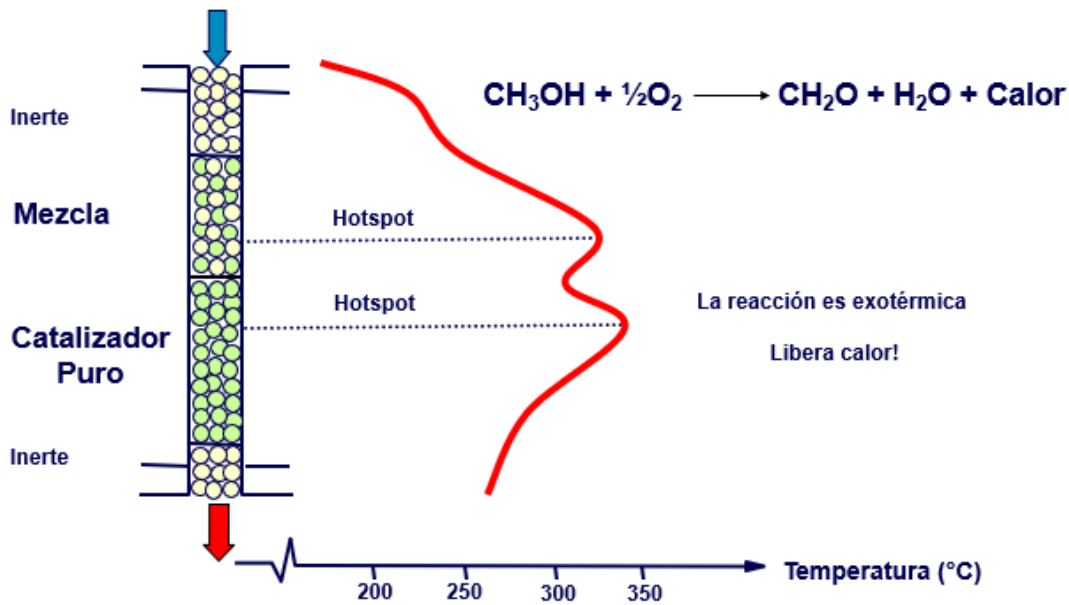


Figura A.2: Relación entre esquema de llenado y localización de *hotspots* durante reacción

La figura A.2 complementa la información de la figura A.1 al mostrar cómo el diseño del lecho influye directamente en el perfil de temperatura dentro del tubo del reactor. Durante la operación, la reacción libera una gran cantidad de calor en sus primeras etapas, generando zonas de alta temperatura definidas anteriormente como *hotspots*. Estos incrementos térmicos tienden a concentrarse en las zonas superiores del lecho, donde la concentración de metanol es mayor y el gradiente térmico es más pronunciado.

Gracias al uso del material inerte (anillo cerámico), intercalado al inicio y al final del tubo, junto con las mezclas diluidas en las capas superiores, el diseño consigue amortiguar la velocidad de reacción y permite disipar parte del calor generado, desplazando el *hotspot* hacia zonas más controladas del lecho. La disposición estratégica del catalizador puro en la zona media del tubo permite aprovechar este calor residual para maximizar la conversión en condiciones más estables, reduciendo el riesgo de desactivación térmica y protegiendo la fase activa del catalizador, mejorando la eficiencia térmica del proceso global.



(a)



(b)

**Figura A.3: (a) Fotografía del interior del reactor multitubular, (b) Fotografía del exterior del reactor multitubular**



(a) Tamiz para tamaño de partícula entre 106 y 250  $\mu\text{m}$  (b) Molienda de muestras en Laboratorio CarboCat (c) Muestra final molida y tamizada

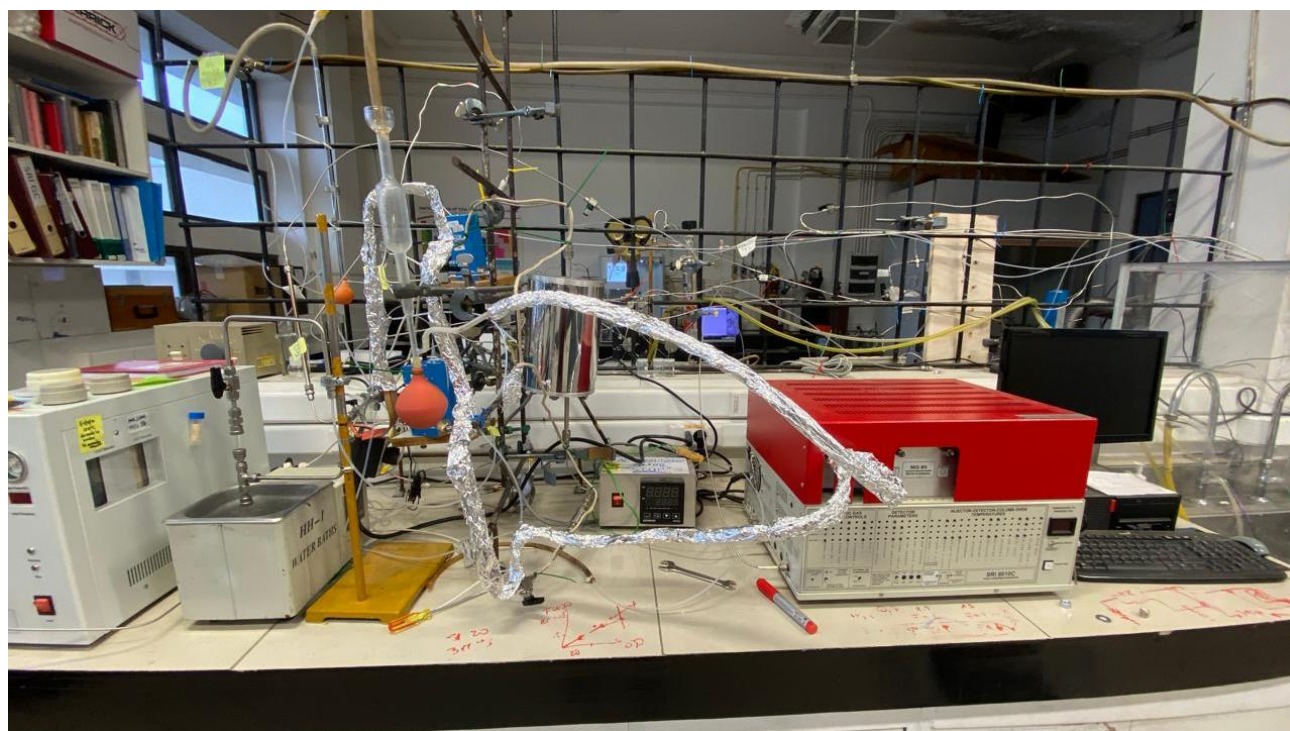


Figura A.5: Sistema reactor-GC en Laboratorio CarboCat

## Anexo 2: Reacciones principales y secundarias

Tabla A.1: Resumen de las reacciones deseadas e indeseadas de la oxidación parcial de metanol

Tipo reacción	Esquema	Productos
Reacción principal	$CH_3OH + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow HCHO + H_2O$	Formaldehído
Reacciones secundarias	$2CH_3OH \rightarrow (CH_3)_2O + H_2O$	Dimetil Éter
	$HCHO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO + H_2O$	Monóxido de Carbono
	$CH_3OH \rightarrow CH_3OH$	Metanol no reaccionado

Tabla A.2: Resumen de las reacciones principales (con y sin exceso de MoO<sub>3</sub>) del catalizador Fe-Mo (Andersson, 2003)

Tipo de reacción	Esquema
Reacción principal	$CH_3OH + Fe_2(MoO_4)_3 \rightarrow CH_2O + H_2O + 2FeMoO_4 + MoO_3$
Reoxidación en exceso de MoO <sub>3</sub>	$2FeMoO_4 + MoO_3 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow Fe_2(MoO_4)_3$
Reoxidación sin exceso de MoO <sub>3</sub>	$3FeMoO_4 + \frac{3}{4} O_2 \rightarrow Fe_2(MoO_4)_3 + \frac{1}{2} Fe_2O_3$

### Anexo 3: Análisis complementario para resultados de caracterización fisicoquímica

#### Anexo 3.1: Determinación del área superficial específica ( $S_{BET}$ ) y análisis de porosidad

La estimación del área superficial específica de las muestras se realizó mediante el método BET (Brunauer–Emmett–Teller), aplicando la ecuación BET (ecuación A.1) sobre los datos de adsorción de nitrógeno a 77 K.

$$\frac{P/P_o}{V(1 - P/P_o)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_o} \quad (A.1)$$

Donde,

$P$ : Presión del gas (mmHg)

$V$ : Volumen adsorbido a la presión relativa (cm<sup>3</sup>/g) a STP

$P_o$ : Presión de saturación del gas (mmHg)

$V_m$ : Volumen monomolecular (cm<sup>3</sup> STP/g)

Para ello, se construyeron gráficos tipo *BET plot* para todas las muestras, linealizando la isoterma de adsorción en un rango de presiones relativas ( $0,05 < p/p^0 < 0,3$ ), como se puede identificar en la figura A.6.

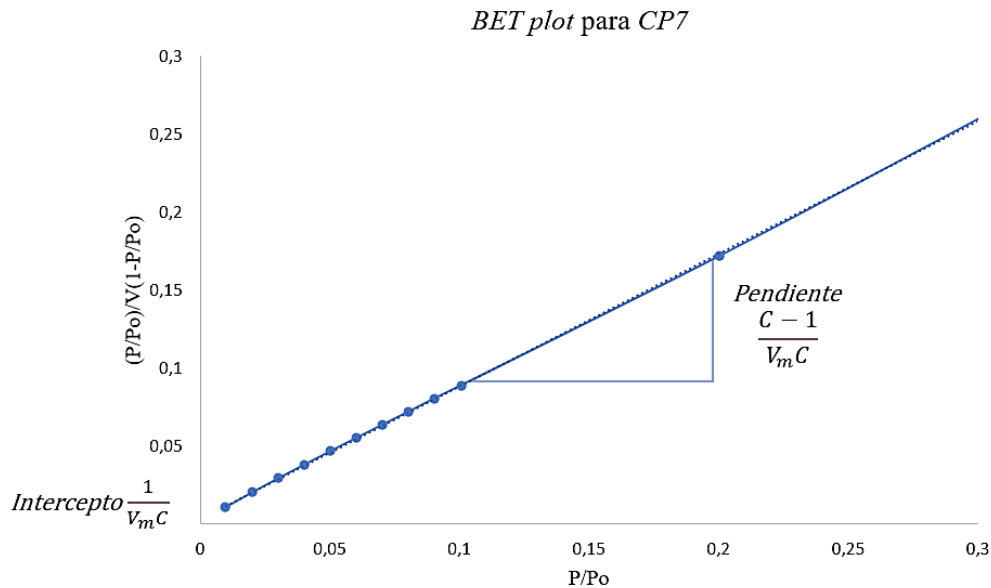


Figura A.6: Ejemplo de BET plot para la muestra CP7 indicando pendiente e intercepto (Elaboración propia)

De esta forma, a partir de la pendiente y el intercepto de estas rectas, se reemplazaron los factores calculados en la ecuación A.2. Así, se determinaron los parámetros mencionados en la tabla 5.3 de la sección 5.2, con el fin de comparar la accesibilidad superficial de los catalizadores y detectar posibles alteraciones físicas tras el almacenamiento.

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N_A \cdot \sigma}{V_{mol}} \quad (A.2)$$

Donde,

$S_{BET}$ : Área superficial específica del sólido (m <sup>2</sup> /g)	$N_A$ : Número de Avogadro $6,022 \times 10^{23}$ (moléculas/mol)
$V_m$ : Volumen de gas en la monocapa (cm <sup>3</sup> STP/g)	$\sigma$ : Área sección transversal molécula adsorbato (m <sup>2</sup> )
	$V_{mol}$ : Volumen molar del gas (cm <sup>3</sup> /mol) a STP

### **Anexo 3.2: Estimación del tamaño de poros: método BJH y ecuación de Gurwitsch**

La distribución del tamaño de poros de las muestras fue obtenida directamente desde el equipo Micromeritics Gemini VII 2390t, el cual aplica el modelo de Barrett–Joyner–Halenda (BJH) a los datos de desorción de nitrógeno. Este método, ampliamente utilizado para caracterizar poros, se basa en la ecuación de Kelvin para estimar el tamaño de estos. Sin embargo, estudios, como el de Thommes et al. (2015), han señalado que este enfoque tiende a subestimar el diámetro real, especialmente en mesoporos estrechos (diámetros <10 nm), con desviaciones del orden del 20–30%, debido a las limitaciones inherentes de la ecuación de Kelvin. En particular, su validez disminuye a medida que el radio de poro se incrementa y la relación P/P<sub>0</sub> se acerca a 1, lo que afecta la precisión de la estimación del tamaño de poros.

Para complementar esta limitación, en este estudio se estimó el diámetro promedio de poros mediante la ecuación de Gurwitsch (ecuación A.3), la cual permite obtener un valor representativo a partir del área superficial y el volumen de poro. Es importante considerar que este enfoque tiene como supuesto una geometría cilíndrica ideal para los poros y asume que toda la porosidad es accesible a la adsorción de nitrógeno.

La ecuación utilizada es la siguiente:

$$D_p = \frac{4V_T}{S_{BET}} \quad (A.3)$$

Donde,

$D_p$ : Diámetro de partícula en (m) o (nm)

$V_T$ : volumen total de poros ( $\text{cm}^3$  por gramo de sólido), determinado normalmente al alcanzar la saturación en la isoterma ( $P/P_0 \approx 0,995$ ).

$S_{BET}$ : Área superficial específica del sólido ( $\text{m}^2/\text{g}$ )

La aplicación de la ecuación de Gurwitsch entrega un respaldo adicional para caracterizar la estructura macroporosa del material catalítico. Aunque el diámetro medio de poro no parece ser el factor determinante en el rendimiento catalítico, su confirmación apoya la idea de que los catalizadores mantienen estructuras adecuadas para permitir accesibilidad a los sitios activos. Esta información es útil para entender la interacción entre estructura física y funcionalidad catalítica.

## Anexo 4: Factores de calibración de metanol y monóxido de carbono del GC

Tabla A.4: Valores de los factores de calibración de CH<sub>3</sub>OH y CO utilizados en el tratamiento de datos

<b>Compuesto</b>	<b>Factor de calibración (mol/área)</b>
Metanol (CH <sub>3</sub> OH)	0,0008976
Monóxido de carbono (CO)	0,000019919