



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



Catalizadores de Molibdeno sobre Sílice–Titania para la Oxidación Selectiva de Metanol

Por

Rodrigo Eugenio Nicolás Saavedra Torrez

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

Patrocinantes

Profesor Alejandro Karelovic Burotto

Ing. Bastián Fuentes Soto

Ing. Gabriel Galdames Oliva

Profesor Comisión

Romel Jiménez Concepción

Marzo 2025

Concepción (Chile)

© 2025 Rodrigo Eugenio Nicolás Saavedra Torrez

© 2025 Rodrigo Eugenio Nicolás Saavedra Torrez

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

Agradecimientos

En primer lugar, quiero expresar mi más profundo y eterno agradecimiento a mi familia por haberme incentivado a estudiar Ingeniería Civil Química, por su apoyo y por la paciencia que me brindaron en cada etapa de este largo camino. Gracias a su esfuerzo y sacrificio, he podido formarme como profesional y persona, sin olvidar que este logro es también el reflejo de todo lo que han dado por mí.

Agradezco al profesor Alejandro Karelovic y a los chicos de postgrado, Bastián y Gabriel, por confiar en mí al entregarme un tema complejo, que sin duda me enseñó sobre la complejidad del trabajo en laboratorio. Espero haber cumplido sus expectativas y haber desarrollado un correcto trabajo durante mi estadía en el laboratorio. También les agradezco por cada momento en el que, con paciencia, me brindaron su tiempo para resolver las innumerables dudas que surgieron a lo largo del proceso.

En particular, quiero expresar mi enorme gratitud a Bastián, cuyo apoyo fue fundamental e incondicional durante el desarrollo de esta memoria. Me siento afortunado de tenerte como ingeniero asociado, pero, sobre todo, por haberte tenido como mi “mentor” en el laboratorio. Siempre me mantuviste con los pies en la tierra y me orientaste cada vez que me ahogaba en un vaso de agua. Gracias por cada consejo, cada orientación y también por esos momentos de distracción y risas cuando ya no quedaban fuerzas ni ganas de seguir. Las tardes de conversaciones sobre la vida y sobre el tema quedarán guardadas por siempre en mi memoria, porque gracias a ti, nunca sentí que estaba solo en este proceso.

También quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que pertenecen al laboratorio CarboCat, en especial a Vero y Naxis quienes siempre han tenido la mejor disposición para ayudar a quienes lo necesitábamos y por hacer de este laboratorio un lugar ameno y acogedor para trabajar. Gracias a ustedes, realmente dan ganas de seguir trabajando en este laboratorio. Asimismo, extiendo mi gratitud a Mónica, del Instituto de Geología Aplicada, por su buena disposición y excelente actitud para ayudarme en la realización de los análisis XRD.

A Fran, Fefa, Gary, Francis y Daniel, gracias por hacerme parte de su grupo. Los momentos que compartimos estudiando, conversando, sufriendo y riendo han quedado marcados en mi memoria. Su apoyo hizo que esta etapa fuera mucho más llevadera. En especial, gracias Fran, por tu cariño y por ser mi pilar fundamental en los momentos más críticos de la carrera y de la memoria. Tu ayuda y compañía fueron invaluable para completar este proceso, y por eso, infinitas gracias.

A mis amigos incondicionales, Ignacio y Sofia, gracias por ser de esos amigos que han estado a mi lado durante tantos años. Saber que siempre puedo contar con ustedes, sin importar el tiempo o la distancia, ha sido un gran apoyo en este proceso.

Finalmente, a todos los que, de una u otra manera, contribuyeron a la culminación de este trabajo, muchísimas gracias.

Resumen

Bajo el contexto de economía circular y transición energética, el metanol ha adquirido gran relevancia, junto con las reacciones en las que participa, como la oxidación parcial de metanol, a partir de la cual se obtienen productos de alto valor agregado como formaldehído (FA), dimetoximetano (DMM) y formiato de metilo (MF). Estudios recientes han demostrado que esta reacción está fuertemente influenciada por las propiedades redox y ácidas de los catalizadores. En este trabajo, se evalúa el impacto de las propiedades superficiales de catalizadores de molibdeno soportados sobre sílice–titania con composiciones molares variables, analizando cómo la composición de los soportes y la incorporación de molibdeno afectan la actividad y selectividad hacia los distintos productos de reacción, a través de técnicas de caracterización estructural y estudios cinéticos.

Los soportes de titania – sílice (TiSi) con porcentaje molar de titania de 50, 75, 90 y 99% se sintetizaron mediante el método sol – gel, permitiendo un mayor control sobre la composición de los materiales. En estos soportes se cargaron 1, 2 y 8 átomos de molibdeno por nm² mediante el método de impregnación húmeda.

Las caracterizaciones permitieron evaluar la estructura, reducibilidad y composición de los soportes y catalizadores. A partir de los resultados de la fisisorción de N₂, difracción de rayos X (XRD), reducción a temperatura programada (TPR – H₂), adsorción de piridina y metanol, y espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP), se identificó que, para una misma carga de molibdeno, la distribución del MoO₃ varía según la composición del soporte. En particular, el molibdeno se deposita sobre sílice en 2Mo/50TiSi, mientras que en 2Mo/75TiSi y 2Mo/90TiSi se posiciona preferentemente sobre la titania. Esta diferencia permitió concluir que, a bajas cargas de molibdeno, la titania mejora la distribución del MoO₃ sobre la superficie y además favorece la reducibilidad del catalizador.

Las pruebas catalíticas, realizadas en un rango de 100°C y 300°C, permitieron evaluar la conversión de metanol, selectividad y rendimiento hacia los productos de reacción. Los resultados indican que la formación de FA y DMM depende principalmente de la cantidad de sitios activos del molibdeno, mientras que la producción de MF se ve altamente influenciada por la naturaleza del sitio interfacial, siendo los sitios molibdeno–titania más eficientes que los sitios molibdeno–sílice.

En conclusión, las técnicas de caracterización permitieron establecer que la composición del soporte y la carga de molibdeno afectan las propiedades estructurales y la reducibilidad del catalizador, lo que impacta directamente en su actividad y rendimiento catalítico. La actividad general está determinada por la distribución de las fases activas de molibdeno y titania, siendo el catalizador 2Mo/90TiSi el que presenta la mayor actividad catalítica entre los catalizadores con la misma carga de MoO₃, debido a su mayor reducibilidad. Además, dada la naturaleza de sus sitios interfaciales, este catalizador exhibe la mayor producción de MF entre los demás catalizadores.

Abstract

Under the context of circular economy and energy transition, methanol has acquired great relevance, together with the reactions in which it participates, such as the partial oxidation of methanol, from which high value-added products such as formaldehyde (FA), dimethoxymethane (DMM) and methyl formate (MF) are obtained. Recent studies have shown that this reaction is strongly influenced by the redox and acidic properties of the catalysts. In this work, the impact of the surface properties of molybdenum catalysts supported on silica–titania with varying molar compositions is evaluated, analyzing how the composition of the supports and the incorporation of molybdenum affect the activity and selectivity towards the different reaction products, through structural characterization techniques and kinetic studies.

The titania-silica (TiSi) supports with titania molar percentages of 50, 75, 90 and 99% were synthesized by the sol-gel method, allowing greater control over the composition of the materials. On these supports 1, 2 and 8 molybdenum atoms per nm² were loaded by wet impregnation method.

The characterizations allowed us to evaluate the structure, reducibility and composition of the supports and catalysts. From the results of N₂ physisorption, X-ray diffraction (XRD), temperature programmed reduction (TPR - H₂), pyridine and methanol adsorption, and inductively coupled plasma (ICP), it was identified that, for the same molybdenum loading, the distribution of MoO₃ varies according to the support composition. In particular, molybdenum is deposited on silica on 2Mo/50TiSi, while on 2Mo/75TiSi and 2Mo/90TiSi are preferentially positioned on titania. This difference allowed us to conclude that, at low molybdenum loadings, titania improves the distribution of MoO₃ on the surface and favors the reducibility of the catalyst.

The catalytic tests, carried out in the range of 100°C and 300°C, allowed to evaluate the methanol conversion, selectivity and yield towards the reaction products. The results indicate that the formation of FA and DMM depends mainly on the amount of molybdenum active sites, while the production of MF is highly influenced by the nature of the interfacial site, being molybdenum–titania sites more efficient than molybdenum–silica sites.

In conclusion, the characterization techniques allowed to establish that the composition of the support and the molybdenum loading affect the structural properties and reducibility of the catalyst, which directly impacts its catalytic activity and performance. The overall activity is determined by the distribution of the active molybdenum and titania phases, with the 2Mo/90TiSi catalyst having the highest catalytic activity among catalysts with the same MoO₃ loading, due to its higher reducibility. Moreover, given the nature of its interfacial sites, this catalyst exhibits the highest MF production among the other catalysts.

Índice

1. Introducción	1
2. Objetivos	5
2.1. Objetivos específicos	5
3. Materiales y métodos	6
3.1. Síntesis de catalizadores	6
3.1.1.1 Síntesis de soportes	6
3.1.2. Preparación de catalizadores	6
3.2. Caracterización de catalizadores	7
3.2.1. Espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente	7
3.2.2. Fisorción de N ₂	7
3.2.3. Adsorción de piridina.....	7
3.2.4. Adsorción de metanol.....	8
3.2.5. Difracción de rayos X	9
3.2.6. Reducción a temperatura programada con H ₂ (TPR-H ₂).....	9
3.3. Pruebas catalíticas	10
3.4. Tratamientos de datos	12
3.4.1. Conversión	12
3.4.2. Selectividad.....	12
3.4.3. Rendimiento	12
4. Resultados y discusión	13
4.1. Caracterización de soportes	13
4.1.1. Espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP)	13
4.1.2. Fisorción de N ₂	13
4.1.3. Adsorción de piridina.....	13
4.1.4. Adsorción de metanol.....	14
4.1.5. Difracción de rayos X	16
4.2. Análisis de soportes para una única carga de Mo	16
4.2.1. Caracterización de catalizadores	17
4.2.2. Resultados cinéticos	21
4.3. Análisis de soportes para diferentes cargas de Mo	29
4.3.1. Caracterización de catalizadores	29
4.3.2. Resultados cinéticos	32
5. Conclusiones	34
6. Referencias	35
7. Anexos	38
7.1. Preparación de soportes	38
7.2. Preparación de catalizadores	38
7.3. Cálculos de alimentación al sistema	39

7.4.	Adsorciones de metanol.....	40
7.4.1.	Adsorción de MeOH sobre MoO ₃	40
7.4.2.	Cálculo de TiO ₂ superficial.....	40
7.5.	Calibración GC	42
7.5.1.	Calibración TCD	42
7.5.2.	Calibración FIDm.....	43
7.5.3.	Calibración FID.....	44
7.5.4.	Resumen de calibración	47
7.6.	Detalle de cálculos razón B/L.....	48
7.7.	Cromatogramas	48
7.8.	Isotermas de adsorción y desorción de N₂	49
7.9.	Difractogramas de catalizadores	52
7.9.1.	Difractogramas de referencia.	53
7.10.	TPR – H₂ soportes	54
7.11.	TPR – H₂ catalizadores	54
7.12.	Cálculo de conversión	55
7.13.	Cálculo de selectividad.....	56
7.14.	Cálculo de rendimiento.....	60
7.15.	Resultado de actividad catalítica	64
7.15.1.	Catalizadores soportados sobre 50TiSi	65
7.15.2.	Catalizadores soportados sobre 75TiSi	67
7.15.3.	Catalizadores soportados sobre 90TiSi	69
7.15.4.	Catalizadores soportados sobre 99TiSi	71
7.16.	Referencias adicionales.....	73

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 ESQUEMA DE REACCIÓN DE OXIDACIÓN PARCIAL DE METANOL PROPUESTO POR CHIN ET AL. [6].	2
FIGURA 1.2 RELACIÓN ENTRE LA VELOCIDAD DE FORMACIÓN DE ODH Y LA VELOCIDAD DE REDUCCIÓN INICIAL PARA CATALIZADORES DE RuO_2 SOPORTADOS EN DISTINTOS ÓXIDOS [11].	3
FIGURA 1.3 PORCENTAJE DE REDUCCIÓN PARA DIFERENTES CATALIZADORES DE MOLIBDENO SOPORTADOS EN DISTINTOS ÓXIDOS A 503K [12].	4
FIGURA 3.1 ESQUEMA DEL SISTEMA PARA LA OXIDACIÓN PARCIAL DE METANOL [27].	11
FIGURA 3.2 RAMPA DE TEMPERATURA PARA EXPERIMENTOS DE BT	12
FIGURA 4.1 ESPECTROS INFRARROJOS DE LA ADSORCIÓN DE PIRIDINA PARA SOPORTES 50TiSi Y 75TiSi A 150°C.	14
FIGURA 4.2 ADSORCIONES DE MeOH PARA CADA UNO DE LOS SOPORTES. CONDICIONES: 0.12 GRAMOS DE SOPORTE Y UN FLUJO DE 60ML/MIN Y CONCENTRACIÓN DE DEL 0.1% DE METANOL.	15
FIGURA 4.3 DIFRACTOGRAMAS DE LOS SOPORTES SINTETIZADOS.	16
FIGURA 4.4 DIFRACTOGRAMA DE CATALIZADORES CON CARGA DE 2 ÁTOMOS DE MOLIBDENO POR nm^2 .	19
FIGURA 4.5 TPR- H_2 NORMALIZADO POR CARGA DE MOLIBDENO DE CATALIZADORES CON 2 ÁTOMOS DE MOLIBDENO POR nm^2 .	20
FIGURA 4.6 CONVERSIÓN DE METANOL DE CATALIZADORES CON CARGA DE 2 ÁTOMOS DE Mo POR nm^2 . CONDICIÓN: 0.12 GRAMOS DE CATALIZADOR Y UN FLUJO DE 38ML/MIN CON CONCENTRACIÓN DE 4% DE METANOL Y 9% OXÍGENO.	22
FIGURA 4.7 ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS CATALIZADORES: A) 2Mo/75TiSi Y B) 2Mo/90TiSi. CONDICIÓN: 0.12 GRAMOS DE CATALIZADOR Y UN FLUJO DE 38ML/MIN CON CONCENTRACIÓN DE 4% DE METANOL Y 9% OXÍGENO.	23
FIGURA 4.8 A) SELECTIVIDAD DE FA Y B) SELECTIVIDAD DE DMM-MF PARA CATALIZADORES CON CARGA 2 ÁTOMOS DE Mo POR nm^2 . CONDICIÓN: 0.12 GRAMOS DE CATALIZADOR Y UN FLUJO DE 38ML/MIN CON CONCENTRACIÓN DE 4% DE METANOL Y 9% OXÍGENO.	24
FIGURA 4.9 MECANISMO DE REACCIÓN PROPUESTO POR LIU ET AL. [3].	24
FIGURA 4.10 RENDIMIENTOS DE: A) FA Y B) DMM-MF PARA CATALIZADORES CON CARGA DE 2 ÁTOMOS DE Mo POR nm^2 . CONDICIÓN: 0.12 GRAMOS DE CATALIZADOR Y UN FLUJO DE 38ML/MIN CON CONCENTRACIÓN DE 4% DE METANOL Y 9% OXÍGENO.	25
FIGURA 4.11 ESQUEMA DE REACCIÓN PROPUESTO POR KAICHEV ET AL. [37].	25
FIGURA 4.12 RAZÓN ENTRE PRODUCCIÓN DE DMM-MF Y FA POR CONTENIDO DE TITANIA DEL SOPORTE PARA CATALIZADORES CON CARGA DE 2 ÁTOMOS DE MOLIBDENO POR nm^2 .	26
FIGURA 4.13 GRÁFICOS TIPO STY NORMALIZADOS POR CONTENIDO DE MOLIBDENO PARA: A) FA Y B) DMM-MF.	27
FIGURA 4.14 DIAGRAMA DE ESPECTRÓMETRO DE MASA PARA LA PRODUCCIÓN DE DMM Y MF EN CATALIZADORES: A) 2Mo/75TiSi Y B) 2Mo/90TiSi. CONDICIÓN: 0.12 GRAMOS DE CATALIZADOR Y UN FLUJO DE 38ML/MIN CON CONCENTRACIÓN DE 4% DE METANOL Y 9% OXÍGENO, CON ESTÁNDAR INTERNO DE ARGÓN.	29

FIGURA 4.15 ADSORCIONES DE MeOH EN SOPORTE 75TiSi PARA TODAS LAS CARGAS DE MOLIBDENO. CONDICIÓN: 0.12 GRAMOS DE CATALIZADOR Y UN FLUJO DE 60ML/MIN CON UNA CONCENTRACIÓN DE 0.1% DE METANOL.	29
FIGURA 4.16 DIFRACTOGRAMA DE CATALIZADORES PARA SOPORTES: A) 75TiSi Y B) 90TiSi.	31
FIGURA 4.17 TPR-H ₂ NORMALIZADO POR CARGA DE MOLIBDENO DE CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE: A) 75TiSi Y B) 90TiSi.	31
FIGURA 4.18 CONVERSIÓN DE METANOL PARA CATALIZADORES SOPORTADOS EN A) 75TiSi Y B) 90TiSi. CONDICIÓN: 0.12 GRAMOS DE CATALIZADOR Y UN FLUJO DE 38ML/MIN CON CONCENTRACIÓN DE 4% DE METANOL Y 9% OXÍGENO.	32
FIGURA 4.19 SELECTIVIDADES A FA Y DMM–MF PARA LOS CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE: A) 50TiSi, B) 75TiSi Y C) 90TiSi. CONDICIÓN: 0.12 GRAMOS DE CATALIZADOR Y UN FLUJO DE 38ML/MIN CON CONCENTRACIÓN DE 4% DE METANOL Y 9% OXÍGENO.	33
FIGURA 7.1 ADSORCIÓN DE METANOL DE MoO ₃ PURO	40
FIGURA 7.2 CUANTIFICACIÓN DE METANOL ADSORBIDO EN SUPERFICIE.	41
FIGURA 7.3 CURVA DE CALIBRACIÓN TDC.	43
FIGURA 7.4 CURVA DE CALIBRACIÓN FIDM.	43
FIGURA 7.5 CONTRIBUCIÓN DE GRUPOS FUNCIONALES AL ECN [40].	44
FIGURA 7.6 CURVA DE CALIBRACIÓN FID UTILIZANDO FACTORES DE RESPUESTA.	45
FIGURA 7.7 ÁREAS OBTENIDAS DE PEAKS DE SITIOS BRØNSTED (AZUL) Y SITIOS LEWIS (VERDE).	48
FIGURA 7.8 COMPARACIÓN DEL PEAK DE DMM–MF A DISTINTAS TEMPERATURAS.	48
FIGURA 7.9 COMPARACIÓN DMM Y MF AL 2% DE CONCENTRACIÓN.	49
FIGURA 7.10 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE: A)50TiSi, B)75TiSi, C)90TiSi Y D)99TiSi.	51
FIGURA 7.11 DIFRACTOGRAMAS DE CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE: A)50TiSi, B)75TiSi, C)90TiSi Y D)99TiSi.	52
FIGURA 7.12 DIFRACTOGRAMA DE TiO ₂ EXTRAÍDA DE BASE DE DATOS COD [43].	53
FIGURA 7.13 DIFRACTOGRAMA DE MoO ₃ EXTRAÍDA DE BASE DE DATOS COD [44].	53
FIGURA 7.14 TPR-H ₂ DE SOPORTES.	54
FIGURA 7.15 PERFILES TPR-H ₂ NORMALIZADOS POR CARGA DE MOLIBDENO PARA CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE: A)50TiSi, B)75TiSi, C)90TiSi Y D)99TiSi.	55
FIGURA 7.16 CONVERSIÓN DE MeOH DE CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE 50TiSi.	65
FIGURA 7.17 SELECTIVIDAD DE: A)FA, B) DMM–MF, C) CO Y D) CO ₂ PARA CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE 50TiSi.	65
FIGURA 7.18 RENDIMIENTO A: A) FA, B) DMM–MF, C) CO Y D) CO ₂ PARA CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE 50TiSi.	66
FIGURA 7.19 CONVERSIÓN DE MeOH DE CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE 75TiSi.	67
FIGURA 7.20 SELECTIVIDAD DE: A) FA, B) DMM–MF, C) CO Y D) CO ₂ PARA CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE 75TiSi.	67
FIGURA 7.21 RENDIMIENTO A: A) FA, B) DMM–MF, C) CO Y D) CO ₂ PARA CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE 75TiSi.	68
FIGURA 7.22 CONVERSIÓN DE MeOH DE CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE 90TiSi.	69

FIGURA 7.23 SELECTIVIDAD DE: A) FA, B) DMM–MF, C) CO Y D) CO ₂ PARA CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE 90TiSi.....	69
FIGURA 7.24 RENDIMIENTO A: A) FA, B) DMM–MF, C) CO Y D) CO ₂ PARA CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE 90TiSi.....	70
FIGURA 7.25 CONVERSIÓN DE MeOH DE CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE 99TiSi.	71
FIGURA 7.26 SELECTIVIDAD DE: A) FA, B) DMM–MF, C) CO Y D) CO ₂ PARA CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE 99TiSi.....	71
FIGURA 7.27 RENDIMIENTO A: A) FA, B) DMM–MF, C) CO Y D) CO ₂ PARA CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE 99TiSi.....	72

Lista de Tablas

TABLA 3.1	RESUMEN DE SOPORTES Y CATALIZADORES SOMETIDOS A ADSORCIÓN DE MeOH.	9
TABLA 4.1	RAZONES MOLARES OBTENIDAS POR ICP PARA LOS SOPORTES TiSi.	13
TABLA 4.2	RESULTADOS DE ÁREA SUPERFICIAL DE FISISORCIÓN DE N ₂ PARA SOPORTES.	13
TABLA 4.3	RAZÓN BRØNSTED/LEWIS PARA SOPORTES 50TiSi Y 75TiSi.	14
TABLA 4.4	CUANTIFICACIÓN DE TiO ₂ SUPERFICIAL PARA CADA SOPORTE.	15
TABLA 4.5	CUANTIFICACIÓN Y PORCENTAJE DE TiO ₂ QUE SE MANTIENE SUPERFICIAL PARA CADA CATALIZADOR.	18
TABLA 4.6	TAMAÑO DE PARTÍCULA PARA CATALIZADORES CON CARGA DE 8 ÁTOMOS DE MOLIBDENO POR NM ² .	19
TABLA 4.7	CONSUMO DE H ₂ EXPERIMENTAL PARA REDUCCIÓN DE MoO ₃ DE CATALIZADORES CON CARGA DE 2 ÁTOMOS DE MOLIBDENO POR NM ² .	21
TABLA 4.8	CUANTIFICACIÓN Y PORCENTAJE DE TiO ₂ QUE SE MANTIENE SUPERFICIAL PARA CADA CATALIZADOR.	30
TABLA 7.1	VOLUMEN DE PRECURSORES UTILIZADOS PARA LA SÍNTESIS DE SOPORTES.	38
TABLA 7.2	CATALIZADORES DE Mo/xTiSi SINTETIZADOS.	38
TABLA 7.3	CONSTANTES DE ANTOINE PARA PRESIÓN DE VAPOR DE METANOL EN BAR Y °C.	39
TABLA 7.4	FACTORES DE RESPUESTA PARA COMPUESTOS DETECTADOS EN TCD [39].	42
TABLA 7.5	FACTORES DE RESPUESTA PARA DETECTOR FID.	44
TABLA 7.6	FACTORES DE RESPUESTA PROPUESTOS	45
TABLA 7.7	CONCENTRACIONES OBTENIDAS DE PRUEBA DE QUEMADO.	46
TABLA 7.8	COMPARACIÓN DEL ERROR DE BALANCE DE CARBONO DEL CATALIZADOR 2Mo/90TiSi.	46
TABLA 7.9	FACTORES DE CALIBRACIÓN PARA OXIDACIÓN PARCIAL DE METANOL.	47
TABLA 7.10	FACTORES DE RESPUESTA EXPERIMENTALES PARA DETECTOR FID.	47
TABLA 7.11	CONSUMO DE H ₂ EXPERIMENTAL PARA CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE 50TiSi, 75TiSi Y 90TiSi.	55
TABLA 7.12	CONVERSIONES DE MeOH DE CATALIZADORES CON CARGA DE 1Mo/NM ² .	56
TABLA 7.13	CONVERSIONES DE MeOH DE CATALIZADORES CON CARGA DE 2Mo/NM ² .	56
TABLA 7.14	CONVERSIONES DE MeOH DE CATALIZADORES CON CARGA DE 8Mo/NM ² .	56
TABLA 7.15	SELECTIVIDADES DE CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE 50TiSi.	57
TABLA 7.16	SELECTIVIDADES DE CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE 75TiSi.	58
TABLA 7.17	SELECTIVIDADES DE CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE 90TiSi.	59
TABLA 7.18	SELECTIVIDADES DE CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE 99TiSi.	60
TABLA 7.19	RENDIMIENTOS DE CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE 50TiSi.	61
TABLA 7.20	RENDIMIENTOS DE CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE 75TiSi.	62
TABLA 7.21	RENDIMIENTOS DE CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE 90TiSi.	63
TABLA 7.22	RENDIMIENTOS DE CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE 99TiSi.	64

Glosario

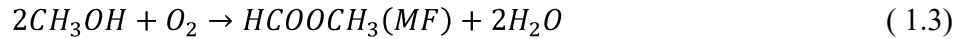
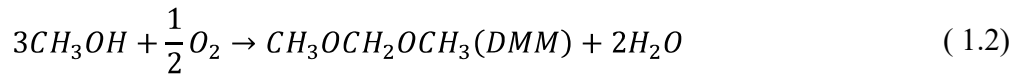
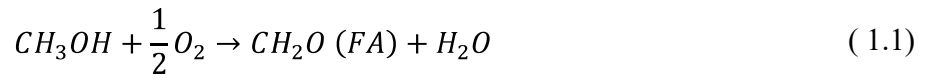
- MeOH: Metanol
- FA : Formaldehído
- DMM : Dimetoximetano
- MF : Formiato de metilo
- ODH : Deshidrogenación oxidativa de metanol
- RDS : Paso cinéticamente relevante
- TOF : Velocidad de reacción normalizada por el área superficial del metal activo
- TEOS : Tetraetilo ortosilicato
- TTIP : Isopropóxido de titanio (IV)
- HMoA: Heptamolibdato de amonio tetrahidratado
- Ac.Ox.: Ácido oxálico
- XRD : Difracción de rayos X
- TPR : Reducción a temperatura programada
- ICP : Espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente
- IR : Infrarrojo
- GC : Cromatógrafo de gases
- FID : Detector de ionización de llama
- FIDm : Detector de ionización de llama y metanizador
- TCD : Detector de conductividad térmica
- MS : Espectrómetro de masa
- BT : Experimentos de barrido de temperatura
- TR : Experimentos de tiempos de residencia
- RF : Factor de respuesta
- ECN : Número de carbonos efectivos

Nomenclatura

- x_i : Conversión del reactante i
- S_i : Selectividad del producto i
- Y_i : Rendimiento del producto i

1. Introducción

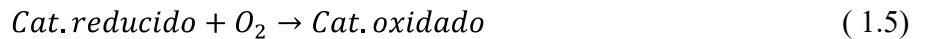
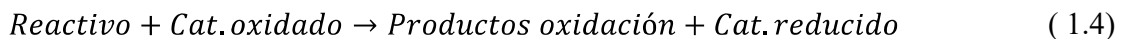
El metanol es una molécula de gran relevancia bajo el contexto de transición energética y economía circular, ya que se puede producir a partir de fuentes renovables [1]. Además, desde el metanol se obtienen productos de alto valor agregado como formaldehído (FA), el cual se produce industrialmente mediante la oxidación de metanol utilizando catalizadores de plata o de hierro-molibdeno, en un rango de temperaturas varían entre 250°C y 720°C [2]. Además del formaldehído, la oxidación parcial de metanol da origen a otros productos, como el dimetoximetano (DMM) y el formiato de metilo (MF). Las reacciones involucradas para los productos de interés de la oxidación parcial de metanol mencionados son las siguientes:



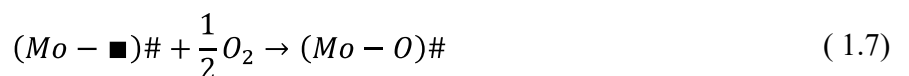
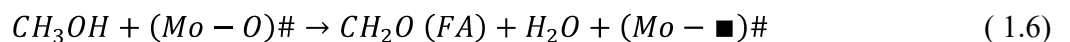
Dado que la oxidación parcial de metanol da origen a varios productos, el mecanismo asociado a dicha reacción resulta complejo. Debido a esto, en la literatura no existe un acuerdo sobre los intermediarios de reacción y sus correspondientes pasos elementales.

Se han propuesto intermediarios como el formiato, dioximetileno o hemiformal, con el fin de dar una explicación de qué sucede en la superficie del catalizador cuando se lleva a cabo esta reacción [3], [4], [5]. Recientemente, Chin et al. [6] propusieron un mecanismo generalizado que depende del tipo de sitio activo involucrado para cada producto de reacción, como se muestra en la Figura 1.1.

En primera instancia, ocurre la deshidrogenación oxidativa del metanol (vía ODH), donde se forma el FA en sitios redox mediante el ciclo Mars – Van Krevelen. Este consiste en la utilización de oxígenos superficiales del catalizador por parte de los reactivos para dar origen a productos de oxidación reduciendo el catalizador. Posteriormente las vacancias del catalizador se llenan al oxidar nuevamente la superficie con oxígeno de la alimentación [7]. Es decir:



En específico, para la formación del formaldehído, el metanol adsorbido se deshidrogena [8], donde el paso cinéticamente relevante (RDS) corresponde a la primera deshidrogenación del grupo metoxilo. En líneas generales, considerando la vacancia de oxígeno como el símbolo $(Mo - \blacksquare)\#$, la producción del FA se desarrolla de la siguiente manera:



Como se muestra en la Figura 1.1, una parte del formaldehído entra a la vía de formación del DMM, donde reacciona con dos moléculas de MeOH mediante una reacción de adición nucleofílica (2a) y condensación catalizada por ácido (2b) formando DMM y agua. El paso 2a da origen a la formación del hemiformal, que corresponde a un intermediario de reacción hacia el DMM formado en sitios ácidos [6].

Para la producción de MF, proponen que su formación se puede llevar a cabo a través tres vías posibles. En primera instancia se tiene la vía 3a y 3b catalizadas por sitios redox, donde el formaldehído primero sufre la ruptura del enlace C-H para formar ácido fórmico (3a) y luego, a través de un ataque nucleofílico secuencial por parte de un metanol se obtiene MF (3b). La segunda vía posible es catalizada por sitios ácidos (3c), en la que dos moléculas de FA se acoplan mediante la reacción de Tishchenko, es decir, la dimerización del formaldehído. Finalmente, se tiene la vía 3d, catalizada por sitios redox, en la que el intermediario hemiformal producido sufre la ruptura del enlace C-H para formar MF.

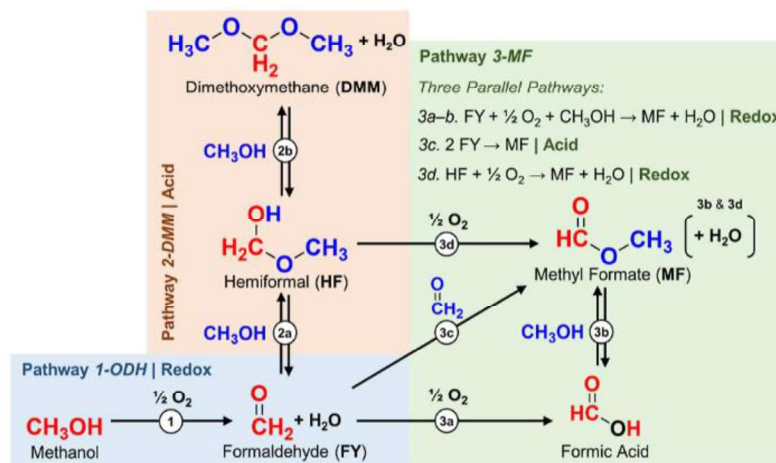


Figura 1.1 Esquema de reacción de oxidación parcial de metanol propuesto por Chin et al. [6].

En cuanto a los sitios ácidos involucrados en la oxidación parcial de metanol, se tienen los sitios ácidos tipo Brønsted, que tiene la capacidad de ceder protones (H^+) y se forman por los grupos hidroxilos residuales en superficie luego de una deshidratación de alguna sustancia. También se tienen sitios ácidos tipo Lewis, quienes tienen la característica de aceptar un par de electrones, los cuales se forman cuando los grupos hidroxilos o el CO_2 adsorbido se eliminan por calcinación a alta temperatura, resultando en iones metálicos que quedan expuestos [9], [10].

La característica ácida de los catalizadores resulta importante para la oxidación parcial de metanol. Tal como reportaron Liu e Iglesia [11], en un estudio realizado con catalizadores de RuO_2 soportados en distintos óxidos, se demostró que, a una misma conversión, los soportes con sitios ácidos (H^+) favorecen la formación de DMM, mientras que los soportes con superficie anfótera promueven la síntesis de MF. Por lo tanto, las propiedades ácidas del catalizador influyen directamente en la selectividad hacia determinados productos de reacción.

Por otro lado, los sitios redox se asocian a la reducibilidad de la superficie, es decir, a la capacidad que posee la superficie del catalizador de aceptar electrones y sufrir una reducción química durante la reacción [9]. Estudios anteriores han reportado que aquellos catalizadores que presentan mayor reducibilidad, poseen una mayor reactividad para la vía ODH, como se observa en la Figura 1.2 donde la velocidad de reacción normalizada por el área superficial del metal activo (TOF) es directamente proporcional a la reducibilidad de cada catalizador [11].

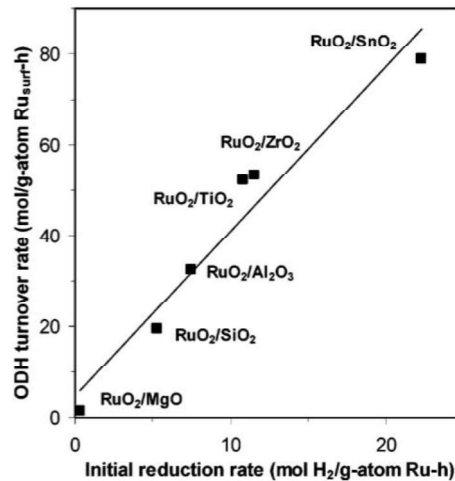


Figura 1.2 Relación entre la velocidad de formación de ODH y la velocidad de reducción inicial para catalizadores de RuO₂ soportados en distintos óxidos [11].

Además de los estudios realizados a catalizadores de metales nobles como el RuO₂, se han desarrollado investigaciones utilizando metales de transición como el V₂O₅ o el MoO₃. Por ejemplo, Hu et al. [12] utilizaron catalizadores de molibdeno soportados sobre distintos óxidos, donde se aprecia que la TOF de la ODH aumenta directamente con el contenido de molibdeno en superficie, para condiciones inferiores a la monocapa teórica reportada por Wachs [13]. Para cargas de molibdeno que superen dicha monocapa, la TOF se mantiene constante o disminuye. Este comportamiento se repite para los cuatro tipos de soportes utilizados (TiO₂, ZrO₂, Nb₂O₅ y Al₂O₃). Adicionalmente, al estudiar los catalizadores en espectroscopía Raman in situ, observaron que, para todos los soportes, la señal correspondiente al enlace Mo=O disminuía a condiciones de reacción, lo que implica que una parte del molibdeno superficial se redujo, indicando que en esos sitios ocurre la ODH. En la Figura 1.3 se reporta el porcentaje de reducción, es decir, la disminución en la intensidad de la señal Mo=O en Raman para algunos de los catalizadores estudiados.

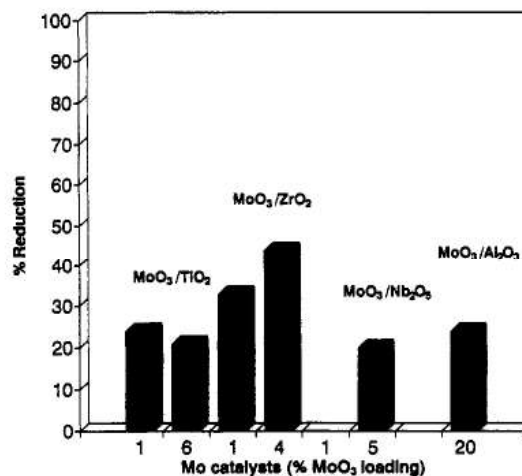


Figura 1.3 Porcentaje de reducción para diferentes catalizadores de molibdeno soportados en distintos óxidos a 503K [12].

Por otro lado, se ha reportado que muchos tipos de óxidos mixtos presentan características únicas en comparación a sus componentes puros, afectando directamente en la actividad catalítica de los catalizadores [14]. El caso más notable es la sílica – alúmina, que ha sido ampliamente utilizada para reacciones catalizadas por ácido, pues es un material que presenta acidez más fuerte que la sílica o la alumina por si solas [15].

El óxido mixto de titania y sílice presenta una acidez comparable a la sílica alúmina, y se ha utilizado como soporte de varios catalizadores, como el níquel para la hidrogenación de CO [15]. La combinación de TiO₂ y SiO₂ genera sitios ácidos fuertes, debido a que al desequilibrio de carga creado por la combinación de óxidos que poseen estructuras diferentes genera nuevos sitios ácidos [15].

De esta forma, el óxido mixto de titania y sílice se presenta como un soporte prometedor para la oxidación selectiva de metanol, dado que es una reacción ampliamente dependiente de la acidez de los catalizadores utilizados. En estos materiales la mayoría de los sitios Lewis son aportados por la titania, particularmente, por su fase anatasa [16]. La sílice se caracteriza por poseer una baja acidez superficial de tipo Brønsted [17], mientras que el molibdeno es el encargado de aportar los sitios redox y la gran mayoría de los sitios Brønsted [18].

Por lo tanto, en este trabajo se busca estudiar catalizadores con diferentes cargas de MoO₃ soportados en mezclas de TiO₂ y SiO₂ en proporciones variables. Esto provoca diferentes modulaciones de cargas ácidas, lo que repercute cinéticamente en la formación de los productos que dependen de este tipo de sitios. De esta manera, se analizarán las propiedades superficiales de cada catalizador mediante técnicas de caracterización estructural y estudios cinéticos, evaluando cómo la composición de los soportes en conjunto a la incorporación de molibdeno influye en la actividad y selectividad hacia los distintos productos de reacción.

2. Objetivos

Estudiar el efecto de las propiedades estructurales en la actividad y selectividad de la oxidación parcial de metanol en catalizadores de molibdeno soportados sobre sílice-titania con variaciones en su razón molar.

2.1. Objetivos específicos

- 1) Caracterizar las propiedades estructurales y fisicoquímicas de catalizadores de molibdeno soportados en óxidos mixtos de sílice – titania con relaciones variables entre ambos componentes.
- 2) Determinar la influencia de la titania en las propiedades estructurales y fisicoquímicas de los catalizadores.
- 3) Estudiar la cinética de oxidación parcial de metanol sobre los catalizadores preparados.
- 4) Establecer la relación entre la actividad catalítica para la oxidación selectiva de metanol y las propiedades fisicoquímicas de cada catalizador.

3. Materiales y métodos

3.1. Síntesis de catalizadores

Para el desarrollo de la presente investigación, los soportes fueron sintetizados por Gabriel Galdames, alumno del Doctorado en Ciencias de la ingeniería con mención en Ingeniería Química. Por otro lado, las cargas de molibdeno depositadas sobre los soportes fueron realizadas por Bastián Fuentes, estudiante de Magíster en Ciencias de la Ingeniería con mención en Ingeniería Química. Las metodologías empleadas se detallan a continuación.

3.1.1.1 Síntesis de soportes

Los precursores utilizados para la síntesis de los soportes son:

- Tetraetilo ortosilicato (TEOS) de fórmula $Si(OC_2H_5)_4$, de pureza del 98% (Merk, CAS No.:78-10-4)
- Isopropóxido de titanio IV (TTIP) de fórmula $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$, de pureza del 97% (Merk, CAS No.:546-68-9)
- 2-Propanol de fórmula $(CH_3)_2CHOH$, con pureza $\geq 99.5\%$ (Merk, CAS No.: 67-63-0)

Para la síntesis de la titania – sílice, se sigue la misma metodología sol – gel descrita por Liu et al. [19], el cual es un procedimiento selectivo para la fabricación de óxidos metálicos estables, caracterizados por una alta pureza y homogeneidad [20]. La preparación consiste en los siguientes pasos:

1. Se agregan los precursores (TEOS y TTIP) a 2-Propanol bajo agitación constante (200 RPM) y temperatura ambiente
2. Posteriormente, se agrega agua destilada a través de una bomba de jeringa a una velocidad de 0.64 ml/h. La cantidad de agua es fija según la cantidad de soporte que se quiera preparar.
3. Una vez se haya formado el precipitado, se evapora el solvente a temperatura ambiente (5 horas o más según sea la necesidad) hasta lograr un sólido seco. Luego, la muestra se deja durante la noche en la estufa a 105°C.
4. Finalmente, se calcina la masa obtenida en la mufla a 600°C durante 4 horas, a una razón de calentamiento de 10°C/min.

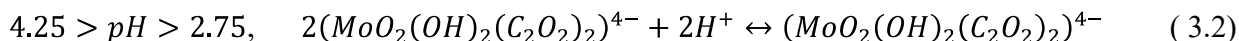
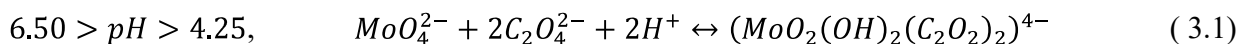
Para el presente estudio, se consideraron 10 gramos teóricos de soporte preparados con distintas razones molares de titania:sílice (1:1, 3:1, 9:1 y 99:1).

La nomenclatura a utilizar para cada soporte se expresa en porcentaje molar de titania en la mezcla titania–sílice, los cuales son 50TiSi, 75TiSi, 90TiSi y 99TiSi respectivamente. Para más información sobre las cantidades de precursor utilizados en la síntesis de cada soporte dirigirse al Anexo 7.1.

3.1.2. Preparación de catalizadores

El precursor utilizado para la obtención de las distintas cargas de molibdeno sobre cada soporte fue el Heptamolibdato de amonio tetrahidratado (HMoA), de fórmula $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, el cual posee un contenido de molibdeno del 81 – 83%, con una pureza $\leq 100\%$ (Merck, CAS No.:12054-85-2).

Para limitar la formación de cristales de molibdeno y aumentar su dispersión, se utilizó ácido oxálico hidratado (Ac.Ox.), de fórmula $C_2H_2O_4$ de ReagentPlus®, con pureza $\geq 99\%$ (Merk, CAS No.:144-62-7). La razón entre HMoA y Ac.Ox. utilizada fue de 1:3 con el objetivo de lograr un pH de alrededor de 5 en 100 ml de agua y formar el complejo oxalato, que contiene molibdeno como monómero, tal como se muestra en las siguientes ecuaciones [21]:



Para realizar la síntesis de los catalizadores, se utilizó el método de impregnación húmeda realizado por Santander et al. [22] quien consideró los gramos y área superficial de cada soporte a impregnar como base de cálculo. Para la presente investigación, se consideraron 2 gramos de soporte para cada catalizador. Las cargas de molibdeno conseguidas son de 1, 2 y 8 átomos de molibdeno por nanómetro cuadrado (1Mo, 2Mo y 8Mo respectivamente). Para más detalles sobre la cantidad sintetizada y los porcentajes de molibdeno de cada catalizador, dirigirse al Anexo 7.2.

3.2. Caracterización de catalizadores

3.2.1. Espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente

La espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP, inductively coupled plasma) es una técnica utilizada para determinar la composición elemental de cada muestra, es decir, cuantificar la cantidad y la distribución de los metales utilizados en la síntesis de los catalizadores. Existen varias alternativas para la realización del ICP, pero desde una perspectiva de laboratorio, el análisis ICP acoplado a un espectrómetro de masa (MS) resulta ser uno de los más útiles, pues tiene la capacidad de detectar varios compuestos en simultáneo en un solo análisis [23]. Para este estudio, el análisis ICP se realizó en el Instituto de Tecnología Química en Valencia, España para los cuatro soportes de titanía sílice, es decir: 50TiSi, 75TiSi, 90TiSi y 99TiSi.

3.2.2. Fisorción de N_2

Para realizar esta caracterización, primero se desgasifican las muestras, con el fin de limpiar la superficie de cada una de ellas. Esto se realiza en el módulo de desgasificación del equipo Nova 800 de Anton Paar y se utiliza N_2 a $300^\circ C$ por 3 horas y luego se dejan enfriar a temperatura ambiente. Posteriormente, se lleva a cabo la adsorción y desorción de N_2 a $77 K$ en el mismo equipo. De esta caracterización se determina el volumen de gas adsorbido, el área superficial mediante el método BET, volumen de poro utilizando la ecuación de Kelvin [24].

3.2.3. Adsorción de piridina

La adsorción de piridina consiste en la quimisorción de la molécula de piridina medida por técnicas de infrarrojo (FTIR). Esta molécula se adsorbe selectivamente sobre los sitios ácidos, al formar enlaces de hidrógeno cuando se adsorbe en sitios Brønsted o formando complejos de coordinación con los electrones libres para los sitios Lewis [25]. Por lo que, desde esta técnica, se logra cuantificar la razón entre sitios Brønsted y Lewis presentes en la muestra.

Para este estudio, la adsorción de piridina se realizó a los soportes 50TiSi y 75TiSi debido a que, son los que presentan una mayor diferencia en su composición en comparación a los demás. Por otro lado, son los que tienen más porcentaje de sílice, de esta forma, si este material aporta algún tipo de sitio ácido, se vería reflejado. La adsorción de piridina se llevó a cabo en el Instituto de Tecnología Química en Valencia, España. Para el desarrollo de esta técnica, en primera instancia, se deben desgasificar las muestras con el objetivo de limpiar por completo la superficie, dicha desgasificación se lleva a cabo a 400°C durante 12 horas en condición de vacío. A continuación, la muestra se enfría a 150°C para obtener el espectro de referencia. Posteriormente, la piridina se pone en contacto con la muestra durante 10 minutos. Las mediciones se realizaron a tres temperaturas diferentes (150, 250 y 350°C) después de 30 minutos a cada temperatura. El experimento se lleva a cabo a través de FTIR en el equipo Nicolet iS50 instrument (Thermo Fisher Scientific).

3.2.4. Adsorción de metanol

Chin et al. [6] realizaron pruebas de adsorción de metanol a catalizadores de vanadio soportados sobre titanía. A partir de esta técnica, calcularon la densidad de titanía superficial de cada catalizador, logrando analizar cómo ocurre el recubrimiento del soporte a medida que se aumenta la carga de V_2O_5 . Para realizar el cálculo de dicha densidad, trabajan bajo la suposición de que la adsorción de la molécula de metanol ocurre mayoritariamente en los sitios Lewis presentes en la titanía, por lo que consideran que la adsorción sobre los sitios del vanadio es despreciable.

Estas pruebas las realizaron en un reactor de lecho fijo, con un contenido de entre 0.1 a 0.2 gramos de catalizador, para un flujo total de 60 ml/min con una concentración de metanol del 0.1%, en ausencia de aire a una temperatura de 150°C. Las condiciones del experimento las escogieron de forma estratégica, pues la adsorción es función de la temperatura y de la concentración de metanol. De esta forma, la baja concentración de metanol en el flujo de alimentación se debe a que la lectura de éste, a la salida del reactor, es más progresiva, lo que permite observar de mejor manera cómo aumenta la cantidad de metanol a medida que la superficie se satura de dicho compuesto. Por otro lado, la condición de temperatura y la ausencia de aire buscan desfavorecer por completo las condiciones de reacción, con el objetivo de cuantificar única y exclusivamente la cantidad de metanol adsorbido sobre la superficie.

Para el presente estudio, se replicaron las condiciones desarrolladas por Chin et al. [6] y, dado que se utiliza molibdeno como óxido metálico, se trabaja considerando de que dicho metal no adsorbe de forma significativa la molécula de metanol, puesto que en el presente estudio se comprobó que el MoO_3 no adsorbe metanol, lo anterior se explica en el Anexo 7.4.1. Finalmente, dado que los soportes están compuestos por TiO_2 y SiO_2 se requiere trabajar bajo la suposición de que la sílice no adsorbe la molécula de metanol. Dicha suposición se basa en que la molécula de metanol se adsorbe más fuertemente sobre sitios Lewis, por lo que la leve cantidad de sitios Brønsted que presenta la sílice implica que la adsorción en ellos sea despreciable.

Considerando las suposiciones anteriores, la principal información que se extrae de esta caracterización es la cantidad de titanía expuesta en la superficie de cada soporte, y la evaluación de cómo se cubre esta superficie a medida que aumenta la carga de molibdeno en cada catalizador. Esta caracterización se realiza a los soportes y catalizadores presentados en la Tabla 3.1. El metanol a la salida del reactor se detecta en un espectrómetro de masa (MS) conectado a la salida del sistema.

La cuantificación de titanía superficial se lleva a cabo al comparar los datos obtenidos de la prueba con lecho catalítico y los datos obtenidos en una prueba en blanco, que consiste en la lectura de metanol en el MS utilizando un reactor vacío, por lo que la diferencia en el tiempo de aparición del MeOH y la forma en que se muestra la lectura de datos en el MS permite cuantificar la cantidad de metanol adsorbido y, por lo tanto, conocer el porcentaje de titanía expuesta. La metodología de cálculo de la titanía superficial se presenta en el Anexo 7.4.2.

Tabla 3.1 Resumen de soportes y catalizadores sometidos a adsorción de MeOH.

SopORTE	50TiSi	75TiSi	90TiSi	99TiSi
Catalizadores		1Mo/75TiSi		
	2Mo/50TiSi	2Mo/75TiSi	2Mo/90TiSi	2Mo/99TiSi
		8Mo/75TiSi		

3.2.5. Difracción de rayos X

La determinación de la existencia de las distintas fases cristalinas se lleva a cabo a través de la técnica de difracción de rayos X (XRD), pues se utilizan longitudes de onda en órdenes de Ångström, las cuales son energéticamente suficientes para penetrar sólidos y proveer información de su estructura interna [26].

La intensidad y el ángulo de difracción de los peaks característicos, que permiten conocer las distintas fases de las especies presentes de cada catalizador, se obtienen de la base de datos COD, que posee patrones de gran cantidad de metales.

Adicionalmente, esta técnica permite estimar el tamaño de cristales de las muestras, mediante la ecuación de Scherrer, que relaciona el tamaño de partícula (β) con la longitud de onda (λ), el ángulo de fase de esta (θ) y el ancho del peak a la mitad de la altura (L) [24]:

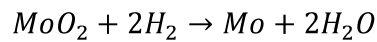
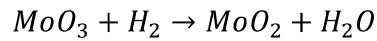
$$\beta(2\theta) = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos\theta} \quad (3.3)$$

El análisis XRD se realizó en el Instituto de Geología Económica Aplicada (GEA) de la Universidad de Concepción en el Difractómetro Bruker® D4 de Endeavor. Para cada muestra, se utiliza radiación $Cu - K_{\alpha}$ en un rango de $5^{\circ} < 2\theta < 90^{\circ}$ a una velocidad de barrido de $0.4^{\circ}/min$ con 20 segundos de acumulación en cada punto [27].

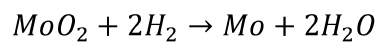
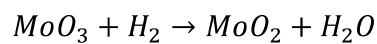
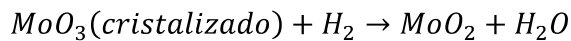
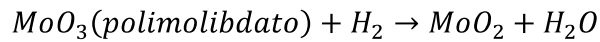
3.2.6. Reducción a temperatura programada con H₂ (TPR-H₂)

La reducción a temperatura programada es el tipo de técnica en la que se monitoriza una reacción química mientras se incrementa lineal y controladamente la temperatura. En este caso, se desarrolla la reducción a temperatura programada (TPR) utilizando H₂ como agente reductor, quien reacciona con el óxido metálico de cada catalizador. De esta forma, se obtiene información sobre la reducibilidad de la superficie, es decir, la temperatura y velocidad a la que se reduce. Adicionalmente, permite conocer cómo interactúan dos o más metales cuando están en contacto entre sí [26].

Para el presente estudio, es importante tener en consideración, que el molibdeno presenta esencialmente dos fases de reducción, las cuales son:



Por otro lado, Regalbuto et al. [28] establece que las multicapas o fases cristalinas presentan peaks de reducción distintos a los observados para el molibdeno altamente disperso, por lo que se tiene:



En este estudio, la reducción a temperatura programada se llevó a cabo en el equipo ChemBet TPR/TPD de Quantachrome. Las muestras de cada catalizador se tamizaron entre un tamaño de 106 a 250 μm , las cuales fueron depositadas en un reactor de cuarzo en forma de U, que se introdujo en el horno del equipo.

En primera instancia, se realizó un pretratamiento con Argón a 120°C con una tasa de calentamiento de 10 °C/min para limpiar la superficie del catalizador. Luego, se enfrió a temperatura ambiente. Finalmente, se lleva a cabo el análisis, utilizando un flujo de 30 ml/min de una mezcla al 10% de H_2/Ar y una rampa de 5 °C/min hasta alcanzar los 700°C.

3.3. Pruebas catalíticas

El desarrollo de las pruebas cinéticas se lleva a cabo a presión atmosférica, en un reactor tubular de lecho fijo, compuesto por un tubo de acero inoxidable de 3/8" de diámetro, ubicado al interior de un horno. Las pruebas catalíticas se realizan con una masa de catalizador aproximadamente de 0.12 g y cada catalizador posee un tamaño de entre 106 y 250 μm . La masa de catalizador se mezcla con arena de cuarzo a razón másica de 1: 10.

A la altura del lecho se ubica una termocupla en contacto con el reactor que permite monitorizar y regular la temperatura en la que se desarrolla la reacción por medio de un controlador de temperatura. Las líneas que componen el sistema de reacción son la línea de alimentación, de salida del reactor, y la línea de bypass al reactor. Esta última permite tomar mediciones iniciales previas al desarrollo de la reacción. Para evitar la condensación de metanol en las líneas que componen el sistema, se utilizan mantas calefactoras que se encargan de calefaccionar la alimentación, la salida del reactor y el bypass de éste. Previo a la reacción se realizaron pruebas de fuga, la cual consiste en la alimentación de un flujo conocido de nitrógeno que se comprueba mediante un medidor de burbuja.

Para la corriente de alimentación al reactor se utiliza aire (en condiciones estándar: 21% O_2 y 79% N_2) y N_2 puro proveniente de sus respectivas bombonas, reguladas por controladores de flujo másico marca Kofloc, previamente calibrados, los cuales proporcionan los flujos necesarios para las condiciones de reacción. Como se observa en la Figura 3.1, el nitrógeno cumple las funciones de diluir el flujo de alimentación al reactor y, por otro lado, saturar el metanol necesario para llevar a cabo la reacción. La saturación se lleva a cabo en un saturador de vidrio sumergido en un baño calefactor a 25°C. Para detalles sobre el cálculo del flujo de nitrógeno para la saturación del metanol, véase Anexo 7.3.

A la salida del reactor se encuentra un cromatógrafo de gases SRI 8610C (GC), el cual consta de un detector de ionización de llama (FID), detector de ionización de llama con metanizador (FIDm) y un detector de conductividad térmica (TCD). El cromatógrafo detecta los compuestos en distintos tiempos de retención y, para la visualización de los datos recopilados por el cromatógrafo, se utiliza el software Peak Simple. Los peaks y/o áreas extraídas se relacionan a la composición volumétrica de cada compuesto en el flujo total, a través de un factor de calibración. El procedimiento de calibración se encuentra descrito en el Anexo 7.5.

Adicionalmente, se llevaron a cabo pruebas catalíticas conectando a la salida del reactor a un espectrómetro de masas (MS), el cual permite apreciar en tiempo real el comportamiento de los productos ante distintas condiciones de reacción utilizando argón como estándar interno.

Una vez el sistema esté acondicionado, se oxida el catalizador en aire durante 30 minutos a 300°C (rampa de 10 °C/min).

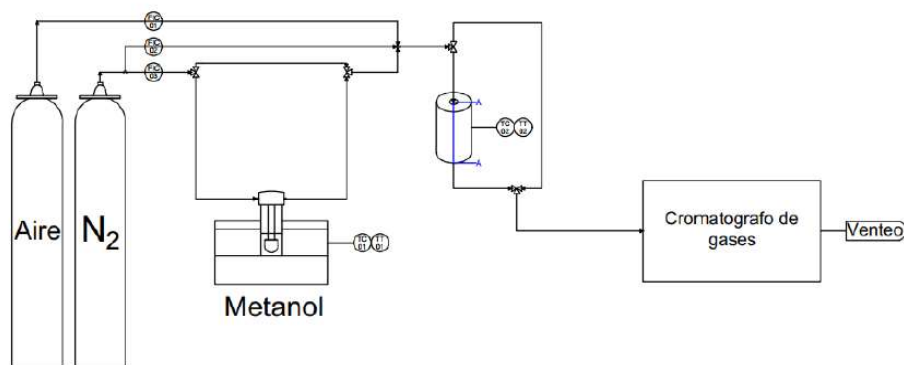


Figura 3.1 Esquema del sistema para la oxidación parcial de metanol [27].

- **Pruebas de barridos de temperatura**

Las pruebas de barrido de temperatura (BT) tienen como objetivo visualizar el comportamiento del catalizador a distintas condiciones de temperatura para un flujo constante. Como se presenta en la Figura 3.2, la rampa utilizada considera temperaturas desde 100°C a 300°C, con saltos de 25°C, donde cada condición se mantiene durante 3 horas para asegurar la estabilidad de las lecturas.

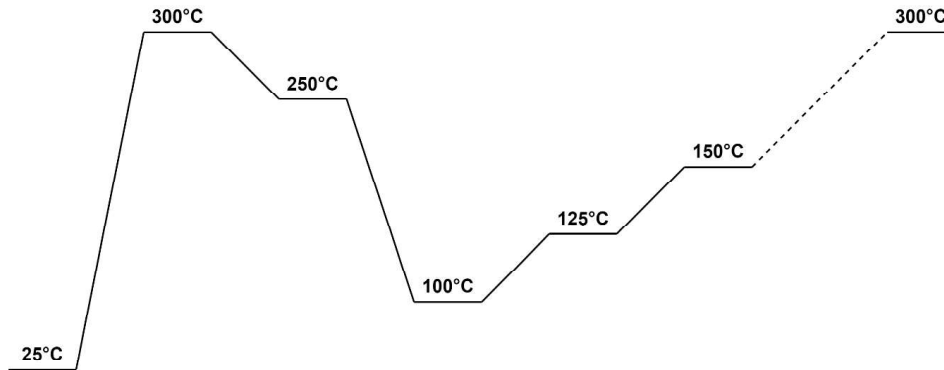


Figura 3.2 Rampa de temperatura para experimentos de BT

Cabe destacar que la condición a 250°C se repite, con el fin de analizar la estabilidad y actividad del catalizador con el paso del tiempo. El flujo utilizado fue de 38 mL/min y está compuesto por 4% de MeOH, 9% de O₂ y 87% de N₂.

3.4. Tratamientos de datos

3.4.1. Conversión

La conversión (X) se calcula en base al reactivo limitante, que corresponde al MeOH, y representa la variación entre el flujo molar alimentado al reactor ($\dot{n}_{MeOH,alimentado}$) con el flujo molar que reaccionan, es decir, la diferencia entre el flujo molar de alimentación con el flujo molar de salida del reactor ($\dot{n}_{MeOH,salida}$) [29]. La conversión se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$X_{MeOH} = \frac{\dot{n}_{MeOH,alimentado} - \dot{n}_{MeOH,salida}}{\dot{n}_{MeOH,alimentado}} \cdot 100 \quad (3.4)$$

3.4.2. Selectividad

La selectividad (S) se define como el cociente entre el flujo molar de un producto de reacción (\dot{n}_D) y el total de productos formados ($\sum \dot{n}_i$), es decir, es un parámetro que representa cómo se favorece un producto de reacción con respecto a los demás, cuando se tiene una competencia entre 2 o más reacciones con reactivos en común [30]. Para este caso, la forma de cálculo de la selectividad debe considerar la cantidad de carbono que contiene cada producto de reacción (ν), es decir:

$$S_D = \frac{\nu_D \cdot \dot{n}_D}{\sum \nu_i \cdot \dot{n}_i} \cdot 100 \quad (3.5)$$

3.4.3. Rendimiento

El rendimiento (Y) se define como la cantidad de producto obtenido (\dot{n}_D) a partir de la cantidad de reactivo limitante alimentado al reactor ($\dot{n}_{A,alim}$), normalizado por los coeficientes estequiométricos de la reacción (a, d) [30]. Por lo tanto, el rendimiento se calcula de la siguiente forma:

$$Y_D = \frac{\dot{n}_D/d}{\dot{n}_{A,alim}/a} \cdot 100 \quad (3.6)$$

4. Resultados y discusión

4.1. Caracterización de soportes

4.1.1. Espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP)

En la Tabla 4.1 se presentan los resultados obtenidos de la realización de ICP, donde se observa que el porcentaje molar de TiO_2 en cada uno de los soportes es muy similar al valor teórico, por lo que se puede concluir que la síntesis de los soportes se desarrolló de forma adecuada.

Tabla 4.1 Razones molares obtenidas por ICP para los soportes TiSi.

Muestra	Razón molar Ti:Si medida	%mol Ti medida	%mol Ti teórica
50TiSi	0.9	47.4%	50%
75TiSi	2.2	68.7%	75%
90TiSi	7.2	87.8%	90%
99TiSi	82	98.8%	99%

4.1.2. Fisisorción de N_2

En la Tabla 4.2 se presentan los resultados obtenidos de la fisisorción de N_2 de los soportes. Se observa que, a medida que aumenta el porcentaje de titania, el área superficial disminuye, lo cual se relaciona con la disminución del porcentaje de sílice en la composición de cada soporte, pues este compuesto se caracteriza por su porosidad y alta área superficial [31].

Tabla 4.2 Resultados de área superficial de fisisorción de N_2 para soportes.

Soporte	50TiSi	75TiSi	90TiSi	99TiSi
Área superficial ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$)	306.4	293.8	102.1	20.6

4.1.3. Adsorción de piridina

En la Figura 4.1 se presentan los resultados de la adsorción de piridina medida mediante técnicas de infrarrojo (FTIR) para los soportes 50TiSi y 75TiSi, donde se observa que cuando el porcentaje de titania aumenta, la intensidad del peak en la frecuencia de sitios Lewis igualmente lo hace. Esto es esperable, ya que el TiO_2 es quien aporta este tipo de sitios en los catalizadores del presente estudio [16].

El espectro presenta un peak bien definido en la frecuencia de sitios Brønsted, pese a que la sílice no presenta acidez y la titania sólo tiene sitios Lewis [32]. De lo anterior se puede concluir que la combinación de TiO_2 y SiO_2 forma este tipo de sitio, en concordancia con lo reportado por Doolin et al. [15], quienes mencionan que la mezcla e interacción de óxidos metálicos dan origen a sitios ácidos Brønsted. Esto es atribuido al desbalance de cargas producto de la mezcla de óxidos, que genera nuevos sitios ácidos. En los materiales $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$, cuando la composición es mayoritariamente sílice, el sistema presenta una mayor cantidad de sitios ácidos Brønsted, en comparación a mezclas ricas en titania, donde predominan los sitios Lewis.

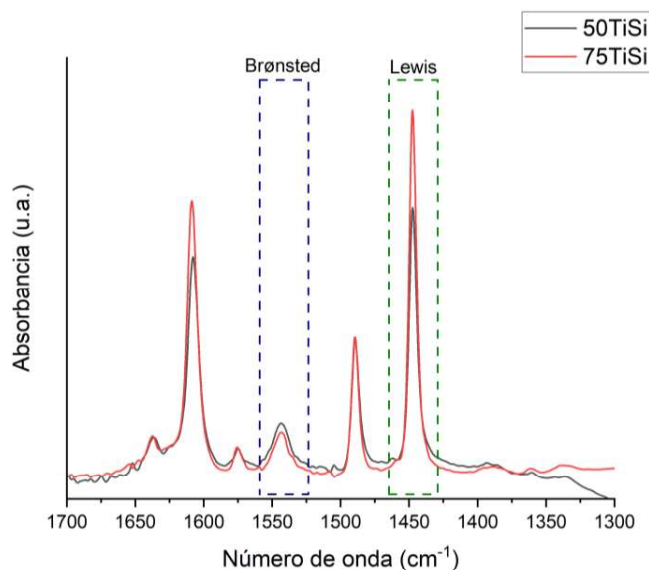


Figura 4.1 Espectros infrarrojos de la adsorción de piridina para soportes 50TiSi y 75TiSi a 150°C.

Adicionalmente, de los espectros se obtiene el área de cada uno de los peaks con el objetivo de calcular la razón Brønsted/Lewis (B/L), la cual entrega información sobre la variación de estos tipos de sitios ácidos en cada una de las muestras presentadas en la Tabla 4.3. Se observa que la razón B/L disminuye ante el aumento del porcentaje molar de titanía, por lo que, para los soportes analizados, la cantidad relativa de sitios Lewis aumenta a medida que el porcentaje molar de TiO₂ también lo hace. El detalle del cálculo de la razón B/L se presenta en el Anexo 7.6.

Tabla 4.3 Razón Brønsted/Lewis para soportes 50TiSi y 75TiSi.

Muestra	Razón B/L
50TiSi	0.306
75TiSi	0.178

4.1.4. Adsorción de metanol

En la Figura 4.2 se presentan los resultados de las adsorciones de MeOH para cada uno de los soportes. De ellas se obtiene información preliminar sobre la cantidad de metanol adsorbida, que es directamente proporcional a la disponibilidad de titanía superficial en cada soporte, siendo el 75TiSi aquel que más adsorbe metanol, pues es quien presenta mayor diferencia en el tiempo de aparición con respecto al experimento en blanco y el soporte que menos metanol adsorbe es el 99TiSi.

De los resultados de la adsorción de piridina, el soporte 75TiSi posee una menor razón B/L que el soporte 50TiSi, pero es quien más metanol adsorbe, por lo tanto, se confirma la suposición de que las adsorciones en sitios Brønsted son despreciables en comparación a las adsorciones en sitios Lewis.

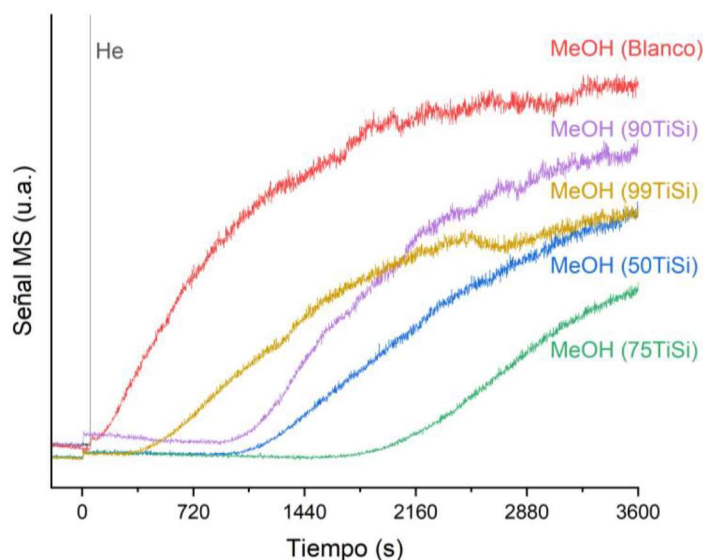


Figura 4.2 Adsorciones de MeOH para cada uno de los soportes. Condiciones: 0.12 gramos de soporte y un flujo de 60ml/min y concentración de del 0.1% de metanol.

A partir de la figura anterior, se cuantifica la cantidad de metanol adsorbido, y por consiguiente se conoce los moles de TiO_2 superficiales en cada soporte bajo la metodología descrita en el Anexo 7.4.2. Los resultados se presentan en la Tabla 4.4, donde el soporte que contiene más moles de titania superficial es el 75TiSi, esto se debe a que se está utilizando la porosidad de la sílice para anclar la titania en ella y, de esta forma, aumentar la cantidad de titania superficial disponible para llevar a cabo la adsorción [33]. Por otro lado, los soportes 90TiSi y 99TiSi presentan la menor cantidad de titania superficial, a pesar de que su composición es mayoritariamente titania. Esto se debe a que dichos soportes poseen una menor área superficial, lo que limita la cantidad de sitios de titania accesibles para llevar a cabo la adsorción.

Adicionalmente, el 50TiSi y el 75TiSi presentan áreas superficiales similares, por lo que la mayor diferencia entre ambos soportes es la cantidad de titania superficial, lo que confirma que la sílice no adsorbe la molécula de metanol.

Tabla 4.4 Cuantificación de TiO_2 superficial para cada soporte.

Soporte	MeOH adsorbido ($\mu\text{mol}_{\text{MeOH}}/\text{g}_{\text{cat}}$)	TiO_2 superficial ($\mu\text{mol}_{\text{Ti}}/\text{g}_{\text{cat}}$)
50TiSi	242.4	205.2
75TiSi	345.9	292.7
90TiSi	191.2	161.8
99TiSi	100.0	84.6

4.1.5. Difracción de rayos X

En la Figura 4.3 se presentan los difractogramas realizados a los soportes sintetizados. Se observan peaks característicos de la titania en su fase cristalina de anatasa a medida que el porcentaje de titania aumenta, la cual corresponde a una fase intermedia de cristales de menor estabilidad que la fase rutilo [34]. Por otro lado, no se aprecia la existencia de la fase rutilo para ningún porcentaje de TiO_2 . Por otro lado, en los soportes 50TiSi y 75TiSi no se observan peaks de titania, debido a que la carga molar de TiO_2 es lo suficientemente baja como para que la titania superficial se encuentre en estado amorfo.

El soporte 99TiSi tiene un peak en 54° que no se presenta en ningún otro soporte. Esto se debe a que es el soporte que contiene la mayor cantidad de TiO_2 en su composición, por lo tanto, comparándolo con el difractograma de la base de datos COD presentado en la Figura 7.12 del Anexo 7.9.1, es el soporte presenta los cristales de titania anatasa de mayor tamaño.

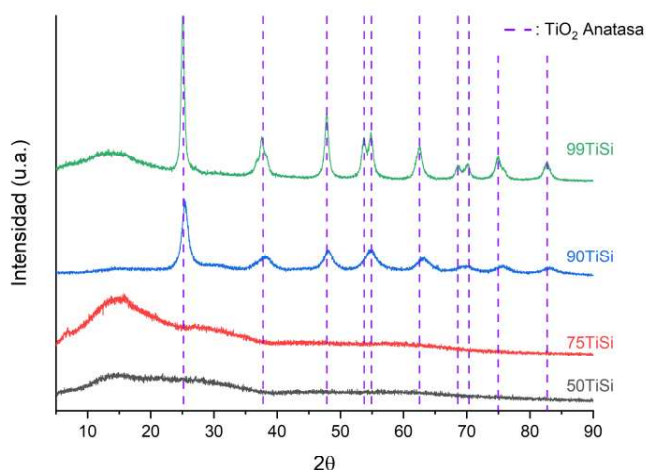


Figura 4.3 Difractogramas de los soportes sintetizados.

4.2. Análisis de soportes para una única carga de Mo

Para analizar el efecto del soporte en las propiedades determinadas por las caracterizaciones y la reactividad hacia los principales productos de reacción (FA, DMM y MF), se escogieron los catalizadores con carga de 2 átomos de molibdeno por nm^2 (2Mo). Esta elección se basa en el estudio realizado por Fuentes et al. [27], donde establecen que los catalizadores con carga de molibdeno inferior a la carga de monocapa reportada por Wachs [13], resultan ser más interesantes, desde el punto de vista cinético, pues ante cargas muy menores de MoO_3 los catalizadores resultan menos activos mientras que las cargas mayores de molibdeno favorecen la desorción del FA, dificultando la evaluación del efecto de la composición de cada soporte en la formación de los demás productos de reacción.

4.2.1. Caracterización de catalizadores

- Adsorción de metanol

La Tabla 4.5 presenta la cuantificación de los moles de titania superficial para cada catalizador y el porcentaje de titania que permanece expuesta en cada caso. Se observa que la cantidad de TiO_2 superficial disminuye en comparación con lo obtenido para los soportes, lo cual es consistente con la impregnación de la carga de molibdeno depositada sobre la superficie.

En el caso del catalizador soportado sobre el 99TiSi no se presenta disminución significativa en el porcentaje de titania superficial. Esto se debe a que la carga de molibdeno es inferior al 1% molar, por lo que dicha cantidad no es suficiente para lograr cubrir de forma considerable la superficie del soporte.

Para alcanzar la carga de 2 átomos de molibdeno por nm^2 , los soportes 50TiSi y 75TiSi contienen aproximadamente un 7% molar de MoO_3 (Detalle en Anexo 7.1), lo cual es coherente con sus áreas superficiales similares (Detalle en Sección 4.1.2). Sin embargo, la adsorción de metanol revela diferencias notables entre ambos catalizadores: En el 2Mo/50TiSi, la titania superficial apenas disminuye, mientras que en el 2Mo/75TiSi, sólo el 43% de la titania original se mantiene superficial.

De forma similar, el catalizador soportado sobre 90TiSi muestra una disminución de la titania que se mantiene superficial hasta un 47%. Este comportamiento es comparable al observado para el catalizador soportado sobre el 75TiSi, ya que, aunque la cantidad necesaria para alcanzar la misma carga de molibdeno es diferente (7% en 75TiSi y 3% en 90TiSi), ambos mantienen un porcentaje similar de titania superficial en relación con el soporte original.

El comportamiento experimentado por los catalizadores soportados sobre 50TiSi, 75TiSi y 90TiSi permite formular la hipótesis de que la titania juega un rol clave en la distribución del molibdeno sobre la superficie del soporte. En particular, la disminución significativa de la titania superficial en los catalizadores soportados sobre 75TiSi y 90TiSi, a pesar de sus diferentes porcentajes molares de MoO_3 , sugiere que estos catalizadores presentan una mejor distribución de las estructuras de molibdeno sobre la superficie. En contraparte, la nula disminución de la titania superficial para el caso del catalizador soportado sobre 50TiSi podría indicar que el MoO_3 tiende a formar estructuras aisladas de mayor tamaño.

En este contexto, Israel Wachs [13] señala que la formación de monocapa de MoO_3 sobre la superficie ocurre a distintas cargas de átomos de molibdeno por nm^2 dependiendo del soporte. Para molibdeno soportado sobre TiO_2 , la monocapa se forma a una carga de 4.6 átomos de Mo por nm^2 , mientras que para MoO_3 soportado sobre SiO_2 la monocapa se alcanza a una carga mucho menor, alrededor de 0.3 átomos de Mo por nm^2 . Esto refuerza la hipótesis de que la titania mejora la distribución del MoO_3 sobre la superficie, ya que requiere una mayor carga de molibdeno por nm^2 para sobrepasar la monocapa y favorecer la formación de estructuras de mayor tamaño, en comparación con la sílice.

Tabla 4.5 Cuantificación y porcentaje de TiO_2 que se mantiene superficial para cada catalizador.

Catalizador	MeOH adsorbido ($\mu mol_{MeOH}/g_{cat}$)	TiO_2 superficial ($\mu mol_{Ti}/g_{cat}$)	Porcentaje de TiO_2 que se mantiene superficial * (%)
2Mo/50TiSi	233.7	197.7	96.4%
2Mo/75TiSi	149.8	126.8	43.3%
2Mo/90TiSi	90.8	76.9	47.5%
2Mo/99TiSi	104.0	88.0	100%

*Se considera el 100% de TiO_2 superficial a los moles superficiales de titania de cada soporte presentados en la Tabla 4.4

- **Difracción de rayos X**

La Figura 4.4 presenta los difractogramas de los catalizadores con carga de 2Mo para los cuatro soportes estudiados. Se observa que los catalizadores soportados en 75TiSi, 90TiSi y 99TiSi no presentan los peaks característicos del MoO_3 , lo que implica que el molibdeno se encuentra en estado amorfo, altamente disperso o en pequeños cristales. Por otro lado, en el catalizador con soporte 50TiSi se logran diferenciar los peaks correspondientes al MoO_3 , lo que indica que este catalizador presenta cristales de molibdeno.

La aparición de cristales de MoO_3 únicamente en el catalizador soportado sobre 50TiSi confirma lo planteado anteriormente en la adsorción de metanol, donde se postulaba que, en este soporte, el molibdeno tiende a formar estructuras de mayor tamaño. Este comportamiento podría indicar que el MoO_3 se deposita sobre la sílice y no sobre la titania, ya que, según lo reportado por Wachs [13], la formación de cristales de MoO_3 sobre la titania ocurre para cargas superiores a 4.6 átomos de Mo por nm^2 . Lo anterior explicaría por qué la titania superficial en este soporte experimenta una leve disminución durante la adsorción de metanol y, al mismo tiempo, por qué es posible detectar cristales de MoO_3 mediante XRD.

Por otro lado, el hecho de que los catalizadores soportados sobre 75TiSi y 90TiSi no presenten cristales MoO_3 (detectables por XRD), respalda lo mencionado en la adsorción de metanol, donde se planteaba que, en estos soportes, el molibdeno se encontraba mejor distribuido sobre la superficie, formando estructuras de menor tamaño. Adicionalmente, la significativa disminución de la titania superficial, junto con la ausencia de cristales detectables, sugiere que estas estructuras de molibdeno se posicionan sobre la titania, lo cual es consistente con el hecho de que la carga empleada es inferior a la necesaria para sobrepasar la monocapa descrita por Wachs [13].

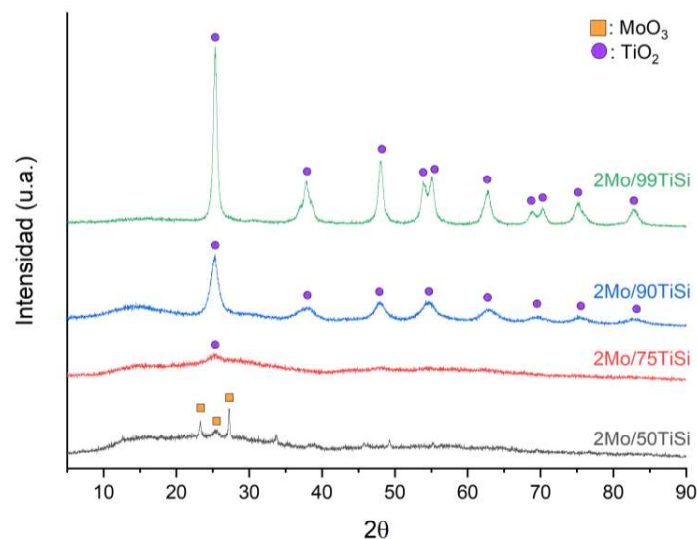


Figura 4.4 Difractograma de catalizadores con carga de 2 átomos de molibdeno por nm^2 .

Para analizar el efecto del soporte en el tamaño de partícula de MoO_3 , en la Tabla 4.6 se presentan los tamaños de cristal, calculados utilizando la ecuación de Scherrer (Ec. 3.3), a partir de los difractogramas presentados en el Anexo 7.9. Se calcula para los catalizadores con carga de 8 átomos de molibdeno por nm^2 (8Mo), pues a esta condición de carga se observan cristales de molibdeno en todos los soportes. Los resultados indican que, cuando la carga es lo suficientemente alta para la formación de cristales, la composición del soporte no parece tener un efecto significativo en el tamaño de cristal de MoO_3 . A pesar de las diferencias entre el 2Mo/50TiSi y 2Mo/75TiSi, los tamaños de cristal en sus respectivas versiones 8Mo son similares, lo que sugiere que este parámetro está determinado principalmente por el porcentaje molar de molibdeno de cada catalizador

Tabla 4.6 Tamaño de partícula para catalizadores con carga de 8 átomos de molibdeno por nm^2 .

Catalizador	8Mo/50TiSi	8Mo/75TiSi	8Mo/90TiSi	8Mo/99TiSi
Tamaño de cristal (nm)	54.6	50.8	39.2	27.5

- **Reducción a temperatura programada con H_2**

En la Figura 4.5, se presentan los perfiles TPR – H_2 de los catalizadores con carga de 2Mo normalizado por molibdeno, para un rango de temperaturas entre los 250 – 700°C. Para facilitar la visualización de la reducción, se les agregó una línea base punteada en la zona más estable previa al peak de reducción.

Los catalizadores soportados sobre 50TiSi, 75TiSi y 90TiSi presentan un peak de reducción bien definido entre los 350°C y 550°C aproximadamente, el cual se desplaza hacia temperaturas más bajas a medida que aumenta el porcentaje de titanía en el soporte. Este comportamiento indica que la reducibilidad del molibdeno mejora al incrementar la proporción de titanía en el soporte. Esto concuerda con el análisis XRD, que indicó que el molibdeno se encuentra preferentemente sobre la titanía del soporte. Así, el mayor contenido de titanía favorece la reducibilidad del molibdeno, ya que el MoO_3 bulk presenta su primera reducción a 500°C, como fue observado por Casagrande [35].

Tal como se mencionó anteriormente, en el catalizador soportado sobre 50TiSi, el molibdeno se deposita principalmente sobre la sílice del soporte, lo cual fue evidenciado en los análisis de adsorción de metanol y XRD. Esta observación es consistente con el perfil TPR – H₂, ya que en catalizadores de molibdeno soportados sobre SiO₂, el peak de reducción comienza alrededor de los 500°C, según lo reportado por Ruszel et al. [36]

Finalmente, el perfil TPR – H₂ del catalizador soportado sobre 99TiSi, no proporciona información relevante, ya que su contenido molar de molibdeno menor al 1%, lo que impide la observación de un peak de reducción claro. Además, al estar la señal normalizada por el contenido de molibdeno, el ruido en la curva se amplifica considerablemente, dificultando cualquier interpretación fiable.

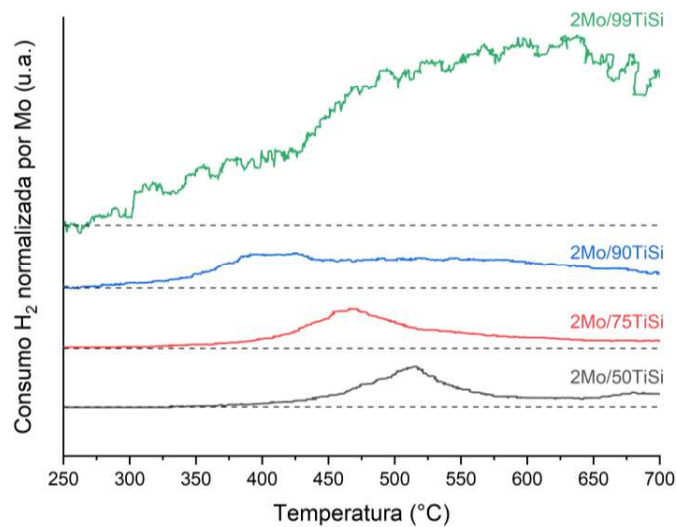


Figura 4.5 TPR-H₂ normalizado por carga de molibdeno de catalizadores con 2 átomos de molibdeno por nm².

Para determinar el grado de reducción del MoO₃ en estos catalizadores, se calculó el consumo de H₂, cuyos valores se presentan en la Tabla 4.7. Dado que los consumos están expresados como mol H₂/mol Mo, el valor obtenido proporciona directamente información sobre el estado de reducción alcanzado por el molibdeno. Con base en estos resultados, se observa que los catalizadores 2Mo/50TiSi y 2Mo/75TiSi no alcanzan la reducción completa a molibdeno metálico, ya que sus consumos son cercanos al valor estequiométrico correspondiente a la reducción de MoO₃ a MoO₂. Por otro lado, el catalizador 2Mo/90TiSi presenta un consumo de H₂ cercano a 3 mol H₂/mol Mo, lo que indica que, en este caso, todo el molibdeno se reduce hasta su estado metálico.

En la literatura se ha reportado que, en catalizadores de MoO₃ soportados sobre SiO₂, la reducción suele ser parcial cuando se trabaja con bajas cargas de molibdeno. Este comportamiento se atribuye al efecto del tamaño de partículas, que dificulta la reducción completa de MoO₃ a Mo metálico, limitando el proceso a la reducción parcial ($MoO_3 + H_2 \rightarrow MoO_2 + H_2O$) [28]. En este contexto, es razonable que el catalizador 2Mo/50TiSi sea el que presenta la menor reducción del MoO₃, puesto que gran parte del molibdeno se deposita sobre la sílice como se ha mencionado anteriormente en las demás caracterizaciones.

El comportamiento observado en el catalizador 2Mo/75TiSi, que muestra un consumo de H₂ intermedio, sugiere que, aunque una fracción significativa del molibdeno se deposita sobre la titania superficial, parte de este se posiciona sobre la sílice, lo que reduce parcialmente su capacidad de reducción a menores temperaturas. A diferencia del 2Mo/90TiSi, quien experimenta la reducción completa del molibdeno, lo que indica que, en este caso, el MoO₃ podría estar totalmente depositado sobre titania, la cual tiene un efecto positivo en la reducibilidad del óxido.

Finalmente, de las caracterizaciones realizadas a estos catalizadores, se concluye que la titania tiene un efecto positivo en la dispersión y reducibilidad del molibdeno, ya que favorece la formación de estructuras de menor tamaño sobre la superficie. Por lo tanto, para la carga de 2 átomos de Mo por nm², se identifican tres tipos de catalizadores:

1. Aquel donde el molibdeno se deposita mayoritariamente sobre la sílice, formando estructuras cristalinas de mayor tamaño y manteniendo un alto porcentaje de titania superficial disponible (2Mo/50TiSi).
2. Aquel donde el MoO₃ se deposita preferentemente sobre la titania, restando una fracción que se mantiene sobre la sílice, formando estructuras de menor tamaño y provocando una disminución considerable de la titania superficial disponible, pero viendo su capacidad de reducción disminuida (2Mo/75TiSi).
3. Aquel donde el MoO₃ se deposita totalmente sobre la titania, formando estructuras de menor tamaño y provocando una disminución considerable de la titania superficial disponible y una mejora en la reducibilidad del catalizador (2Mo/90TiSi).

Tabla 4.7 Consumo de H₂ experimental para reducción de MoO₃ de catalizadores con carga de 2 átomos de molibdeno por nm².

Catalizador	2Mo/50TiSi	2Mo/75TiSi	2Mo/90TiSi	2Mo/99TiSi
Consumo de H ₂ experimental (mol H ₂ /mol Mo)	1.2	1.6	2.9	-

4.2.2. Resultados cinéticos

En la Figura 4.6 se presentan las conversiones de metanol de todos los catalizadores con carga de 2 átomos de molibdeno por nm². Se observa que el catalizador con menor actividad es el soportado sobre 99TiSi, debido a que su contenido molar de molibdeno es inferior al 1%. Considerando que los sitios activos responsables de la deshidrogenación del metanol (vía ODH) se encuentran en el MoO₃, la baja cantidad de molibdeno presente en este catalizador limita severamente el número de sitios activos, reduciendo así su capacidad para iniciar la reacción de oxidación parcial.

En el caso del 2Mo/50TiSi, se observa una mayor actividad en comparación con el 99TiSi, aunque inferior a la de los catalizadores soportados sobre 75TiSi y 90TiSi. Este comportamiento puede explicarse por los resultados de las caracterizaciones, que sugieren que el molibdeno se deposita principalmente sobre la sílice, lo que reduce su capacidad de reducción en comparación al 2Mo/75TiSi y 2Mo/90TiSi. Dado que el paso cinéticamente relevante (RDS) corresponde a una reacción redox (vía ODH), la menor reducibilidad del 2Mo/50TiSi hace que su actividad catalítica sea menor.

Por otro lado, los catalizadores soportados sobre 75TiSi y 90TiSi muestran la mayor actividad dentro del rango de temperaturas de reacción. Esto concuerda con lo observado en las caracterizaciones, ya que, en ambos casos, el molibdeno se deposita preferentemente sobre la titania, favoreciendo su distribución del molibdeno en estructuras de menor tamaño sobre la superficie del soporte, lo que mejora su reducibilidad, la que es un indicador de actividad. En particular, la mayor actividad observada para el catalizador 2Mo/90TiSi es consistente con los resultados de TPR – H₂, donde se evidenció que este catalizador alcanza la reducción completa a molibdeno metálico. Esta facilidad de reducción implica que el catalizador 2Mo/90TiSi tiene una mayor capacidad para suministrar oxígeno durante la reacción, favoreciendo el desarrollo de la vía ODH y el inicio de la oxidación parcial del metanol.

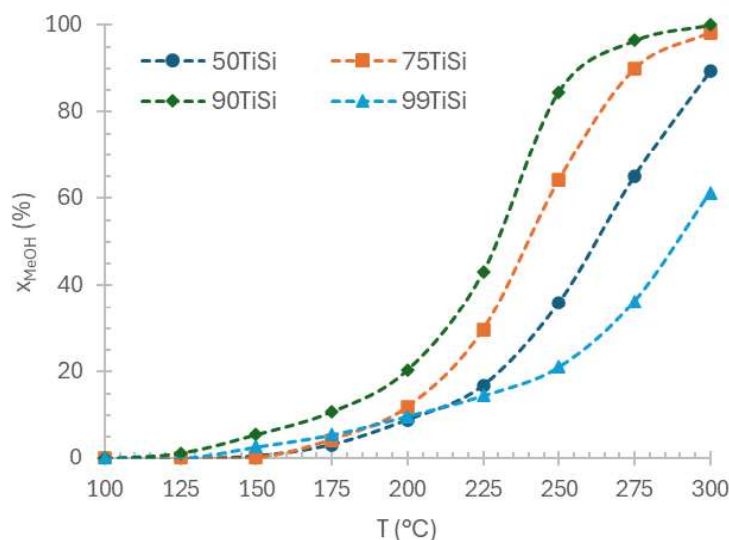


Figura 4.6 Conversión de metanol de catalizadores con carga de 2 átomos de Mo por nm². Condición: 0.12 gramos de catalizador y un flujo de 38ml/min con concentración de 4% de metanol y 9% oxígeno.

Como se describe en el Anexo 7.7, desde las lecturas del cromatógrafo, no es posible diferenciar entre los productos DMM y MF, pues ambos poseen tiempos de retención similares. Por esta razón, para los análisis se consideran de una única forma, DMM–MF.

Considerando lo anterior, en la Figura 4.7 se presenta la actividad de los catalizadores 2Mo/75TiSi y 2Mo/90TiSi a modo de ejemplificación, con el objetivo de demostrar que, para cada condición de temperatura de reacción, el sistema alcanza el estado estacionario, pues las lecturas son estables. Adicionalmente, comparando las condiciones a 250°C inicial e intermedia se denota que los catalizadores no se desactivan ante más de 20 horas de reacción ininterrumpida.

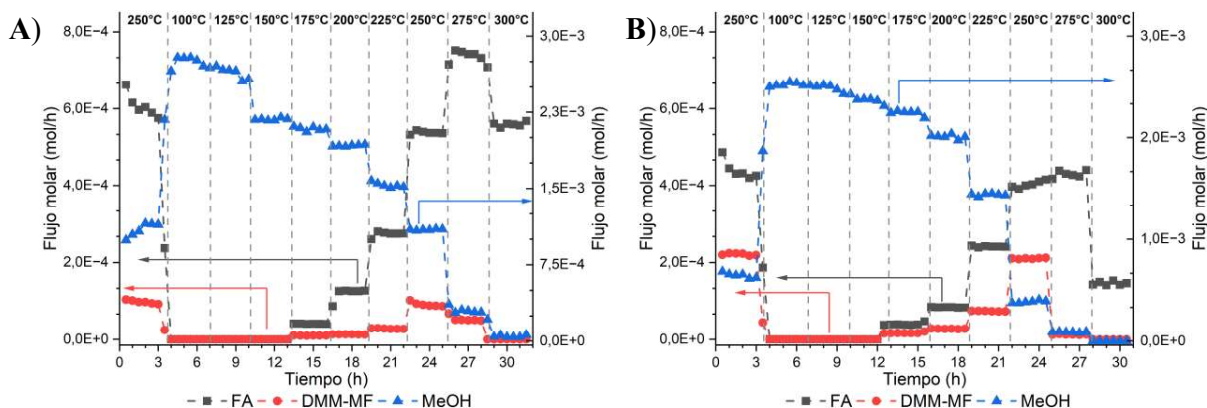


Figura 4.7 Actividad catalítica de los catalizadores: A) 2Mo/75TiSi y B) 2Mo/90TiSi. Condición: 0.12 gramos de catalizador y un flujo de 38ml/min con concentración de 4% de metanol y 9% oxígeno.

En la Figura 4.8 se muestran las selectividades hacia FA y DMM–MF. En el caso del formaldehído, los catalizadores 2Mo/50TiSi y 2Mo/75TiSi presentan una alta selectividad hacia ese producto alcanzando un máximo de 83% a 225°C, valor idéntico para ambos catalizadores. Por el contrario, el catalizador 2Mo/90TiSi muestra la menor selectividad hacia formaldehído a lo largo de todo el rango de temperaturas de reacción.

En cuanto a la selectividad hacia DMM–MF, el catalizador 2Mo/90TiSi es el que alcanza los valores más altos para estos productos, mostrando una mayor selectividad desde los 175°C, temperatura a la cual comienza la reacción para todos los catalizadores, excepto el 2Mo/99TiSi, que hasta los 250°C no presenta DMM–MF. El valor máximo de selectividad hacia estos productos es de 46%, alcanzado a 175°C.

Finalmente, todos los catalizadores muestran una disminución de la selectividad a partir de 275°C, lo que se atribuye a la formación de productos de combustión (CO y CO₂). Esta disminución es especialmente marcada en el catalizador 2Mo/90TiSi, cuya selectividad a DMM–MF cae de manera más pronunciada a esta temperatura. Dicha disminución se explica porque, a partir de 275°C, comienza a predominar la formación de productos de combustión, los cuales pueden generarse a partir de un intermediario común, como lo plantean Liu et al. [3], quienes proponen el mecanismo de reacción presentado en la Figura 4.9, donde el formiato en superficie puede dar origen a MF como hacia CO y CO₂.

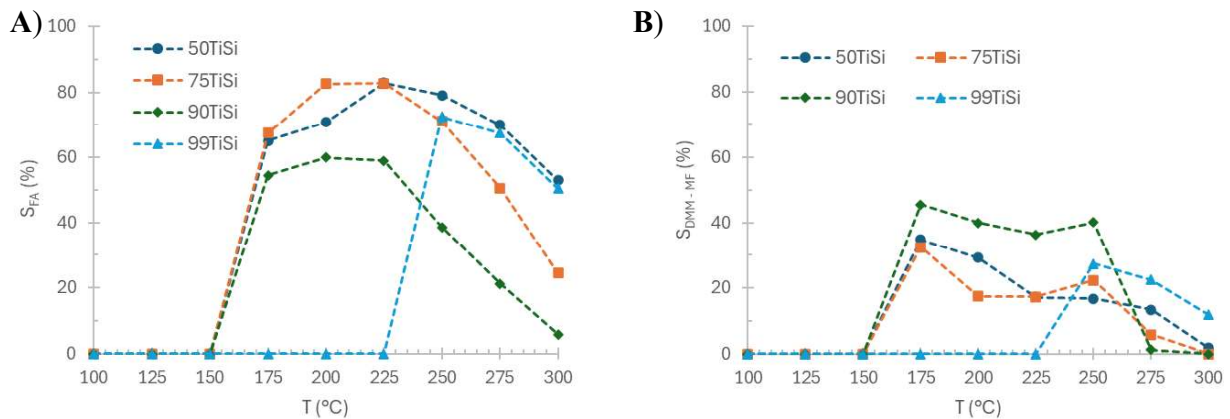


Figura 4.8 A) Selectividad de FA y B) Selectividad de DMM–MF para catalizadores con carga 2 átomos de Mo por nm^2 . Condición: 0.12 gramos de catalizador y un flujo de 38ml/min con concentración de 4% de metanol y 9% oxígeno.

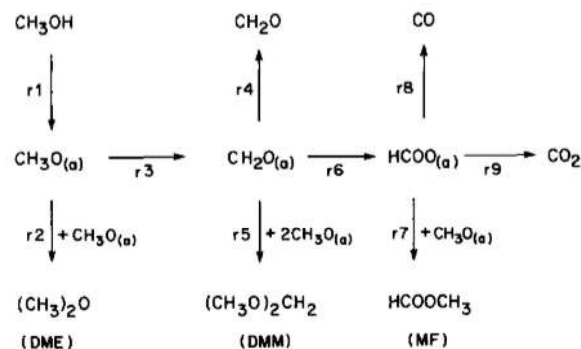


Figura 4.9 Mecanismo de reacción propuesto por Liu et al. [3].

En la Figura 4.10, se observa que los catalizadores con mayor rendimiento a FA son el 2Mo/50TiSi y el 2Mo/75TiSi, alcanzando valores máximos cercano al 28% a 300°C y 275°C, respectivamente. Por el contrario, el catalizador 2Mo/90TiSi muestra el menor rendimiento a FA, pero es el que presenta el mayor rendimiento a DMM–MF, alcanzando aproximadamente un 16% a 250°C.

La disminución en el rendimiento a FA y el incremento en el rendimiento a DMM–MF observado en el catalizador 2Mo/90TiSi, puede explicarse considerando que el FA es un intermediario directo en la formación de estos productos. En ese sentido, un bajo rendimiento a FA sugiere que este producto no se desorbe fácilmente de la superficie del catalizador, permitiendo que la reacción continúe hacia la formación de DMM y MF.

Kaichev et al. [37] establecen que, en catalizadores de V_2O_5 soportados sobre titania anatasa, la oxidación de especies metoxilo conduce a la formación de FA adsorbido, que puede desorberse como producto de reacción o transformarse en dioximetileno superficial. Este intermediario, al reaccionar con los metoxilos o con metanol da origen a DMM, a baja temperatura de reacción. A temperaturas más elevadas, el dioximetileno se convierte en formiato, el cual puede reaccionar con metanol para formar MF. El mecanismo de reacción propuesto por estos autores se presenta en la Figura 4.11.

De esta forma, un mayor rendimiento a FA implica que la mayor parte del formaldehído formado se desorbe de la superficie, limitando la continuación de la reacción a DMM o MF. Por el contrario, el hecho de que el catalizador 2Mo/90TiSi muestre el menor rendimiento a FA, pero el mayor rendimiento a DMM–MF sugiere que el formaldehído en superficie tiende a permanecer adsorbido favoreciendo su conversión a dioximetileno y/o formiato, precursores directos de DMM y MF, respectivamente.

La tendencia del formaldehído a permanecer adsorbido o desorberse podría estar relacionada con la naturaleza de los sitios interfaciales entre el molibdeno y el soporte. Los catalizadores que presentan el mayor rendimiento a FA son aquellos en los que, según las caracterizaciones, el molibdeno se deposita parcialmente sobre sílice en el caso del 2Mo/75TiSi, o totalmente sobre sílice en el caso del 2Mo/50TiSi. En contraste, el catalizador 2Mo/90TiSi, que presenta el menor rendimiento a FA y el mayor rendimiento a DMM–MF, es aquel donde el molibdeno se encuentra totalmente depositado sobre la titania. Este comportamiento sugiere que los sitios interfaciales formados entre molibdeno y titania son más efectivos para promover la transformación de formaldehído a DMM–MF, en comparación con los sitios formados entre molibdeno y sílice.

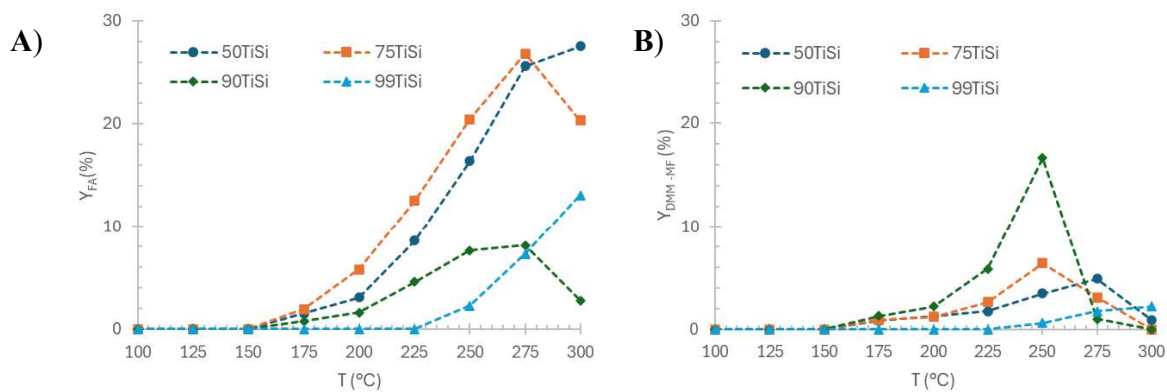


Figura 4.10 Rendimientos de: A) FA y B) DMM–MF para catalizadores con carga de 2 átomos de Mo por nm². Condición: 0.12 gramos de catalizador y un flujo de 38ml/min con concentración de 4% de metanol y 9% oxígeno.

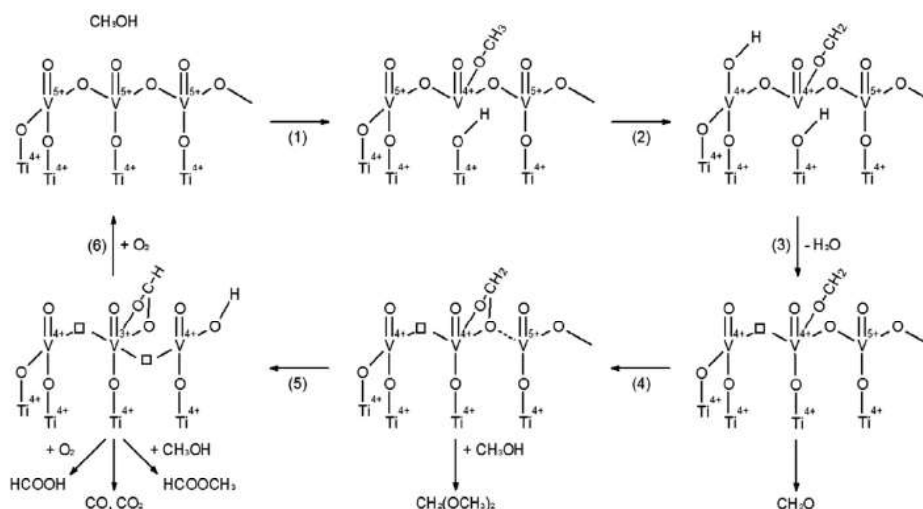


Figura 4.11 Esquema de reacción propuesto por Kaichev et al. [37].

Para realizar un análisis específico del efecto del soporte en la actividad catalítica, la Figura 4.12 muestra la razón entre las presiones parciales de DMM–MF y FA, en función del porcentaje de titania presente en cada soporte, para distintas temperaturas de reacción. Cabe destacar que el catalizador 2Mo/99TiSi no fue considerado en este análisis debido a su baja actividad, producto de su bajo contenido molar de molibdeno (<1%).

En el caso del catalizador 2Mo/90TiSi, se observa que presenta la mayor razón de DMM–MF/FA en todas las temperaturas presentadas. Este comportamiento es consistente con los resultados de rendimiento, donde se demostró que este catalizador, tiene la menor producción de FA y, al mismo tiempo, la mayor producción de DMM–MF, lo que lo posiciona como el catalizador más adecuado para la síntesis de DMM–MF.

Por el contrario, el catalizador 2Mo/50TiSi muestra una disminución progresiva en la razón entre los productos a medida que aumenta la temperatura, desde su valor máximo a 175°C. Esto se debe a que, a dicha temperatura, la producción de FA aún es relativamente baja, mientras que, a temperaturas más altas, su producción aumenta de manera pronunciada, desplazando la formación de DMM–MF. Por lo tanto, para este catalizador, el formaldehído es el producto predominante.

El catalizador 2Mo/75TiSi muestra un comportamiento intermedio. Si bien en ciertas temperaturas presenta una razón entre DMM–MF/FA inferior, destaca por un aumento de dicha razón a 250°C, superando al 2Mo/50TiSi. Esto ocurre porque, a esta temperatura, la producción de DMM–MF alcanza su máximo en el catalizador 2Mo/75TiSi. Este comportamiento intermedio es coherente con lo observado en las caracterizaciones, donde se determinó que, si bien el molibdeno se deposita preferentemente sobre la titania, una fracción de este se encuentra sobre la sílice, lo que genera propiedades intermedias entre los otros dos catalizadores.

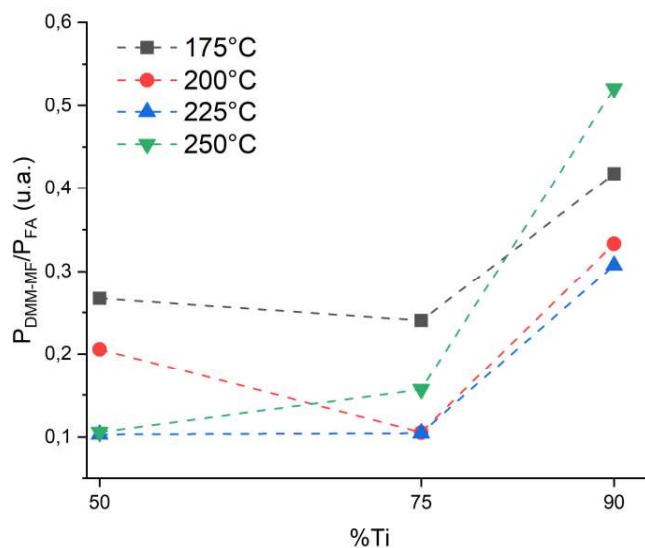


Figura 4.12 Razón entre producción de DMM-MF y FA por contenido de titania del soporte para catalizadores con carga de 2 átomos de molibdeno por nm².

En la Figura 4.13 se presentan gráficos STY (Space Time Yield) para los productos de reacción, normalizados por gramos de molibdeno, únicamente para los catalizadores 2Mo/50TiSi y 2Mo/75TiSi, dado que ambos poseen un contenido molar similar (~7% molar). Para el caso del DMM–MF se utilizan las propiedades físicas del MF dado que es preferible infravalorar los resultados obtenidos. Analizando el caso del formaldehído, no se observan diferencias significativas en su producción entre ambos catalizadores a lo largo de las temperaturas estudiadas. Esto sugiere que la naturaleza de los sitios interfaciales entre el molibdeno y el soporte no tiene un impacto relevante en la síntesis de este producto.

En cuanto a la producción de DMM–MF, se observa que, a bajas temperaturas, el comportamiento de ambos catalizadores es similar. Según Kaichev et al. [37], a bajas temperaturas, el producto predominante es el DMM, lo que indica que la síntesis de este compuesto no dependería en gran medida de la naturaleza del sitio interfacial. Sin embargo, a mayores temperaturas, el catalizador 2Mo/75TiSi muestra una mayor producción de DMM–MF en comparación con el 2Mo/50TiSi. De acuerdo con el mismo autor [37], a temperaturas más elevadas, el producto predominante es el MF. Este comportamiento sugiere que la naturaleza de los sitios interfaciales sí tendría un impacto en la formación del MF, ya que la principal diferencia entre ambos catalizadores es la presencia de sitios interfaciales molibdeno – titania, los cuales no están presentes en el catalizador 2Mo/50TiSi.

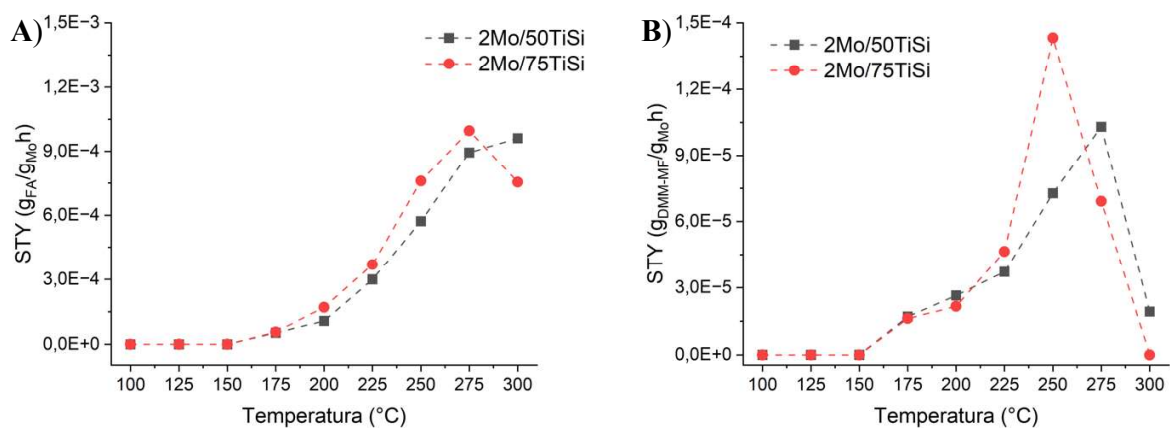


Figura 4.13 Gráficos tipo STY normalizados por contenido de molibdeno para: A) FA y B) DMM-MF.

Debido a la imposibilidad de diferenciar entre DMM y MF en el cromatógrafo de gases, se llevaron a cabo experimentos de barrido de temperatura utilizando un espectrómetro de masas, con el objetivo de identificar ambos productos y analizar sus tendencias de formación bajo distintas condiciones de temperatura de reacción. Estos experimentos se realizaron exclusivamente para los catalizadores 2Mo/75TiSi y 2Mo/90TiSi, ya que son los que presentan mayores similitudes estructurales y, al mismo tiempo, exhiben la mayor actividad entre los catalizadores con carga de 2 átomos de Mo por nm².

La Figura 4.14 muestra los resultados obtenidos en estos barridos de temperatura, donde se aprecia la evolución de las tendencias de producción de DMM y MF para ambos catalizadores. En general, se observa que el comportamiento de cada producto es similar en ambos.

La formación de DMM comienza desde 150°C incrementando su producción conforme aumenta la temperatura de reacción. Sin embargo, esta tendencia se mantiene únicamente hasta condiciones intermedias, es decir, entre 200°C y 225°C, a partir de la cual su producción comienza a disminuir hasta desaparecer por completo. En cuanto al MF, su formación inicia a partir de 200°C, lo que indica que, en este rango de temperatura, ambos productos (DMM y MF) pueden coexistir. La producción de MF aumenta con la temperatura de reacción, alcanzando un máximo alrededor de los 250°C, seguido de una disminución progresiva. Este comportamiento es consistente con lo reportado por Kaichev et al. [37].

Para el catalizador 2Mo/90TiSi, se confirma que el máximo rendimiento a 250°C previamente reportado para DMM–MF corresponde exclusivamente a MF. Dado que, a esa temperatura, la selectividad hacia DMM–MF es mayor que la correspondiente al FA, se concluye que el producto principal de este catalizador a 250°C es el formiato de metilo (MF). Adicionalmente, el catalizador 2Mo/75TiSi muestra un máximo de producción de MF a una temperatura intermedia entre los 250°C y los 275°C. De igual manera, el catalizador 2Mo/90TiSi posee un máximo de DMM entre el rango de 175°C a 200°C.

Al comparar la producción de DMM entre ambos catalizadores, se denota que no existen diferencias significativas, lo cual refuerza la idea de que la formación de DMM no depende significativamente de los sitios interfaciales entre el molibdeno y el soporte. En cambio, la producción de MF muestra una alta dependencia de la composición del soporte, ya que el catalizador 2Mo/90TiSi, en el que todo el molibdeno se encuentra depositado sobre la titania, presenta una producción de MF considerablemente superior a la del catalizador 2Mo/75TiSi, en el que una fracción del molibdeno está soportada sobre sílice.

En conclusión, considerando las caracterizaciones realizadas y los resultados de los experimentos cinéticos, se puede afirmar que la titania tiene un efecto favorable en la distribución del molibdeno sobre la superficie del soporte, en la reducibilidad del catalizador y en la producción de MF, ya que a mayor contenido de titania en el soporte, mayor es la producción de MF a altas temperaturas.

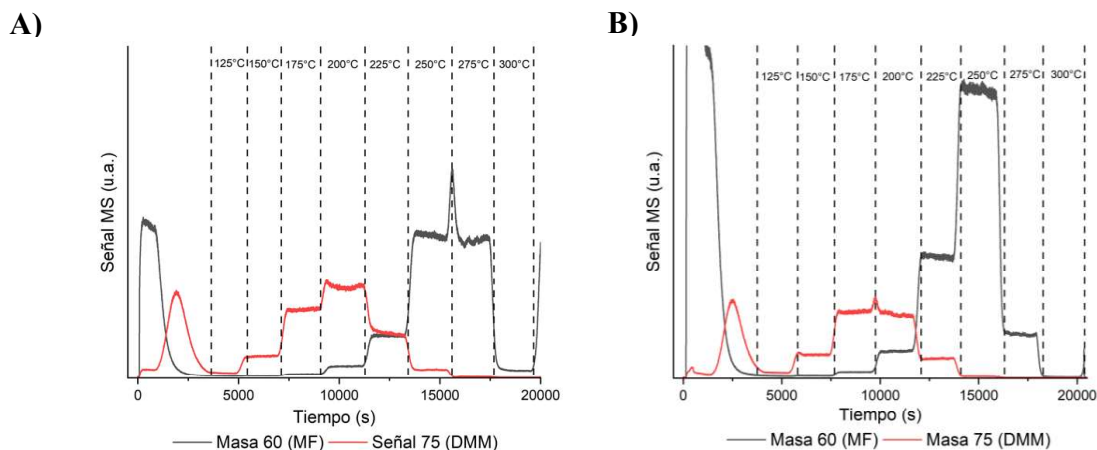


Figura 4.14 Diagrama de espectrómetro de masa para la producción de DMM y MF en catalizadores: A) 2Mo/75TiSi y B) 2Mo/90TiSi. Condición: 0.12 gramos de catalizador y un flujo de 38ml/min con concentración de 4% de metanol y 9% oxígeno, con estándar interno de Argón.

4.3. Análisis de soportes para diferentes cargas de Mo

4.3.1. Caracterización de catalizadores

A partir de los resultados obtenidos previamente, se seleccionaron los soportes 75TiSi y 90TiSi a modo de ejemplificación, para analizar el efecto de las diferentes cargas de molibdeno, ya que, según el análisis realizado para una única carga de molibdeno (Sección 4.2), en ambos casos, los catalizadores presentan un comportamiento estructural similar

- **Adsorción de metanol**

En la Figura 4.15, se presentan los resultados de la adsorción de metanol para las tres cargas de molibdeno, únicamente para el soporte 75TiSi, ya que, por limitaciones de tiempo y disponibilidad de muestra, no fue posible realizar este análisis para los catalizadores soportados sobre 90TiSi. Los resultados muestran que, que a medida que aumenta la carga de molibdeno, el tiempo de aparición del metanol en el espectrómetro de masas (MS) disminuye, lo que indica que, al incrementar la carga de molibdeno, la superficie del catalizador adsorbe una menor cantidad de MeOH.

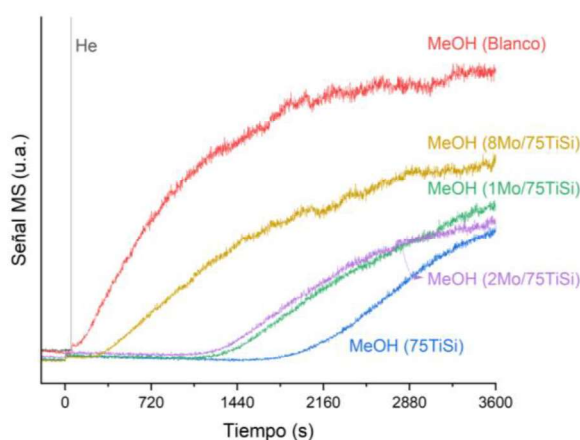


Figura 4.15 Adsorciones de MeOH en soporte 75TiSi para todas las cargas de molibdeno. Condición: 0.12 gramos de catalizador y un flujo de 60ml/min con una concentración de 0.1% de metanol.

La Tabla 4.8 muestra cuantitativamente cómo la cantidad de titania superficial disminuye a medida que aumenta la carga de molibdeno. En el caso del catalizador 1Mo/75TiSi, se observa una leve disminución de la titania superficial, esto sucede dado que su contenido molar de molibdeno es del 3%, la cual es insuficiente para cubrir de manera significativa la titania del soporte. Por su parte, el 2Mo/75TiSi muestra una disminución considerable de la titania superficial. Tal como se analizó previamente (Sección 4.2.1), esta disminución se debe a que el molibdeno se deposita preferentemente sobre la titania, formando estructuras de menor tamaño, distribuidas en gran parte de la superficie del soporte.

Finalmente, el catalizador 8Mo/75TiSi presenta un porcentaje de titania superficial considerablemente menor, este comportamiento sería consistente con su contenido molar de molibdeno, que supera el 20%, favoreciendo la formación de una mayor cantidad de agregados cristalinos en la superficie del soporte.

Tabla 4.8 Cuantificación y porcentaje de TiO₂ que se mantiene superficial para cada catalizador.

Catalizador	MeOH adsorbido ($\mu\text{mol}_{\text{MeOH}}/\text{g}_{\text{cat}}$)	TiO ₂ superficial ($\mu\text{mol}_{\text{Ti}}/\text{g}_{\text{cat}}$)	Porcentaje de TiO ₂ que se mantiene superficial (%)
75TiSi	345.90	292.69	100
1Mo/75TiSi	295.54	250.07	85.4%
2Mo/75TiSi	149.81	126.76	43.3%
8Mo/75TiSi	98.23	83.12	28.4%

- **Difracción de rayos X**

En la Figura 4.16 se presentan los difractogramas de los catalizadores soportados sobre 75TiSi y 90TiSi para cada una de las cargas de molibdeno consideradas en esta investigación. Se observa que, únicamente los catalizadores con carga de 8Mo exhiben peaks asociados a la fase cristalina de molibdeno, lo que confirma el comportamiento observado previamente para el catalizador 8Mo/75TiSi en la adsorción de metanol. Por otro lado, como se muestra en el Anexo 7.9, este comportamiento es consistente para los catalizadores soportados sobre 50TiSi y 99TiSi, en los cuales, se forman cristales a medida que la carga de MoO₃ aumenta.

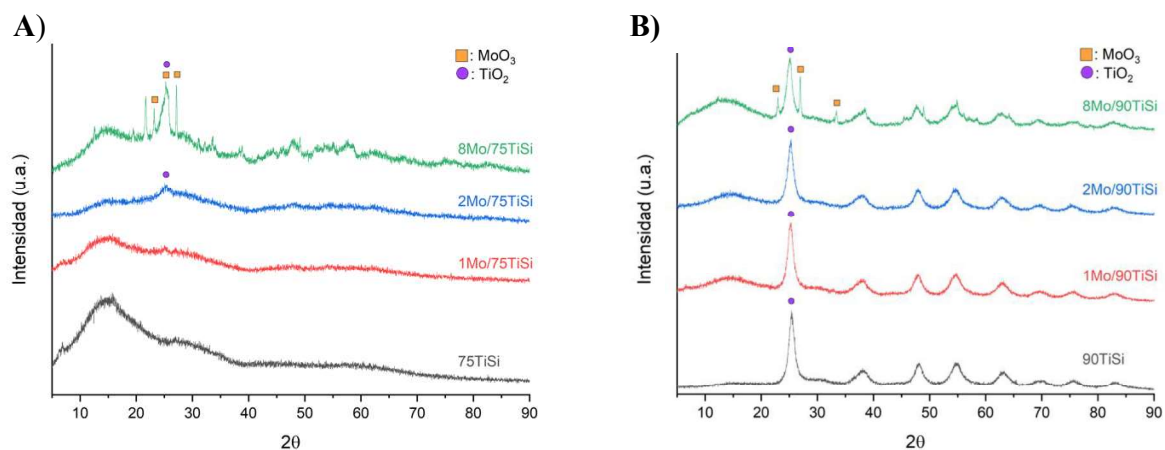


Figura 4.16 Difractograma de catalizadores para soportes: A) 75TiSi y B) 90TiSi.

- Reducción a temperatura programada con H₂

En la Figura 4.17, se presentan los perfiles TPR – H₂ de las tres cargas de molibdeno soportados sobre 75TiSi y 90TiSi, de ellas se desprende que, para las cargas de molibdeno de la presente investigación, la reducibilidad de los catalizadores no varía de forma significativa, pues los peaks de reducción no presentan un desplazamiento significativo hacia otras temperaturas. Lo anterior concuerda con lo publicado por Fuentes et al. [27] que, para catalizadores de molibdeno soportados sobre titania P-25, se observa un cambio significativo en los perfiles TPR – H₂ a partir de cargas mayores a 8 átomos de molibdeno por nm². Por otro lado, los consumos de H₂ de cada catalizador se presentan en la Tabla 7.11 del Anexo 7.11, donde se denota que, los catalizadores con mayor consumo de H₂ son aquellos que presentan una menor carga de molibdeno, lo cual indica que a mayores cargas de MoO₃, la reducibilidad empeora.

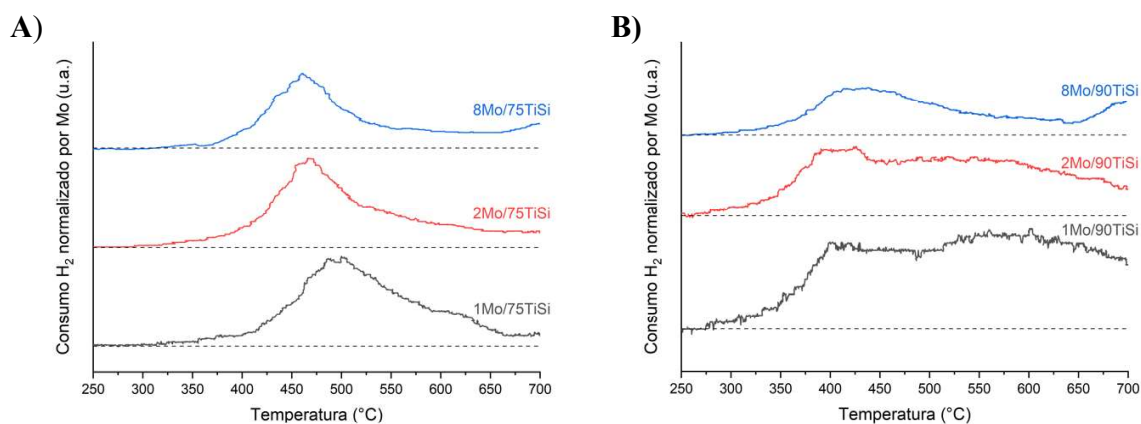


Figura 4.17 TPR-H₂ normalizado por carga de molibdeno de catalizadores soportados sobre: A) 75TiSi y B) 90TiSi.

4.3.2. Resultados cinéticos

En la Figura 4.18 se presentan las conversiones de metanol para los catalizadores con las tres cargas de molibdeno soportados sobre 75TiSi y 90TiSi, donde se observa que, para ambos soportes, la actividad aumenta a medida que la carga de molibdeno igualmente lo hace. Esto se debe a que los sitios activos de la etapa controlante de velocidad se encuentran en el molibdeno, por lo que, a bajas cargas de este metal, la actividad catalítica es limitada a menores temperaturas. Este comportamiento en la actividad ocurre independientemente del soporte en cuestión.

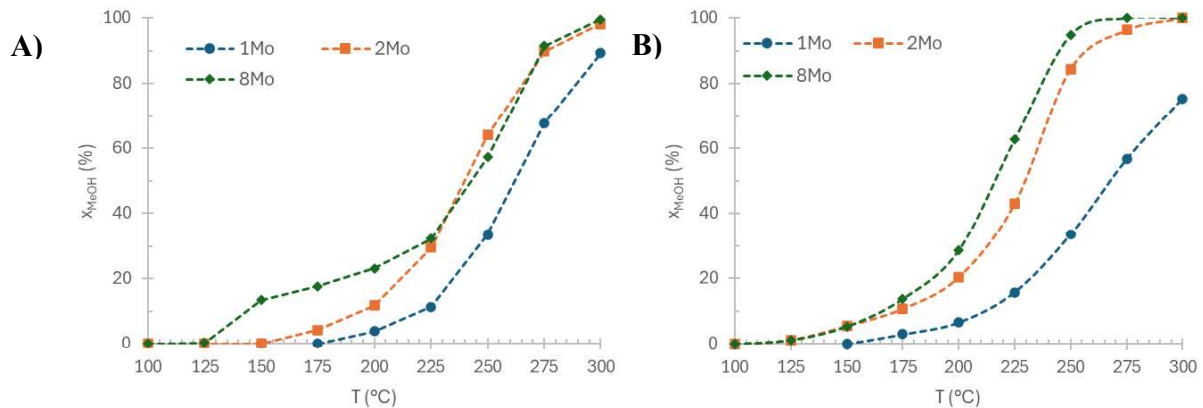


Figura 4.18 Conversión de metanol para catalizadores soportados en A) 75TiSi y B) 90TiSi. Condición: 0.12 gramos de catalizador y un flujo de 38ml/min con concentración de 4% de metanol y 9% oxígeno.

En la Figura 4.19 se presentan las selectividades a FA y DMM–MF de los catalizadores contemplados en esta investigación. No se observa un efecto único de la carga de molibdeno, ya que las selectividades varían sus tendencias según el soporte. Dado que los catalizadores soportados sobre 90TiSi muestran tendencias totalmente distintas a los soportados sobre 50TiSi, mientras que soportados sobre 75TiSi exhiben un comportamiento intermedio. Esto sugiere que, dentro de las cargas de molibdeno estudiadas, el efecto del soporte juega un papel más relevante en la oxidación parcial de metanol.

En términos generales, los catalizadores con carga 8Mo alcanzan la máxima selectividad a DMM–MF a menores temperaturas. Dado que, en esas condiciones, el DMM es el compuesto predominante, se infiere que su formación ocurre en los sitios del molibdeno, por lo que su síntesis no depende significativamente de la composición del soporte.

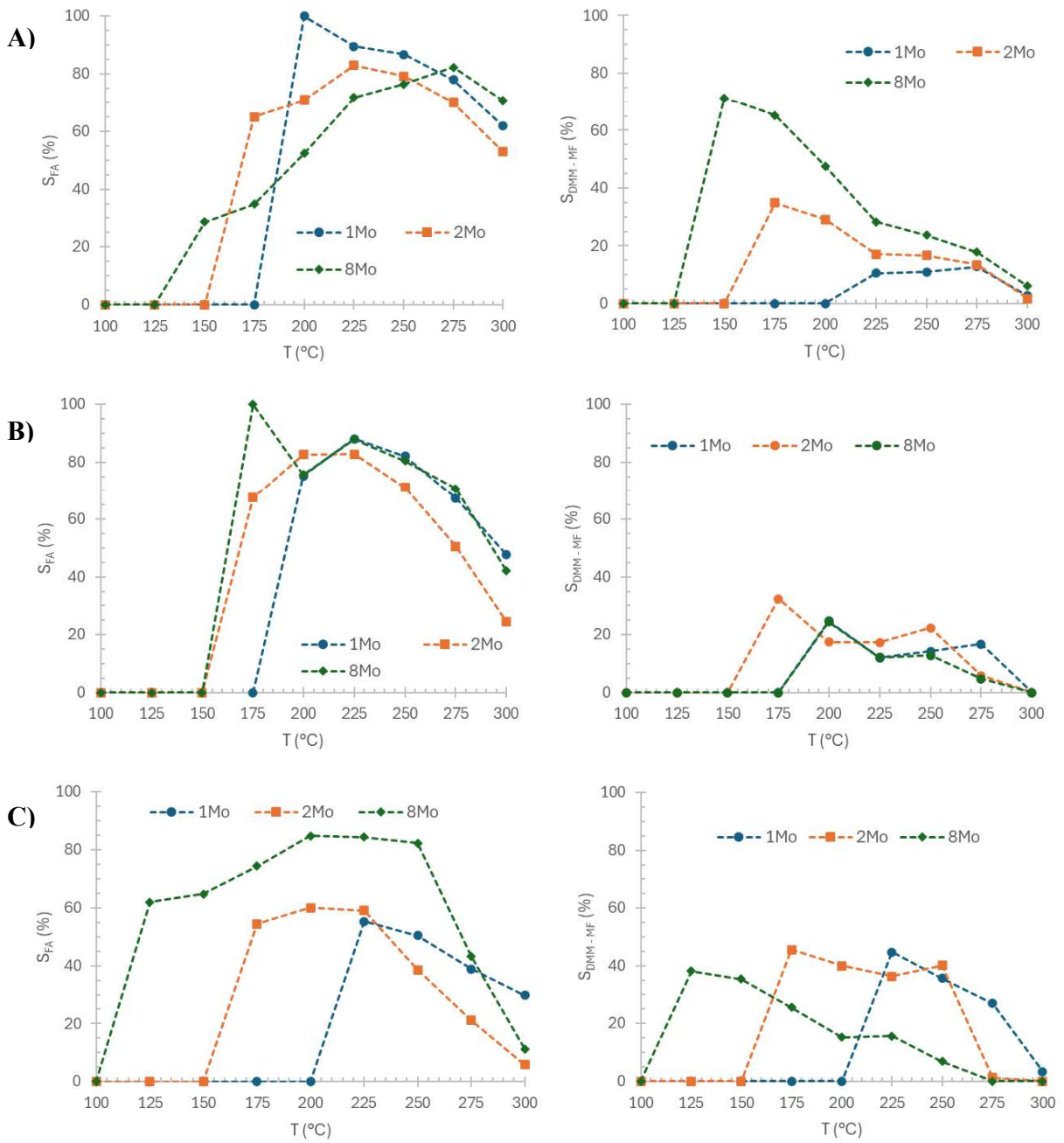


Figura 4.19 Selectividades a FA y DMM–MF para los catalizadores soportados sobre: A) 50TiSi, B) 75TiSi y C) 90TiSi. Condición: 0.12 gramos de catalizador y un flujo de 38ml/min con concentración de 4% de metanol y 9% oxígeno.

5. Conclusiones

En función del trabajo realizado, se puede concluir que las cargas de molibdeno influyen directamente en la actividad catalítica, ya que el molibdeno posee los sitios activos donde se lleva a cabo el paso cinéticamente relevante (RDS). Por esta razón, los catalizadores con carga de 8 átomos de molibdeno por nm^2 son los más activos en esta reacción. Sin embargo, la selectividad se ve más influenciada por la composición del soporte, ya que no se observó un efecto único de la carga de molibdeno, sino que las tendencias de selectividad variaron según el soporte.

El análisis a igual carga de molibdeno permitió concluir que el aumento en el contenido de titania de los soportes favorece a una mejor distribución del molibdeno en estructuras de menor tamaño sobre la superficie, además de mejorar la reducibilidad del catalizador, facilitando su actividad en la oxidación parcial de metanol.

Entre los catalizadores con 2 átomos de Mo nm^2 , el catalizador 2Mo/90TiSi se destacó como el más activo, debido a su reducibilidad. Además, resultó ser el más eficiente para la síntesis de DMM y/o MF, presentado la mayor producción de MF entre todos los catalizadores con esta carga.

Los resultados cinéticos permitieron concluir que la formación de formaldehído y DMM no depende significativamente de la composición del soporte, dado que la mayor producción de DMM–MF en los catalizadores con carga de 8Mo ocurre a bajas temperaturas, predominando la formación de DMM sobre MF. Esto sugiere que la síntesis de DMM depende principalmente de la cantidad de sitios activos de molibdeno.

Finalmente, a altas temperaturas, la formación de MF aumenta en los catalizadores donde el molibdeno se deposita sobre la titania, lo que indica que la producción de MF está altamente influenciada por la naturaleza del sitio interfacial, siendo más eficientes los sitios molibdeno–titania.

6. Referencias

- [1] G. A. Olah, "Beyond oil and gas: The methanol economy," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 44, no. 18, pp. 2636–2639, Apr. 2005, doi: 10.1002/anie.200462121.
- [2] S. A. P. Beltrán, M. De Arcos, S. De León, M. Madiedo, and C. Rubio, "Análisis del proceso de producción de formaldehído en Pizano," 2017. [Online]. Available: <http://www.pizano.com.co/nosotros/#historia>
- [3] Y. C. Liu, G. L. Griffin, S. S. Chan, and I. E. Wachs, "Photo-oxidation of methanol using : Catalyst structure and reaction selectivity," *J Catal*, vol. 94, no. 1, pp. 108–119, Jul. 1985, doi: 10.1016/0021-9517(85)90086-7.
- [4] A. S. Elmi, E. Tronconi, C. Cristiani, J. P. Gomez Martin, P. Forzatti, and G. Busca, "Mechanism and active sites for methanol oxidation to methyl formate over coprecipitated vanadium-titanium oxide catalysts," *Ind Eng Chem Res*, vol. 28, no. 4, pp. 387–393, Apr. 1989, doi: 10.1021/ie00088a002.
- [5] I. E. Wachs and R. J. Madix, "The oxidation of methanol on a silver (110) catalyst," *Surf Sci*, vol. 76, no. 2, pp. 531–558, Sep. 1978, doi: 10.1016/0039-6028(78)90113-9.
- [6] W. T. Broomhead, W. Tian, J. E. Herrera, and Y. H. C. Chin, "Kinetic Coupling of Redox and Acid Chemistry in Methanol Partial Oxidation on Vanadium Oxide Catalysts," *ACS Catal*, vol. 12, no. 19, pp. 11801–11820, Oct. 2022, doi: 10.1021/acscatal.2c01852.
- [7] P. Mars and D. W. van Krevelen, "Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts," *Chem Eng Sci*, vol. 3, pp. 41–59, 1954, doi: 10.1016/S0009-2509(54)80005-4.
- [8] G. Reuss, W. Disteldorf, A. O. Gamer, and A. Hilt, "Formaldehyde," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000. doi: 10.1002/14356007.a11_619.
- [9] R. Chang and W. College, *Química general*, Séptima edición. 2002.
- [10] H. Hattori and Y. Ono, *Solid Acid Catalysis*. 2015.
- [11] H. Liu and E. Iglesia, "Selective oxidation of methanol and ethanol on supported ruthenium oxide clusters at low temperatures," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 6, pp. 2155–2163, Feb. 2005, doi: 10.1021/jp0401980.
- [12] H. Hu and I. E. Wachs, "Catalytic Properties of Supported Molybdenum Oxide Catalysts: In Situ Raman and Methanol Oxidation Studies," *J Phys Chem*, vol. 99, no. 27, pp. 10911–10922, Jul. 1995, doi: 10.1021/j100027a035.
- [13] I. E. Wachs, "Raman and IR studies of surface metal oxide species on oxide supports: Supported metal oxide catalysts," *Catal Today*, vol. 27, no. 3–4, pp. 437–455, Feb. 1996, doi: 10.1016/0920-5861(95)00203-0.

- [14] J. R. Sohn, H. J. Jang, M. Y. Park, E. H. Park, and S. E. Park, "Physicochemical properties of TiO₂-SiO₂ unmodified and modified with H₂SO₄ and activity for acid catalysis," *Journal of Molecular Catalysis*, vol. 93, no. 2, pp. 149–167, Oct. 1994, doi: 10.1016/0304-5102(94)00117-0.
- [15] P. K. Doolin, S. Alerasool, D. J. Zalewski, and J. F. Hoffman, "Acidity studies of titania-silica mixed oxides," *Catal Letters*, vol. 25, no. 3–4, pp. 209–223, 1994, doi: 10.1007/BF00816302.
- [16] J. Papp, S. Soled, K. Dwight, and A. Wold, "Surface Acidity and Photocatalytic Activity of TiO₂, WO₃/TiO₂, and MoO₃/TiO₂ Photocatalysts," *Chemistry of Materials*, vol. 6, no. 4, pp. 496–500, Apr. 1994, doi: 10.1021/cm00040a026.
- [17] G. Garbarino *et al.*, "Surface acid properties of Nb₂O₅-P₂O₅-SiO₂ gel-derived catalysts," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 343, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.micromeso.2022.112190.
- [18] C. Martin, I. Martin, C. Delmoral, and V. Rives, "FT-IR Assessment Through Pyridine Adsorption of the Surface Acidity of Alkali-Doped MoO₃/TiO₂," *J Catal*, vol. 146, no. 2, pp. 415–421, Apr. 1994, doi: 10.1006/jcat.1994.1079.
- [19] Z. Liu and R. J. Davis, "Investigation of the Structure of Microporous Ti-Si Mixed Oxides by X-ray, UV Reflectance, FT-Raman, and FT-IR Spectroscopies," *J Phys Chem*, vol. 98, no. 4, pp. 1253–1261, Jan. 1994, doi: 10.1021/j100055a035.
- [20] R. F. S. Lenza and W. L. Vasconcelos, "Synthesis of Titania-Silica Materials by Sol-Gel," *Materials Research*, vol. 5, no. 4, pp. 497–502, Oct. 2002, doi: 10.1590/S1516-14392002000400017.
- [21] A. Beltrán, F. Caturla, A. Cervilla, and J. Beltrán, "Mo(VI) oxalate complexes," *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 43, no. 12, pp. 3277–3282, Jan. 1981, doi: 10.1016/0022-1902(81)80102-9.
- [22] P. Santander, L. Bravo, G. Pecchi, and A. Karelavic, "The consequences of support identity on the oxidative conversion of furfural to maleic anhydride on vanadia catalysts," *Appl Catal A Gen*, vol. 595, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.apcata.2020.117513.
- [23] S. C. Wilschefski and M. R. Baxter, "Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Introduction to Analytical Aspects," *Clinical Biochemist Reviews*, vol. 40, no. 3, pp. 115–133, 2019, doi: 10.33176/AACB-19-00024.
- [24] M. Albert. Vannice, *Kinetics of catalytic reactions*. Springer, 2005.
- [25] E. PARRY, "An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity," *J Catal*, vol. 2, no. 5, pp. 371–379, Oct. 1963, doi: 10.1016/0021-9517(63)90102-7.
- [26] J. W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis: An Introduction.*, Third Edition. 2007.

- [27] P. Bastián Alexis Fuentes Soto and P. Profesor Alejandro Karelovic Burotto Ing Gabriel Galdames Oliva Comisión Profesor Romel Jiménez Concepción, “Catalizadores de molibdeno sobre óxido de titanio para la oxidación selectiva de metanol,” Universidad de Concepción, 2023. Accessed: Mar. 19, 2025. [Online]. Available: <https://repositorio.udec.cl/handle/11594/11314>
- [28] J. R. Regalbuto and J.-W. Ha, “A corrected procedure and consistent interpretation for temperature programmed reduction of supported MoO₃,” *Catal Letters*, vol. 29, no. 1–2, pp. 189–207, 1994, doi: 10.1007/BF00814265.
- [29] H. Scott Fogler, *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*, Tercera edición. 2001.
- [30] Mark E. E. Davis and Robert J. J. Davis, *Fundamentals of Chemical Reaction Engineering*. 2003.
- [31] P. S. Shinde *et al.*, “A brief overview of recent progress in porous silica as catalyst supports,” 2021, *MDPI AG*. doi: 10.3390/jcs5030075.
- [32] J. M. Jehng and C. M. Chen, “Amination of polyethylene glycol to polyetheramine over the supported nickel catalysts,” *Catal Letters*, vol. 77, no. 1–3, pp. 147–154, 2001, doi: 10.1023/A:1012782927451.
- [33] L. Galeano, J. A. Navío, G. M. Restrepo, and J. M. Marín, “Preparación de Sistemas Óxido de Titanio/Óxido de Silicio (TiO₂/SiO₂) mediante el Método Solvotérmico para Aplicaciones en Fotocatálisis,” *Informacion Tecnologica*, vol. 24, no. 5, pp. 81–92, 2013, doi: 10.4067/S0718-07642013000500010.
- [34] A. León and M. Rodríguez, “Estudio de la cinética de transformación de fases en nanoestructuras de TiO₂ y TiO₂-1%Pd sintetizadas vía sol-gel,” Instituto Politécnico Nacional, 2014.
- [35] L. Casagrande, L. Lietti, I. Nova, P. Forzatti, and A. Baiker, “SCR of NO by NH₃ over TiO₂-supported V₂O₅–MoO₃ catalysts: reactivity and redox behavior,” *Appl Catal B*, vol. 22, no. 1, pp. 63–77, Aug. 1999, doi: 10.1016/S0926-3373(99)00035-1.
- [36] M. Ruszel, B. Grzybowska, M. Gąsior, K. Samson, I. Gressel, and J. Stoch, “Effect of Au in V₂O₅/SiO₂ and MoO₃/SiO₂ catalysts on physicochemical and catalytic properties in oxidation of C₃ hydrocarbons and of CO,” *Catal Today*, vol. 99, no. 1–2, pp. 151–159, Jan. 2005, doi: 10.1016/j.cattod.2004.09.035.
- [37] V. V. Kaichev *et al.*, “Selective oxidation of methanol to form dimethoxymethane and methyl formate over a monolayer V₂O₅/TiO₂ catalyst,” *J Catal*, vol. 311, pp. 59–70, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.jcat.2013.10.026.
- [38] National Institute of Standards and Technology (NIST), “NIST Chemistry WebBook.” Accessed: Nov. 26, 2024. [Online]. Available: <https://webbook.nist.gov/chemistry/>

El resto del listado de referencias se encuentra en el Anexo 7.16.

7. Anexos

7.1. Preparación de soportes

A continuación, se presentan los volúmenes de precursores utilizados para la síntesis de 10 gramos de cada soporte.

Tabla 7.1 Volumen de precursores utilizados para la síntesis de soportes.

Soporte	Moles de Ti	Moles de Si	Volumen de TTIP (ml)	Volumen de TEOS (ml)
50TiSi	0.072	0.072	21.16	15.84
75TiSi	0.100	0.033	29.64	7.40
90TiSi	0.116	0.013	34.21	2.85
99TiSi	0.124	0.001	36.79	0.28

7.2. Preparación de catalizadores

A continuación, se presenta el detalle de las distintas cargas de molibdeno para cada uno de los soportes.

Tabla 7.2 Catalizadores de Mo/xTiSi sintetizados.

Soporte	Carga Mo (átomos Mo/nm ²)	Masa Catalizador	%wt MoO ₃	%molar MoO ₃
50TiSi	1	2.15	6.79	3.60
	2	2.29	12.73	6.95
	8	3.17	36.84	23.02
75TiSi	1	2.14	6.56	3.47
	2	2.28	12.31	6.72
	8	3.12	35.97	22.36
90TiSi	1	2.05	2.38	1.29
	2	2.10	4.65	2.56
	8	2.39	16.33	9.49
99TiSi	1	2.01	0.49	0.27
	2	2.02	0.97	0.54
	8	2.08	3.78	2.13

7.3. Cálculos de alimentación al sistema

Para el cálculo de la alimentación al sistema, se debe tener en consideración que el metanol se encuentra en estado líquido, por lo que se hace uso de un saturador, por el que transcurre un flujo constante de N_2 , formando un equilibrio líquido – vapor, permitiendo el ingreso del MeOH al sistema en estado gaseoso.

Para la determinación del flujo de N_2 necesario para alimentar el metanol deseado, se utiliza la ecuación presentada a continuación, que corresponde a la ecuación de diseño del saturador:

$$Q_v = Q_{N_2} \cdot \left(\frac{P_v}{P_{HS} - P_v} \right) \quad (7.1)$$

Donde:

- Q_v : Flujo de metanol requerido
- Q_{N_2} : Flujo de nitrógeno al saturador
- P_v : Presión de vapor del metanol
- P_{HS} : Presión del cabezal del saturador

La presión del cabezal del saturador corresponde a la presión atmosférica. La presión de vapor del metanol, que se utiliza en la ecuación anterior, se calcula mediante la ecuación de Antoine, utilizando las constantes presentadas en la Tabla 7.3, que fueron extraídas de la base de datos del NIST [38].

Tabla 7.3 Constantes de Antoine para presión de vapor de metanol en bar y °C.

Constantes	Valor
A	5.31301
B	1676.569
C	-21.728

Dado que la temperatura del saturador se encuentra constante a 25°C, la presión de metanol es 0.17 bar.

Conociendo lo anterior, se pueden obtener los flujos necesarios de cada compuesto para lograr la alimentación deseada al sistema. A modo de ejemplo, se considera un flujo de 38 mL/min con una fracción de metanol del 4% y 9% de O_2 , se tiene:

$$y_{N_2} = 1 - y_{O_2} - y_{MeOH} = 1 - 0.09 - 0.04 \Rightarrow y_{N_2} = 0.87$$

$$F_{N_2} = F \cdot y_{N_2} = 38 \cdot 0.87 \Rightarrow F_{N_2} = 33.06 \text{ mL/min}$$

$$F_{O_2} = F \cdot y_{O_2} = 38 \cdot 0.09 \Rightarrow F_{O_2} = 3.42 \text{ mL/min}$$

$$F_{MeOH} = F \cdot y_{MeOH} = 38 \cdot 0.04 \Rightarrow F_{MeOH} = 1.52 \text{ mL/min}$$

Posteriormente, se calcula el flujo de aire utilizado para cumplir las condiciones de O_2 en la alimentación. Por lo tanto:

$$F_{Aire} = \frac{F_{O_2}}{0.21} \Rightarrow F_{Aire} = 16.29 \text{ mL/min}$$

Finalmente, el flujo de N_2 necesario para saturar el metanol se calcula de la ecuación de diseño del saturador, de esta forma:

$$Q_{N_2} = Q_v \cdot \left(\frac{P_{HS} - P_v}{P_v} \right) = 1.52 \cdot \left(\frac{1.01325 - 0.1698}{0.1698} \right) \Rightarrow Q_{N_2} = 7.55 \text{ mL/min}$$

7.4. Adsorciones de metanol

7.4.1. Adsorción de MeOH sobre MoO_3

De la adsorción de metanol realizada a MoO_3 bulk, presentada en la Figura 7.1, se observa que el espectrómetro de masa comienza a detectar el aumento de la señal correspondiente al metanol en un tiempo bastante similar al presentado por la prueba en blanco, a diferencia de lo reportado para los catalizadores, como se muestra en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** de la Sección 4.3.1 del texto principal. Por lo tanto, se concluye que el molibdeno no presenta una adsorción significativa de metanol.

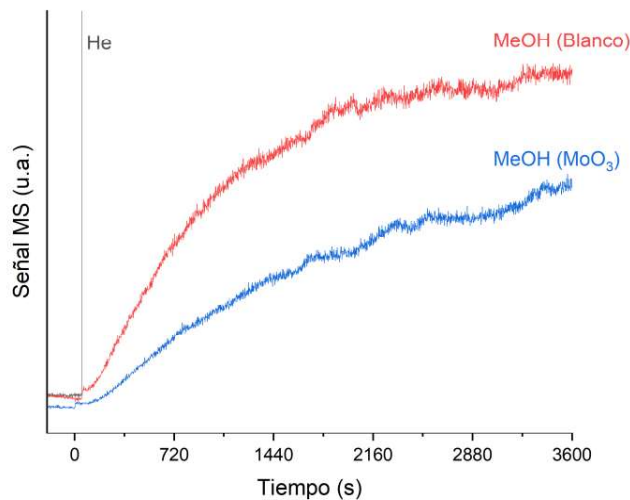


Figura 7.1 Adsorción de metanol de MoO_3 puro

7.4.2. Cálculo de TiO_2 superficial

Para el caso de la presente memoria de cálculo, se escoge el soporte 75TiSi a modo de ejemplificación de la metodología llevada a cabo la cuantificación de la titanía superficial.

En primera instancia, se normalizan de 0 a 1 las señales obtenidas de la prueba en blanco y del soporte 75TiSi. Luego, la normalización se relaciona al flujo de metanol alimentado al sistema, que corresponde a $0.026 \mu\text{mol/s}$. Posteriormente, se integra el área entre ambas curvas, como se muestra en la Figura 7.2, para obtener los moles metanol que se adsorben en la superficie. En este caso, durante el experimento del soporte 75TiSi se adsorbieron $41.51 \mu\text{mol}$ de metanol.

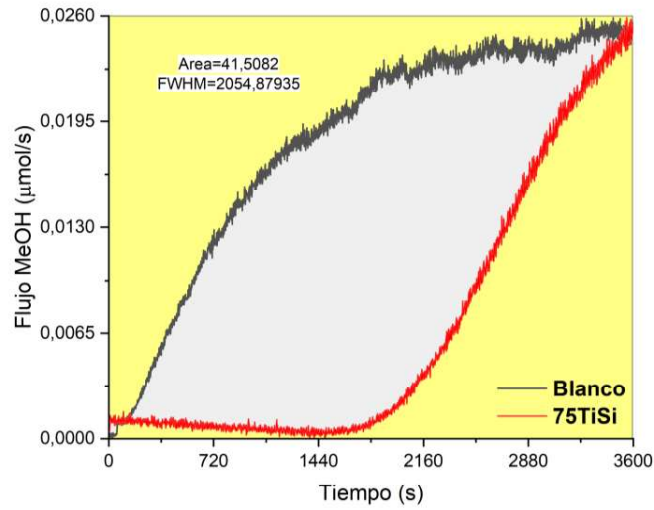


Figura 7.2 Cuantificación de metanol adsorbido en superficie.

Para conocer la cantidad de metanol que es capaz de adsorber por gramo de catalizador, se normaliza por la carga de catalizador utilizado para el experimento, que en cada caso fue de 0.12 gramos. Es decir:

$$MeOH \text{ adsorbido} = \frac{41.51 \mu\text{mol MeOH}}{0.12 g_{cat}} = 345.90 \frac{\mu\text{mol MeOH}}{g_{cat}} \quad (7.2)$$

Finalmente, conocer la cuantificación de la titania superficial, se utilizan las densidades superficiales del metanol y de la titania, las cuales son 6.5 moléculas MeOH/nm² y 5.5 moléculas TiO₂/nm² [6]. Considerando el ejemplo de cálculo, se tiene:

$$TiO_2 \text{ superficial} = 345.90 \frac{\mu\text{mol}}{g_{cat}} \times \frac{5.5 \text{ moléculas } TiO_2/nm^2}{6.5 \text{ moléculas } MeOH/nm^2} = 292.69 \frac{\mu\text{mol } TiO_2}{g_{cat}} \quad (7.3)$$

7.5. Calibración GC

Dado que el cromatógrafo de gases relaciona las concentraciones de cada producto con el área bajo la curva obtenidas a distintos tiempos de detección y en distintos detectores, es necesario realizar una calibración del equipo para lograr interpretar de forma correcta los resultados obtenidos.

En primera instancia, se utilizó una bombona de calibración, que contenía CH₄ (48.38%), H₂ (4.99%), CO (5.04%), CO₂ (5.07%) y N₂ (36.52%). El motivo de utilizar esta bombona es debido a que el metano se logra visualizar en los tres detectores del cromatógrafo (FID, FIDm y TCD), por lo que se puede utilizar como base para la calibración de los demás compuestos presentes en la oxidación parcial de metanol. Cabe destacar que, dada la alta concentración de metano de la bombona, se diluye la corriente de alimentación con aire proveniente de otra bombona, para conseguir concentraciones del 2%, 2,5%, 3.5%, 4%, 5% y 6% de CH₄.

Dado que cada compuesto presenta distintas sensibilidades relativas según el detector en el que se lean, se utilizan factores de respuesta específicos (RF) como forma de normalización para que la calibración de cada uno de los compuestos se ajuste a una gran recta, que depende únicamente del detector en cuestión. Para el caso del FID y el TCD se utilizan dichos factores de respuesta y para el caso del FIDm no son necesarios, pues este detector transforma cada uno de los compuestos en metano, a través de un lecho catalítico integrado en el GC, por lo que, toda lectura del FIDm se debería ajustar a una recta de forma directa.

7.5.1. Calibración TCD

En la Tabla 7.4 se presentan los factores de respuesta para el TCD, los cuales se denominan Thermal response, debido a que este detector funciona por medio de la conductividad térmica. Uno de los motivos por lo que se comienza la calibración en este detector, es que se encuentran reportados los factores de cada uno de los compuestos que se visualizan [39].

Tabla 7.4 Factores de respuesta para compuestos detectados en TCD [39].

Compuesto	O ₂	N ₂	CO	CO ₂	CH ₄
Thermal response	40	42	42	48	35.7

En la Figura 7.3 se muestra la curva de calibración del TCD en ganancia alta, donde el concepto de True Area corresponde al área obtenida del GC dividida por el factor de respuesta. Cabe señalar que, el N₂ no se incluye en esta curva de calibración, pues las concentraciones resultantes de la dilución del CH₄ son demasiado altas, del orden del 90%, por lo que, dicha curva abarcaba un amplio rango de concentraciones, pero con un gran vacío de datos entre un 12% y el 90%, perdiendo información de lo que pueda suceder en dicho rango.

Dado que los datos presentan un ajuste adecuado a la recta esperada, se concluye que la calibración del TCD es correcta. Adicionalmente, se corrobora que las concentraciones mostradas en la bombona de calibración son correctas, pues los datos del O₂ provienen de otra bombona y el ajuste es correcto.

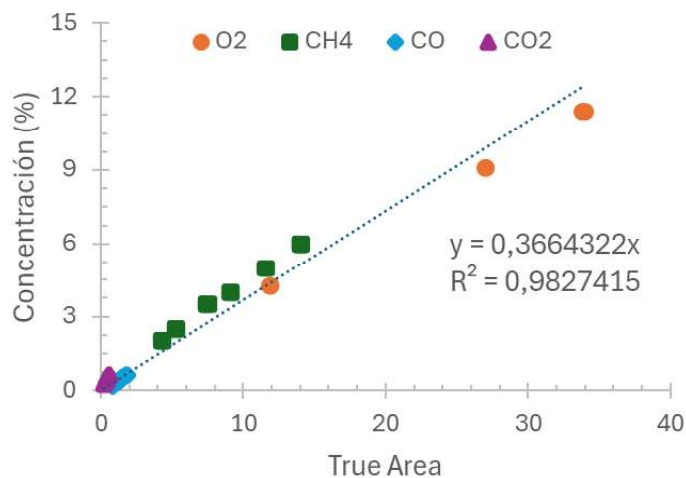


Figura 7.3 Curva de calibración TDC.

7.5.2. Calibración FIDm

Dado que la calibración del TCD fue correcta, se calibró el CO y el CO₂ en el FIDm con ganancia alta, esperando obtener una misma recta entre ambos compuestos, pero como se muestra en la Figura 7.4, ambos compuestos presentan pendientes con un orden de magnitud de diferencia. Esto se debe a que, ante la complejidad de la molécula de CO₂, esta molécula tiene un comportamiento distinto en el metanizador, provocando la diferencia entre sus pendientes. Sin embargo, el comportamiento de ambas moléculas es estable y del TCD se corroboró que las concentraciones alimentadas son las esperadas, por lo que se considera que la calibración de este detector es correcta.

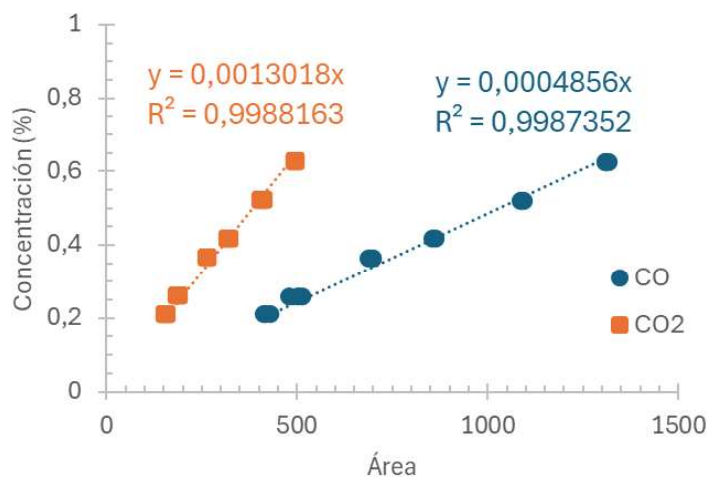


Figura 7.4 Curva de calibración FIDm.

7.5.3. Calibración FID

Para realizar la calibración del detector FID en ganancia media, en primera instancia se utilizaron los factores de respuesta máscicos, mostrados en la Tabla 7.5. Dado que las composiciones obtenidas desde el GC son molares, se requiere utilizar la masa molar de un compuesto de referencia, que corresponde al Heptano [40] y la del compuesto en cuestión mediante la siguiente ecuación.

$$RF_{mol} = RF_{wt} \cdot \frac{Mw_{comp}}{Mw_{ref}} \quad (7.4)$$

Tabla 7.5 Factores de respuesta para detector FID.

Compuesto	Factor de respuesta máscico	Factor de respuesta molar	Referencia
CH ₄	0.97	0.1553	[39]
MeOH	0.23	0.0735	[39]
FA	0.11	0.0329	[41]

Adicionalmente, en el FID se detecta el DMM y el MF, compuestos que no presentan factores de respuesta publicados, por lo que, se intenta su obtención a partir del número de carbonos efectivos (ECN), que consiste en la contribución de los grupos funcionales que tienen los distintos tipos de carbonos involucrados en cada molécula [40]. La contribución de cada carbono se presenta en la Figura 7.5. Para obtener los factores de respuesta de cada compuesto, a partir del ECN, se relacionan las masas molares y el ECN del compuesto con respecto a uno de referencia, que en este caso corresponde al Heptano, utilizando la siguiente ecuación [42]:

$$RF_{wt} = \frac{Mw_{ref} \cdot ECN_{comp}}{Mw_{comp} \cdot ECN_{ref}} \quad (7.5)$$

Atom	Derivatized form	Type	ECN contribution
<i>A. As determined by Sternberg et al. (1)</i>			
C		Aliphatic	1
C		Aromatic	1
C		Olefinic	0.95
C		Acetylenic	1.30
C		Carbonyl	0
C		Carboxyl	0
C		Nitrile	0.3
O		Ether	-1.0
O		Primary alcohol	-0.5
O		Secondary alcohol	-0.75
O		Tertiary alcohol	-0.25
N		Amine	As 0 in alcohols
Cl		2+-Aliphatic	-0.12 per chlorine
Cl		On olefinic C	+0.05
<i>B. As determined in this study for derivatized compounds</i>			
	H-C-O-TMS (alcohol)		3.69-3.78
	CO ₂ -TMS (acid)		3.0
	CH=N-O-TMS (silyl oxime)		3.3
	CH=N-O-CH ₃ (methoxime)		0.92-1.04

Figura 7.5 Contribución de grupos funcionales al ECN [40].

El método de ECN permite el cálculo del factor de respuesta de la molécula de DMM, pero para el caso de la molécula de MF, la cual contiene un grupo funcional de tipo ester, resulta complicado el cálculo de un factor de respuesta a través del ECN, pues es el grupo funcional que presenta una mayor dificultad de obtención de dicho factor. Por lo tanto, para el caso del MF se utilizan datos previos con el fin de ajustar dichas concentraciones a la recta de calibración, proponiendo un factor de respuesta experimental.

Considerando lo mencionado anteriormente, en la Figura 7.6 se presenta la curva de calibración para el detector FID y en la Tabla 7.6 se presentan los factores de respuesta propuestos para el DMM y MF.

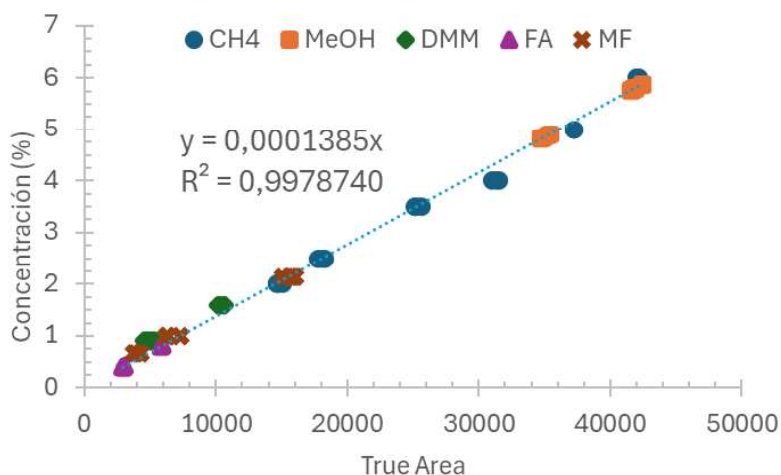


Figura 7.6 Curva de calibración FID utilizando factores de respuesta.

Tabla 7.6 Factores de respuesta propuestos

Compuesto	ECN	Factor de respuesta másico propuesto	Factor de respuesta molar propuesto
Heptano (referencia)	7	-	-
DMM	1	0.1881	0.1429
MF	-	0.2114	0.1267

Como se aprecia en la curva de calibración anterior, la alimentación de MeOH se encuentra alrededor del 6%, lo cual no tiene sentido físico, pues se encuentra por sobre la concentración teórica a la que se realizaron los cálculos de saturación, que corresponde a un 4% de metanol. Por lo tanto, se descarta el uso del factor de respuesta de dicho compuesto y para su calibración se decide quemar el metanol alimentado al sistema de reacción a una temperatura de 450°C, que es suficientemente alta como para que el catalizador montado en el reactor provoque la conversión completa del metanol y los únicos compuestos obtenidos sean CO y CO₂, pues de esta forma, la suma de las concentraciones de estos compuestos representa la concentración alimentada de metanol.

En la Tabla 7.7 se presentan las concentraciones obtenidas desde la prueba de quemado, donde se demuestra que la concentración de metanol alimentado al sistema es inferior al 4% teórico, lo cual es esperable, dado que la saturación no es perfecta.

Tabla 7.7 Concentraciones obtenidas de prueba de quemado.

Detector	Concentración de compuestos		
	CO	CO ₂	MeOH calculado
FIDm	2.722	0.019	2.742
TCD	2.516	0.000	2.516

Posteriormente, se relaciona el área obtenida desde el GC con la concentración de metanol calculado, obteniendo un factor de calibración de 0.0008976 *concentración/área* y para analizar su validez, se utiliza el balance de carbono, el cual consiste en una comparación entre la cantidad de carbonos alimentados con la cantidad que sale en los distintos productos de reacción. En la Tabla 7.8 se presenta la comparación de los errores en el balance de carbono entre los factores de calibración obtenidos a partir de los factores de respuesta con los factores obtenidos desde la prueba de quemado para los datos obtenidos del catalizador 2Mo/90TiSi.

El error en el balance de carbono no presenta grandes variaciones a temperaturas hasta 175°C, independiente de los factores de calibración que se utilizan, esto se debe a que dichas temperaturas, la conversión del metanol no es tan significativa, por lo que, para el balance de carbono se compara principalmente el metanol alimentado con el que abandona el sistema. A partir de 200°C, el error en el balance de carbono, utilizando el factor de calibración obtenido desde la prueba de quemado, disminuye en comparación al otro, logrando una disminución significativa a altas temperaturas, debido a que, en estas condiciones, el metanol experimenta una alta conversión, por lo tanto se requiere de mayor precisión de su factor de calibración, para que calcen de mejor manera la cantidad de carbonos alimentados por el metanol, con los carbonos que salen en forma de los distintos productos de reacción.

Tabla 7.8 Comparación del Error de balance de carbono del catalizador 2Mo/90TiSi.

Temperatura	Error balance de carbono (Factores de respuesta)	Error balance de carbono (Prueba de quemado)
100°C	0.00%	0.00%
125°C	1.22%	1.22%
150°C	5.51%	5.51%
175°C	9.00%	7.51%
200°C	17.70%	14.79%
225°C	35.27%	26.81%
250°C	64.80%	43.09%
275°C	58.13%	16.11%
300°C	52.40%	0.13%

7.5.4. Resumen de calibración

A continuación, en la Tabla 7.9 se presenta los factores de calibración utilizados en la presente investigación. Adicionalmente, se proponen factores de respuesta experimentales del detector FID para DMM, MF y MeOH, presentados en la Tabla 7.10.

Tabla 7.9 Factores de calibración para oxidación parcial de metanol.

Detector	Compuesto	Factor de calibración
FID	MeOH	0.0008976
	FA	0.0042014
	DMM	0.0009695
	MF	0.0010935
FIDm	CO	0.0004856
	CO ₂	0.0013018
TCD	CO	0.0087246
	CO ₂	0.0076340
	O ₂	0.0091608

Tabla 7.10 Factores de respuesta experimentales para detector FID.

Compuesto	Factor de respuesta másico	Factor de respuesta molar
DMM	0.1881	0.1429
MF	0.2114	0.1267
MeOH	0.4826	0.1543

7.6. Detalle de cálculos razón B/L

A continuación, se presentan los resultados de las integraciones de los peaks de sitios Brønsted y Lewis de los soportes sometidos a adsorción de piridina.

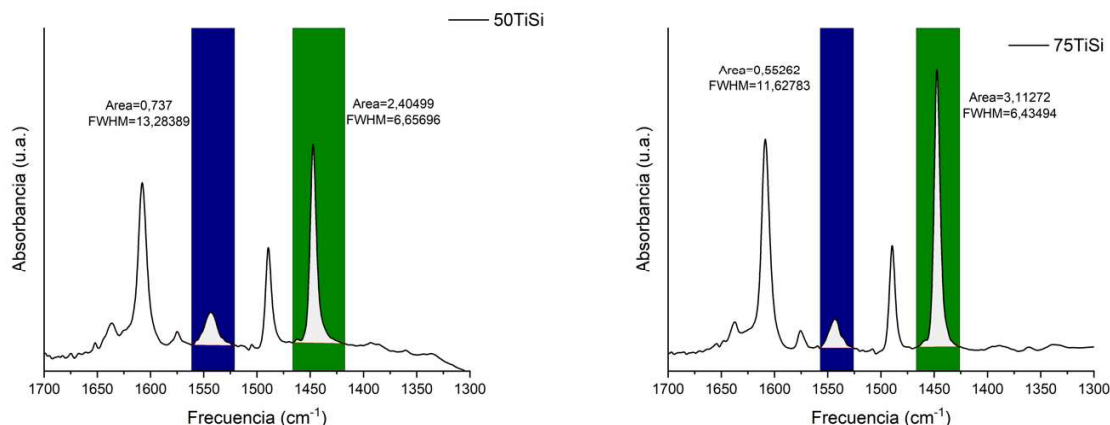


Figura 7.7 Áreas obtenidas de peaks de sitios Brønsted (azul) y sitios Lewis (verde).

7.7. Cromatogramas

A modo de ejemplo, en la Figura 7.8 se muestran los cromatogramas obtenidos para el catalizador 2Mo/90TiSi, a tres diferentes temperaturas de reacción. De ella se denota que los peaks correspondientes a la zona del DMM y/o MF se desplazan en su tiempo de aparición, lo que refleja que la formación de cada uno de los compuestos varía con la temperatura, pero no se puede asegurar la existencia de uno o de otro de forma fehaciente, pues para ninguno de los catalizadores probados se logran diferenciar dos peaks claros, correspondientes a cada uno de los compuestos.

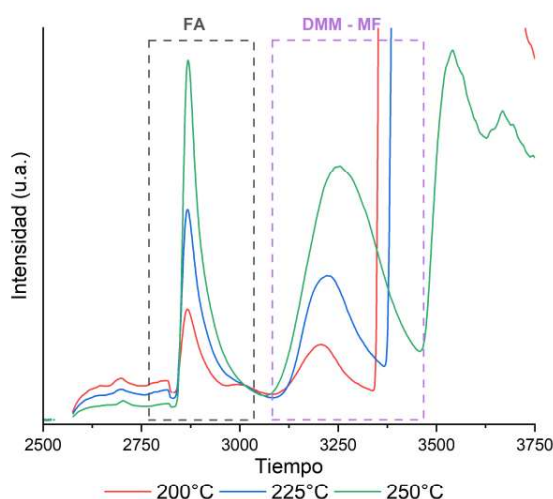


Figura 7.8 Comparación del peak de DMM–MF a distintas temperaturas.

Ante el problema anterior, se alimentó al sistema DMM y MF por separado para analizar su comportamiento. Como se muestra en la Figura 7.9, para una concentración del 2% de cada compuesto, el tiempo de aparición es similar, por lo que la diferenciación entre estos resulta complicada, especialmente dado que las concentraciones obtenidas por la reacción son menores a lo mostrado en esta figura.

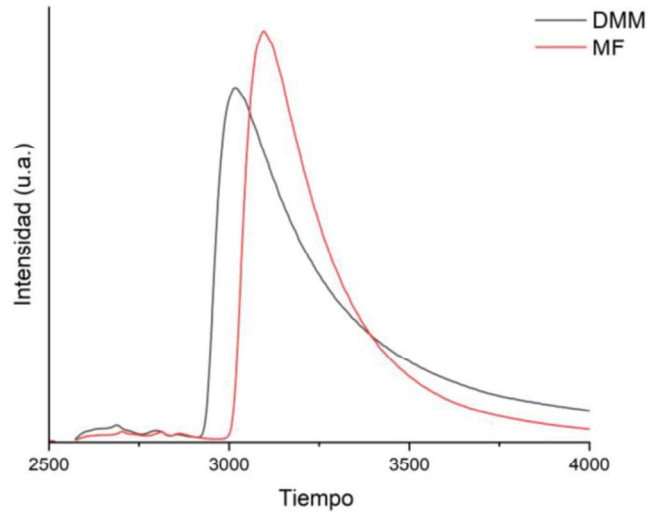
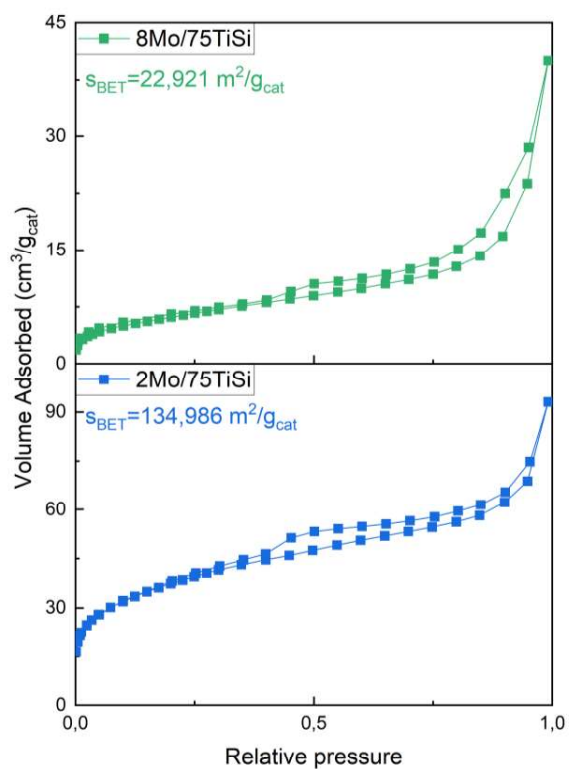
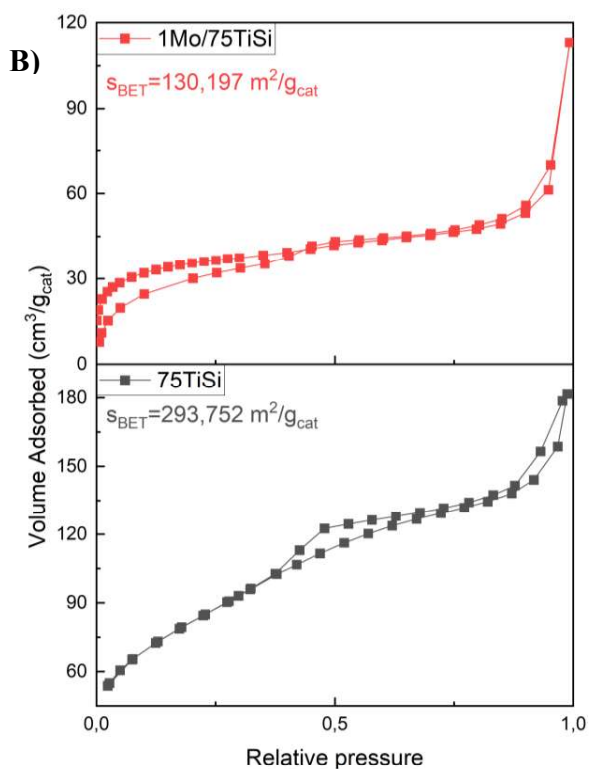
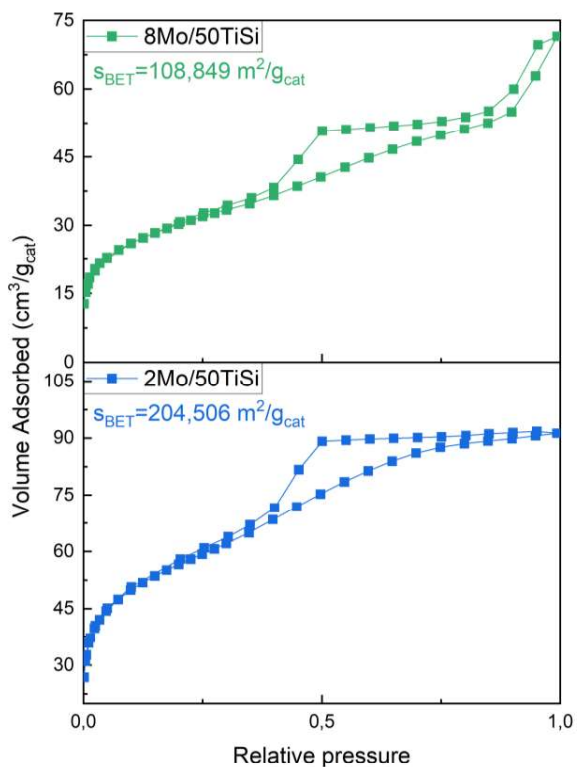
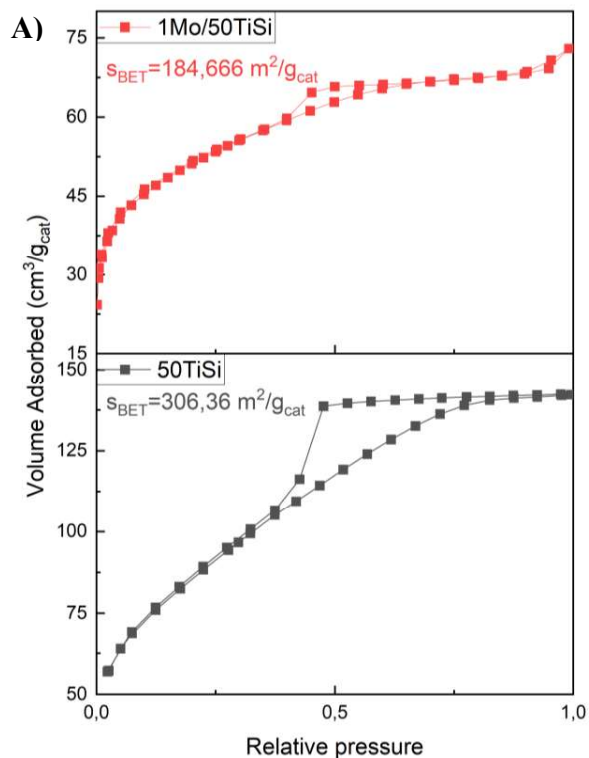


Figura 7.9 Comparación DMM y MF al 2% de concentración.

7.8. Isotermas de adsorción y desorción de N₂

A continuación, se presentan las isotermas de adsorción y desorción desarrolladas en la fisisorción de N₂. Además, se muestran las áreas superficiales de cada catalizador, en donde se observa que, a medida que aumenta la carga de molibdeno, el área superficial y el volumen de poro van disminuyendo. Esto sucede debido a que el tamaño de partículas aumenta a medida que aumenta la carga del metal, por lo que se utilizan y/u obstruyen los poros disponibles en el soporte.



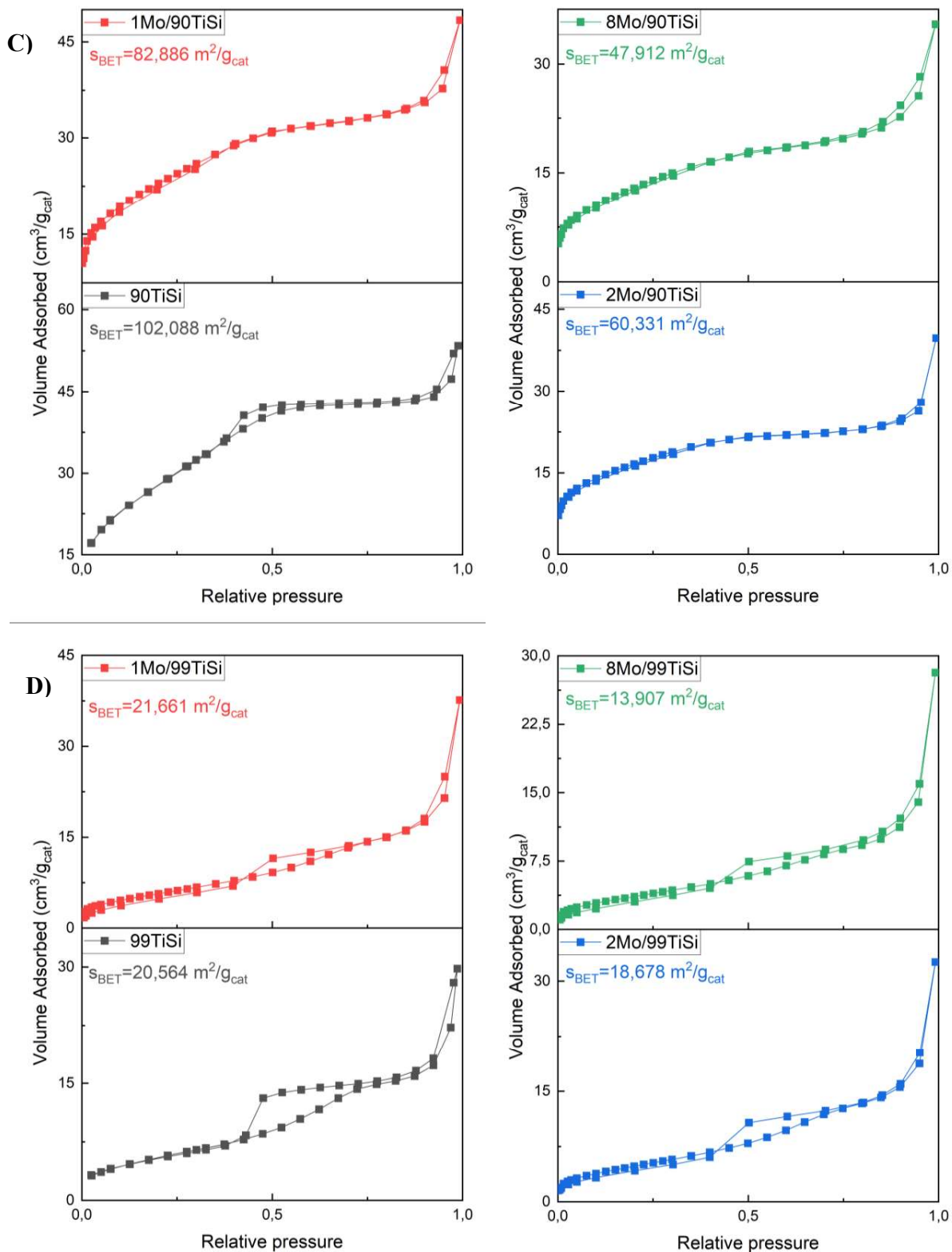


Figura 7.10 Isotermas de adsorción y desorción de catalizadores soportados sobre: A) 50TiSi, B) 75TiSi, C) 90TiSi y D) 99TiSi.

7.9. Difractogramas de catalizadores

En la siguiente figura se presentan los difractogramas de la totalidad de los catalizadores.

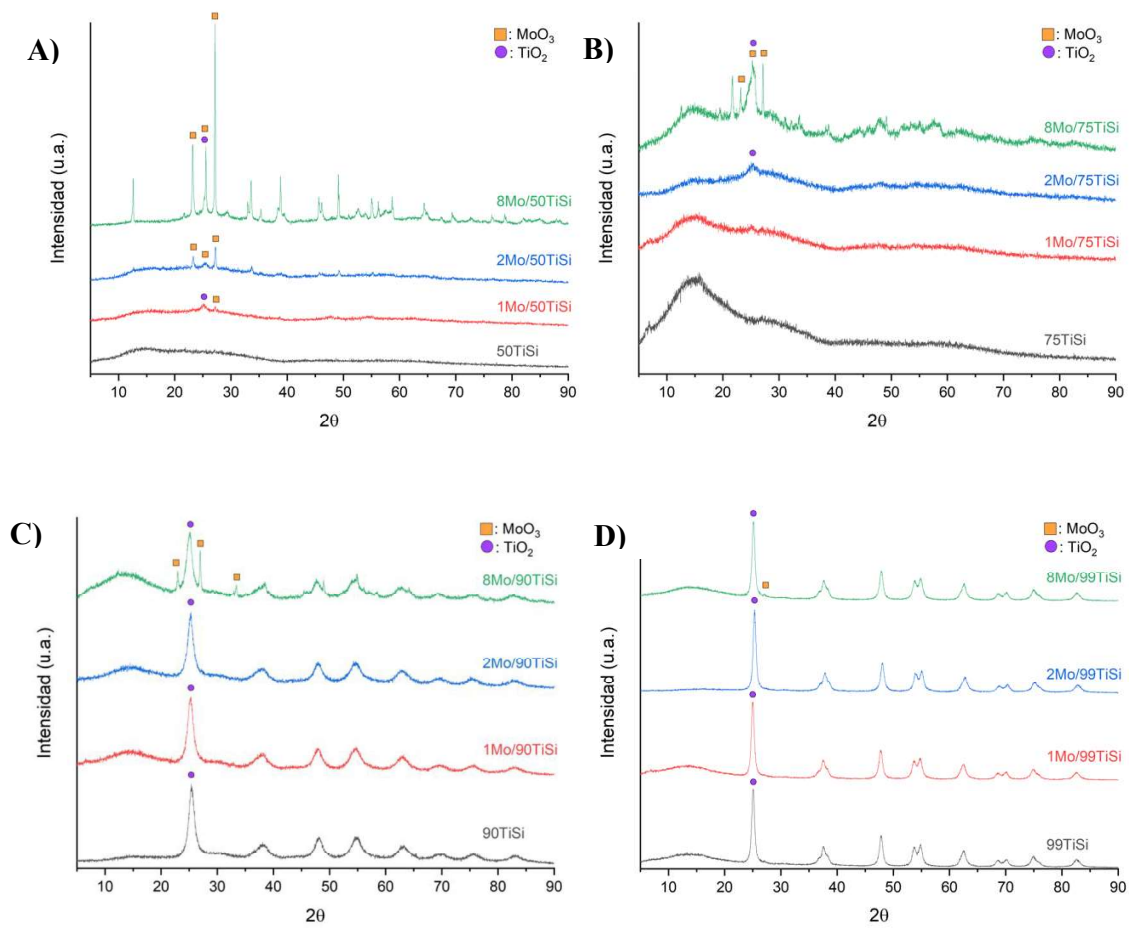


Figura 7.11 Difractogramas de catalizadores soportados sobre: A) 50TiSi, B) 75TiSi, C) 90TiSi y D) 99TiSi.

7.9.1. Difractogramas de referencia.

A continuación, se presentan los difractogramas de referencia de TiO_2 y MoO_3 extraídos de la base de datos COD.

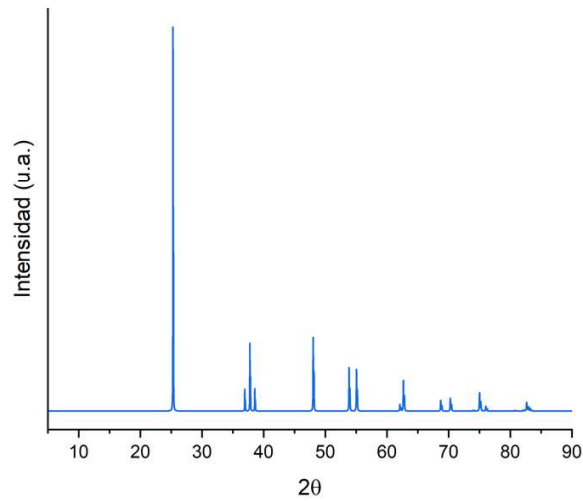


Figura 7.12 Difractograma de TiO_2 extraída de base de datos COD [43].

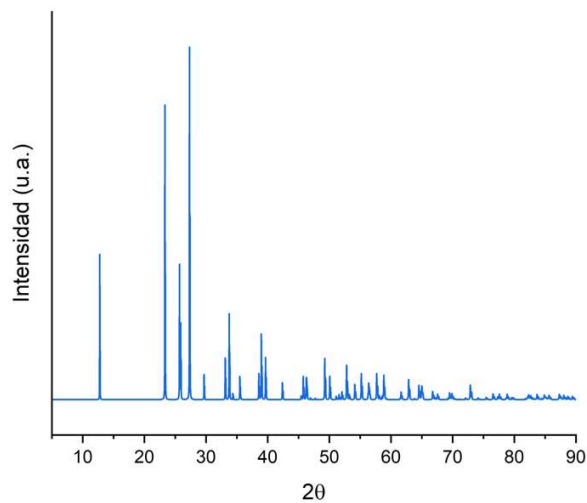


Figura 7.13 Difractograma de MoO_3 extraída de base de datos COD [44].

7.10. TPR – H₂ soportes

En el presente anexo, se muestran los perfiles TPR – H₂ para cada soporte sintetizado para la presente investigación.

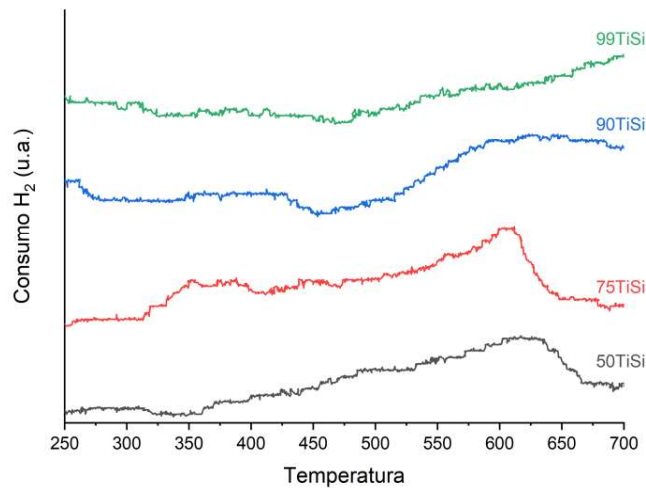
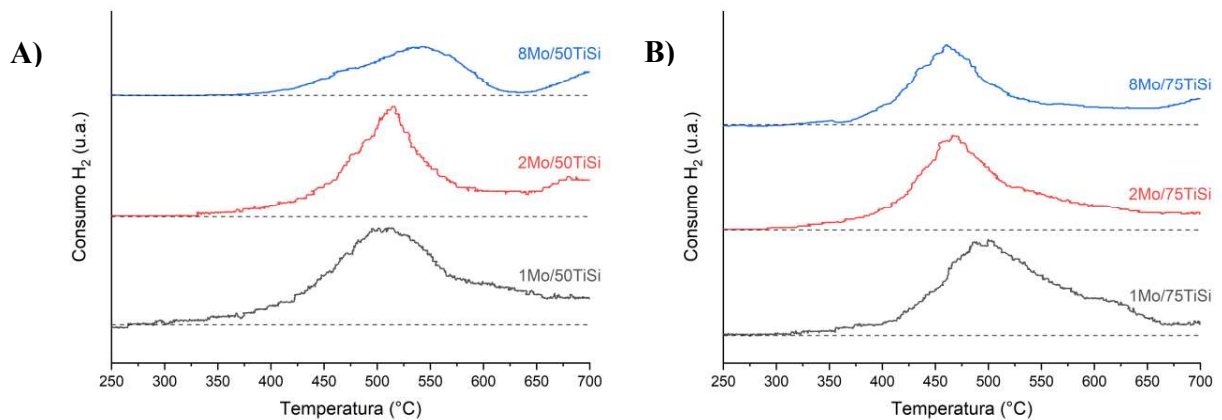


Figura 7.14 TPR-H₂ de soportes.

7.11. TPR – H₂ catalizadores

En el presente anexo, se muestran los perfiles TPR – H₂ normalizados por la carga de molibdeno para cada uno de los catalizadores.



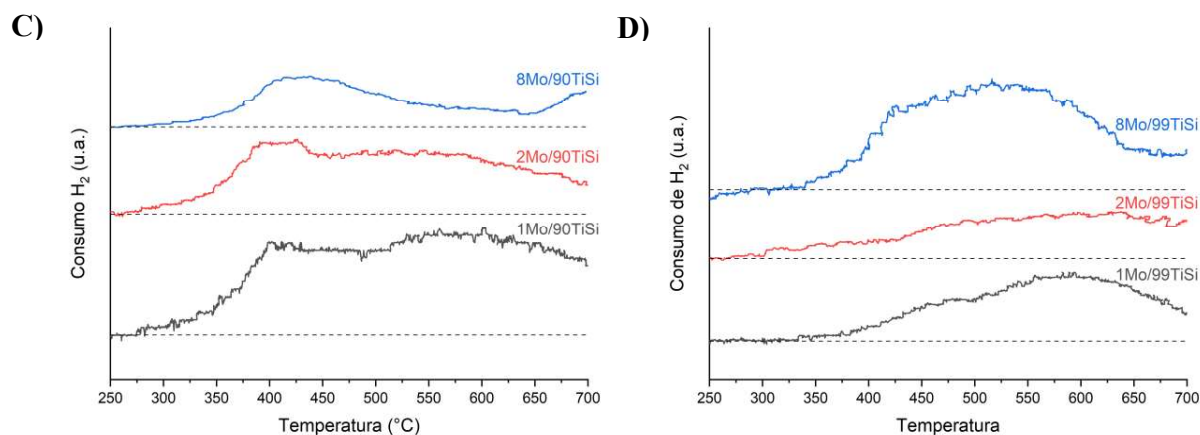


Figura 7.15 Perfiles TPR- H_2 normalizados por carga de molibdeno para catalizadores soportados sobre: A) 50TiSi, B) 75TiSi, C) 90TiSi y D) 99TiSi.

A continuación, se presenta los consumos experimentales de H_2 para cada catalizador, a excepción de los soportados sobre 99TiSi, pues, debido a su bajo contenido molar de molibdeno, no se aprecia de forma clara la reducción del MoO_3 .

Tabla 7.11 Consumo de H_2 experimental para catalizadores soportados sobre 50TiSi, 75TiSi y 90TiSi.

Catalizador	Consumo de H_2 experimental ($mmol H_2/mmole Mo$)
1Mo/50TiSi	1.7
2Mo/50TiSi	1.2
8Mo/75TiSi	1.0
1Mo/75TiSi	2.0
2Mo/75TiSi	1.6
8Mo/75TiSi	1.1
1Mo/90TiSi	3.3
2Mo/90TiSi	2.9
8Mo/90TiSi	1.4

7.12. Cálculo de conversión

Como ejemplo de cálculo de conversión, se presenta el caso del catalizador 2Mo/90TiSi a una temperatura de reacción de $200^\circ C$, donde los flujos molares de entrada y salida son:

- Flujo MeOH entrada: 0.0025 mol/h
- Flujo MeOH salida: 0.0020 mol/h

Por lo tanto, la conversión para este caso es:

$$X_{MeOH} = \frac{0.0025 - 0.0020}{0.0025} \cdot 100 \Rightarrow X_{MeOH} = 20.35\%$$

Este proceso se repitió para cada uno de los catalizadores involucrados en la presente investigación, obteniéndose las conversiones de MeOH, las cuales se presentan en las tablas a continuación.

Tabla 7.12 Conversiones de MeOH de catalizadores con carga de 1Mo/nm².

Temperatura	50TiSi	75TiSi	90TiSi	99TiSi
100°C	-	-	-	-
125°C	0.00	-	-	-
150°C	1.07	-	0.00	-
175°C	6.10	0.00	2.95	-
200°C	12.15	3.77	6.59	0.00
225°C	18.08	11.43	15.82	3.70
250°C	30.42	33.55	33.53	8.97
275°C	67.55	67.81	59.71	19.09
300°C	86.25	89.31	75.46	29.15

Tabla 7.13 Conversiones de MeOH de catalizadores con carga de 2Mo/nm².

Temperatura	50TiSi	75TiSi	90TiSi	99TiSi
100°C	0.00	0.00	0.00	0.00
125°C	0.00	0.00	1.22	0.00
150°C	0.58	0.00	5.51	2.69
175°C	3.17	4.30	10.76	5.47
200°C	8.90	11.80	20.35	9.74
225°C	16.81	29.63	42.97	14.47
250°C	35.97	64.06	84.56	21.06
275°C	65.11	89.81	96.38	36.30
300°C	89.38	98.25	100.00	61.21

Tabla 7.14 Conversiones de MeOH de catalizadores con carga de 8Mo/nm².

Temperatura	50TiSi	75TiSi	90TiSi	99TiSi
100°C	0.00	0.00	0.00	0.00
125°C	3.93	0.21	1.19	0.47
150°C	6.74	13.47	5.33	2.10
175°C	12.90	17.72	13.75	6.18
200°C	19.35	23.10	28.51	13.25
225°C	28.90	32.28	62.73	27.93
250°C	44.45	57.23	94.86	57.29
275°C	65.54	91.50	100.00	95.23
300°C	87.40	99.63	100.00	100.00

7.13. Cálculo de selectividad

Como ejemplo de cálculo, se presenta la selectividad a DMM – MF del catalizador 2Mo/90TiSi a una temperatura de 250°C, donde los flujos molares son:

- Flujo FA: 0.00040 mol/h
- Flujo DMM – MF: 0.00021 mol/h

- Flujo CO: 0.00021 mol/h
- Flujo CO₂: 0.000014 mol/h

Cabe destacar que, ante la imposibilidad de diferenciar entre DMM y MF, para el cálculo de la selectividad a DMM–MF, se utiliza la cantidad de carbonos del MF, dado que se prefiere infravalorar los valores obtenidos. Por lo tanto, la selectividad a DMM – MF para este caso es:

$$S_{DMM/MF} = \frac{2 \cdot 0.00021}{0.00040 + 2 \cdot 0.00021 + 0.00021 + 0.000014} \cdot 100 \Rightarrow S_{DMM/MF} = 40.13\%$$

A continuación, se presentan las selectividades a los distintos productos de reacción para todos los catalizadores.

Tabla 7.15 Selectividades de catalizadores soportados sobre 50TiSi.

Temperatura	1Mo/50TiSi			
	FA	DMM – MF	CO	CO ₂
100°C	-	-	-	-
125°C	0.00	0.00	0.00	0.00
150°C	0.00	0.00	0.00	0.00
175°C	0.00	0.00	0.00	0.00
200°C	100.00	0.00	0.00	0.00
225°C	89.49	10.51	0.00	0.00
250°C	86.63	10.97	2.40	0.00
275°C	77.81	12.74	9.45	0.00
300°C	61.88	2.70	34.04	1.38
Temperatura	2Mo/50TiSi			
	FA	DMM – MF	CO	CO ₂
100°C	0.00	0.00	0.00	0.00
125°C	0.00	0.00	0.00	0.00
150°C	0.00	0.00	0.00	0.00
175°C	65.18	34.82	0.00	0.00
200°C	70.86	29.14	0.00	0.00
225°C	82.90	17.10	0.00	0.00
250°C	79.19	16.75	4.06	0.00
275°C	70.03	13.42	16.56	0.00
300°C	53.01	1.77	44.12	1.11
Temperatura	8Mo/50TiSi			
	FA	DMM – MF	CO	CO ₂
100°C	0.00	0.00	0.00	0.00
125°C	0.00	0.00	0.00	0.00
150°C	28.68	71.32	0.00	0.00
175°C	34.81	65.19	0.00	0.00
200°C	52.42	47.58	0.00	0.00
225°C	71.78	28.22	0.00	0.00
250°C	76.27	23.73	0.00	0.00
275°C	82.26	17.74	0.00	0.00
300°C	70.56	6.06	23.38	0.00

Tabla 7.16 Selectividades de catalizadores soportados sobre 75TiSi.

Temperatura	1Mo/75TiSi			
	FA	DMM – MF	CO	CO ₂
100°C	-	-	-	-
125°C	-	-	-	-
150°C	-	-	-	-
175°C	0.00	0.00	0.00	0.00
200°C	75.27	24.73	0.00	0.00
225°C	88.06	11.94	0.00	0.00
250°C	82.06	14.26	3.68	0.00
275°C	67.32	16.75	14.78	1.15
300°C	47.68	0.00	50.22	2.10
Temperatura	2Mo/75TiSi			
	FA	DMM – MF	CO	CO ₂
100°C	0.00	0.00	0.00	0.00
125°C	0.00	0.00	0.00	0.00
150°C	0.00	0.00	0.00	0.00
175°C	67.54	32.46	0.00	0.00
200°C	82.60	17.40	0.00	0.00
225°C	82.70	17.30	0.00	0.00
250°C	71.21	22.32	5.96	0.52
275°C	50.55	5.83	41.66	1.95
300°C	24.51	0.00	73.73	1.76
Temperatura	8Mo/75TiSi			
	FA	DMM – MF	CO	CO ₂
100°C	0.00	0.00	0.00	0.00
125°C	0.00	0.00	0.00	0.00
150°C	0.00	0.00	0.00	0.00
175°C	100.00	0.00	0.00	0.00
200°C	75.58	24.42	0.00	0.00
225°C	87.93	12.07	0.00	0.00
250°C	80.33	12.82	6.85	0.00
275°C	70.68	4.72	24.60	0.00
300°C	42.12	0.00	56.66	1.22

Tabla 7.17 Selectividades de catalizadores soportados sobre 90TiSi.

Temperatura	1Mo/90TiSi			
	FA	DMM – MF	CO	CO ₂
100°C	-	-	-	-
125°C	-	-	-	-
150°C	0.00	0.00	0.00	0.00
175°C	0.00	0.00	0.00	0.00
200°C	0.00	0.00	0.00	0.00
225°C	55.23	44.77	0.00	0.00
250°C	50.43	35.68	6.80	7.14
275°C	38.86	27.01	26.52	7.61
300°C	29.81	3.37	59.16	7.67
Temperatura	2Mo/90TiSi			
	FA	DMM – MF	CO	CO ₂
100°C	0.00	0.00	0.00	0.00
125°C	0.00	0.00	0.00	0.00
150°C	0.00	0.00	0.00	0.00
175°C	54.49	45.51	0.00	0.00
200°C	60.00	40.00	0.00	0.00
225°C	59.05	36.30	4.64	0.00
250°C	38.51	40.13	20.04	1.32
275°C	21.22	1.25	74.86	2.66
300°C	5.79	0.00	91.40	2.81
Temperatura	8Mo/90TiSi			
	FA	DMM – MF	CO	CO ₂
100°C	0.00	0.00	0.00	0.00
125°C	61.91	38.09	0.00	0.00
150°C	64.68	35.32	0.00	0.00
175°C	74.41	25.59	0.00	0.00
200°C	84.83	15.17	0.00	0.00
225°C	84.37	15.63	0.00	0.00
250°C	82.34	6.78	10.88	0.00
275°C	43.22	0.00	56.78	0.00
300°C	11.34	0.00	88.66	0.00

Tabla 7.18 Selectividades de catalizadores soportados sobre 99TiSi.

Temperatura	1Mo/99TiSi			
	FA	DMM – MF	CO	CO ₂
100°C	-	-	-	-
125°C	-	-	-	-
150°C	-	-	-	-
175°C	-	-	-	-
200°C	0.00	0.00	0.00	0.00
225°C	0.00	0.00	0.00	0.00
250°C	0.00	0.00	0.00	0.00
275°C	100.00	0.00	0.00	0.00
300°C	77.90	6.64	11.88	3.58
Temperatura	2Mo/99TiSi			
	FA	DMM – MF	CO	CO ₂
100°C	0.00	0.00	0.00	0.00
125°C	0.00	0.00	0.00	0.00
150°C	0.00	0.00	0.00	0.00
175°C	0.00	0.00	0.00	0.00
200°C	0.00	0.00	0.00	0.00
225°C	0.00	0.00	0.00	0.00
250°C	72.60	27.40	0.00	0.00
275°C	67.51	22.44	10.05	0.00
300°C	50.44	11.89	34.01	3.67
Temperatura	8Mo/99TiSi			
	FA	DMM – MF	CO	CO ₂
100°C	0.00	0.00	0.00	0.00
125°C	0.00	0.00	0.00	0.00
150°C	0.00	0.00	0.00	0.00
175°C	81.63	9.19	0.00	0.00
200°C	87.37	6.32	0.00	0.00
225°C	89.35	5.33	0.00	0.00
250°C	84.45	6.27	3.02	0.00
275°C	70.01	3.00	23.99	0.00
300°C	29.84	0.00	69.49	0.67

7.14. Cálculo de rendimiento

Como ejemplo de cálculo, se presenta el rendimiento a FA del catalizador 2Mo/90TiSi a una temperatura de 225°C, utilizando los siguientes datos:

- Flujo MeOH entrada: 0.0025 mol/h
- Flujo FA: 0.00024 mol/h
- Reacción: $\text{MeOH} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{FA} + 2\text{H}_2\text{O}$

Por ende, el rendimiento a FA para este catalizador es:

$$Y_{FA} = \frac{0.00024/1}{0.0025/1} \cdot 100 \Rightarrow Y_{FA} = 9.55\%$$

A continuación, se presentan las selectividades a los distintos productos de reacción para todos los catalizadores.

Tabla 7.19 Rendimientos de catalizadores soportados sobre 50TiSi.

Temperatura	1Mo/50TiSi			
	FA	DMM – MF	CO	CO ₂
100°C	-	-	-	-
125°C	0.00	0.00	0.00	0.00
150°C	0.00	0.00	0.00	0.00
175°C	0.00	0.00	0.00	0.00
200°C	2.41	0.00	0.00	0.00
225°C	7.60	0.89	0.00	0.00
250°C	16.62	2.10	0.46	0.00
275°C	30.02	4.91	3.65	0.00
300°C	40.83	1.78	22.46	0.91
Temperatura	2Mo/50TiSi			
	FA	DMM – MF	CO	CO ₂
100°C	0.00	0.00	0.00	0.00
125°C	0.00	0.00	0.00	0.00
150°C	0.00	0.00	0.00	0.00
175°C	1.52	0.81	0.00	0.00
200°C	3.07	1.26	0.00	0.00
225°C	8.57	1.77	0.00	0.00
250°C	16.38	3.47	0.84	0.00
275°C	25.62	4.91	6.06	0.00
300°C	27.55	0.92	22.93	0.57
Temperatura	8Mo/50TiSi			
	FA	DMM – MF	CO	CO ₂
100°C	0.00	0.00	0.00	0.00
125°C	0.00	0.00	0.00	0.00
150°C	0.25	0.62	0.00	0.00
175°C	0.75	1.41	0.00	0.00
200°C	2.03	1.84	0.00	0.00
225°C	5.29	2.08	0.00	0.00
250°C	10.07	3.13	0.00	0.00
275°C	15.06	3.25	0.00	0.00
300°C	15.73	1.35	5.21	0.00

Tabla 7.20 Rendimientos de catalizadores soportados sobre 75TiSi.

Temperatura	1Mo/75TiSi			
	FA	DMM – MF	CO	CO ₂
100°C	-	-	-	-
125°C	-	-	-	-
150°C	-	-	-	-
175°C	0.00	0.00	0.00	0.00
200°C	2.66	0.87	0.00	0.00
225°C	8.52	1.16	0.00	0.00
250°C	18.88	3.28	0.85	0.00
275°C	33.52	8.34	7.36	0.57
300°C	43.15	0.00	45.45	1.90
Temperatura	2Mo/75TiSi			
	FA	DMM – MF	CO	CO ₂
100°C	0.00	0.00	0.00	0.00
125°C	0.00	0.00	0.00	0.00
150°C	0.00	0.00	0.00	0.00
175°C	1.90	0.91	0.00	0.00
200°C	5.80	1.22	0.00	0.00
225°C	12.53	2.62	0.00	0.00
250°C	20.48	6.42	1.71	0.15
275°C	26.84	3.10	22.12	1.04
300°C	20.34	0.00	61.19	1.46
Temperatura	8Mo/75TiSi			
	FA	DMM – MF	CO	CO ₂
100°C	0.00	0.00	0.00	0.00
125°C	0.00	0.00	0.00	0.00
150°C	0.00	0.00	0.00	0.00
175°C	1.45	0.00	0.00	0.00
200°C	2.70	0.87	0.00	0.00
225°C	7.92	1.09	0.00	0.00
250°C	21.97	3.51	1.87	0.00
275°C	26.31	1.76	9.16	0.00
300°C	18.57	0.00	24.98	0.54

Tabla 7.21 Rendimientos de catalizadores soportados sobre 90TiSi.

Temperatura	1Mo/90TiSi			
	FA	DMM – MF	CO	CO ₂
100°C	-	-	-	-
125°C	-	-	-	-
150°C	0.00	0.00	0.00	0.00
175°C	0.00	0.00	0.00	0.00
200°C	0.00	0.00	0.00	0.00
225°C	1.84	1.49	0.00	0.00
250°C	5.57	3.94	0.75	0.79
275°C	10.63	7.39	7.26	2.08
300°C	20.03	2.26	39.74	5.15
Temperatura	2Mo/90TiSi			
	FA	DMM – MF	CO	CO ₂
100°C	0.00	0.00	0.00	0.00
125°C	0.00	0.00	0.00	0.00
150°C	0.00	0.00	0.00	0.00
175°C	1.56	1.30	0.00	0.00
200°C	3.33	2.22	0.00	0.00
225°C	9.55	5.87	0.75	0.00
250°C	15.97	16.65	8.31	0.55
275°C	17.03	1.00	60.09	2.14
300°C	5.79	0.00	91.28	2.80
Temperatura	8Mo/90TiSi			
	FA	DMM – MF	CO	CO ₂
100°C	0.00	0.00	0.00	0.00
125°C	0.82	0.51	0.00	0.00
150°C	2.96	1.61	0.00	0.00
175°C	8.71	2.99	0.00	0.00
200°C	22.52	4.03	0.00	0.00
225°C	41.79	7.74	0.00	0.00
250°C	44.88	3.69	5.93	0.00
275°C	16.87	0.00	22.16	0.00
300°C	3.66	0.00	28.59	0.00

Tabla 7.22 Rendimientos de catalizadores soportados sobre 99TiSi.

Temperatura	1Mo/99TiSi			
	FA	DMM – MF	CO	CO ₂
100°C	-	-	-	-
125°C	-	-	-	-
150°C	-	-	-	-
175°C	-	-	-	-
200°C	0.00	0.00	0.00	0.00
225°C	0.00	0.00	0.00	0.00
250°C	0.00	0.00	0.00	0.00
275°C	5.20	0.00	0.00	0.00
300°C	11.21	0.96	1.71	0.52
Temperatura	2Mo/99TiSi			
	FA	DMM – MF	CO	CO ₂
100°C	0.00	0.00	0.00	0.00
125°C	0.00	0.00	0.00	0.00
150°C	0.00	0.00	0.00	0.00
175°C	0.00	0.00	0.00	0.00
200°C	0.00	0.00	0.00	0.00
225°C	0.00	0.00	0.00	0.00
250°C	2.27	0.86	0.00	0.00
275°C	7.28	2.42	1.08	0.00
300°C	13.07	3.08	8.81	0.95
Temperatura	8Mo/99TiSi			
	FA	DMM – MF	CO	CO ₂
100°C	0.00	0.00	0.00	0.00
125°C	0.81	0.00	0.00	0.00
150°C	1.42	0.00	0.00	0.00
175°C	3.06	0.69	0.00	0.00
200°C	8.65	1.25	0.00	0.00
225°C	17.99	2.14	0.00	0.00
250°C	29.43	4.37	1.05	0.00
275°C	29.30	2.51	10.04	0.00
300°C	14.87	0.00	34.63	0.33

7.15. Resultado de actividad catalítica

En el presente anexo, se presentan las gráficas de conversión de metanol, selectividad y rendimiento de cada producto de reacción para cada catalizador presente en este estudio.

7.15.1. Catalizadores soportados sobre 50TiSi

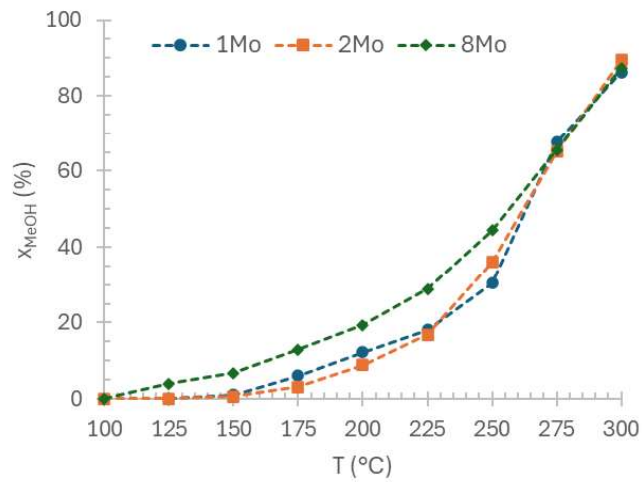


Figura 7.16 Conversión de MeOH de catalizadores soportados sobre 50TiSi.

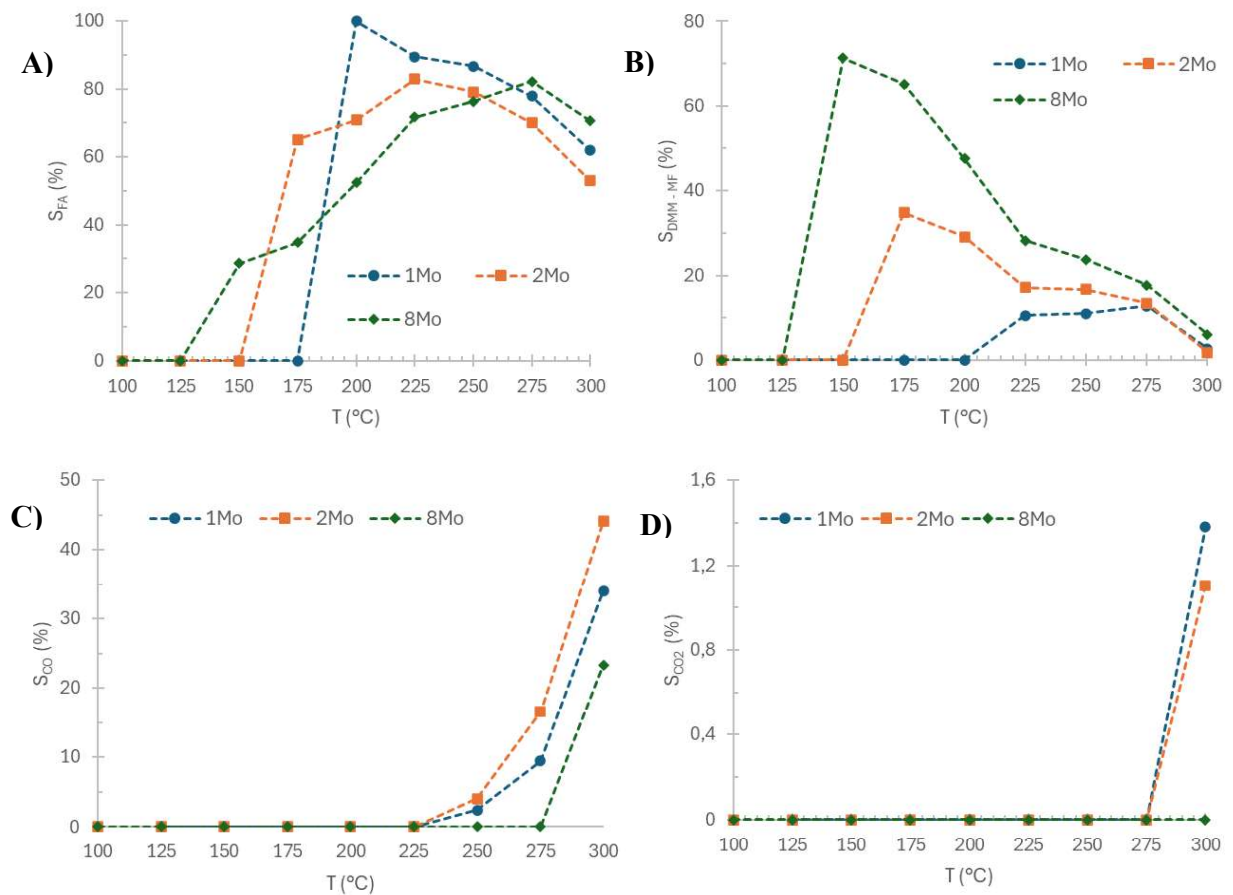


Figura 7.17 Selectividad de: A) FA, B) DMM-MF, C) CO y D) CO₂ para catalizadores soportados sobre 50TiSi.

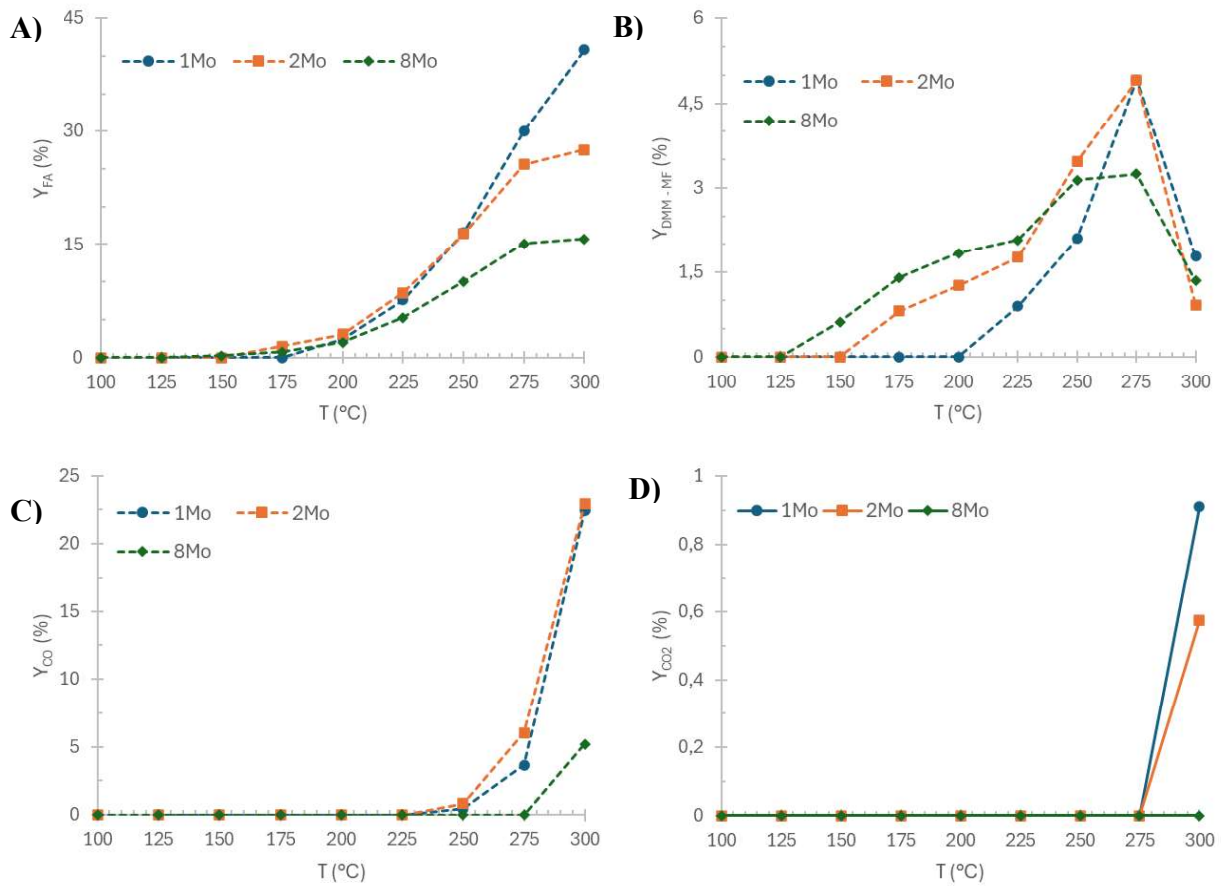


Figura 7.18 Rendimiento a: A) FA, B) DMM-MF, C) CO y D) CO₂ para catalizadores soportados sobre 50TiSi.

7.15.2. Catalizadores soportados sobre 75TiSi

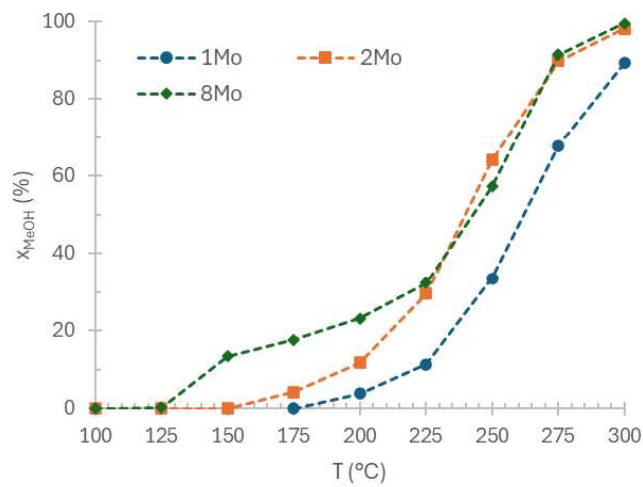


Figura 7.19 Conversión de MeOH de catalizadores soportados sobre 75TiSi.

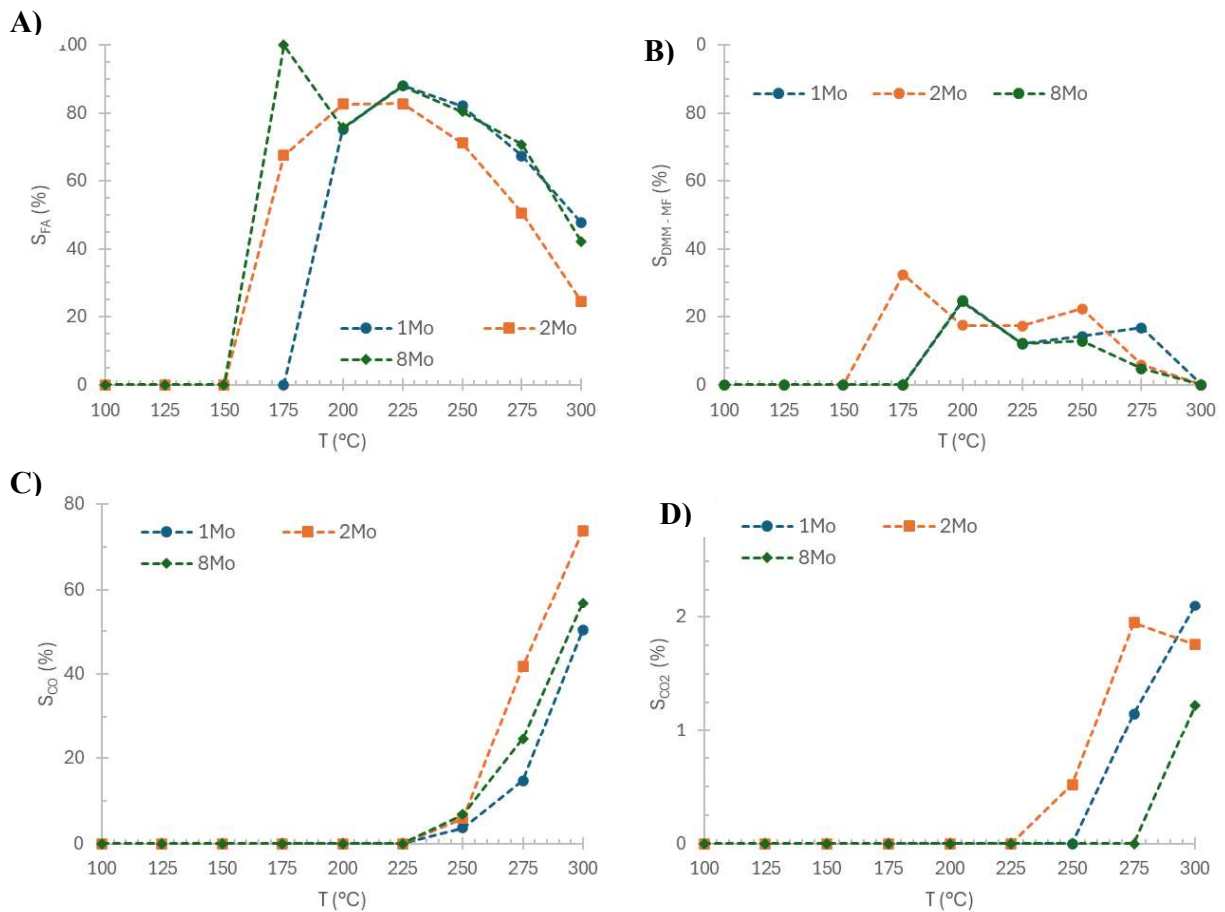


Figura 7.20 Selectividad de: A) FA, B) DMM–MF, C) CO y D) CO₂ para catalizadores soportados sobre 75TiSi.

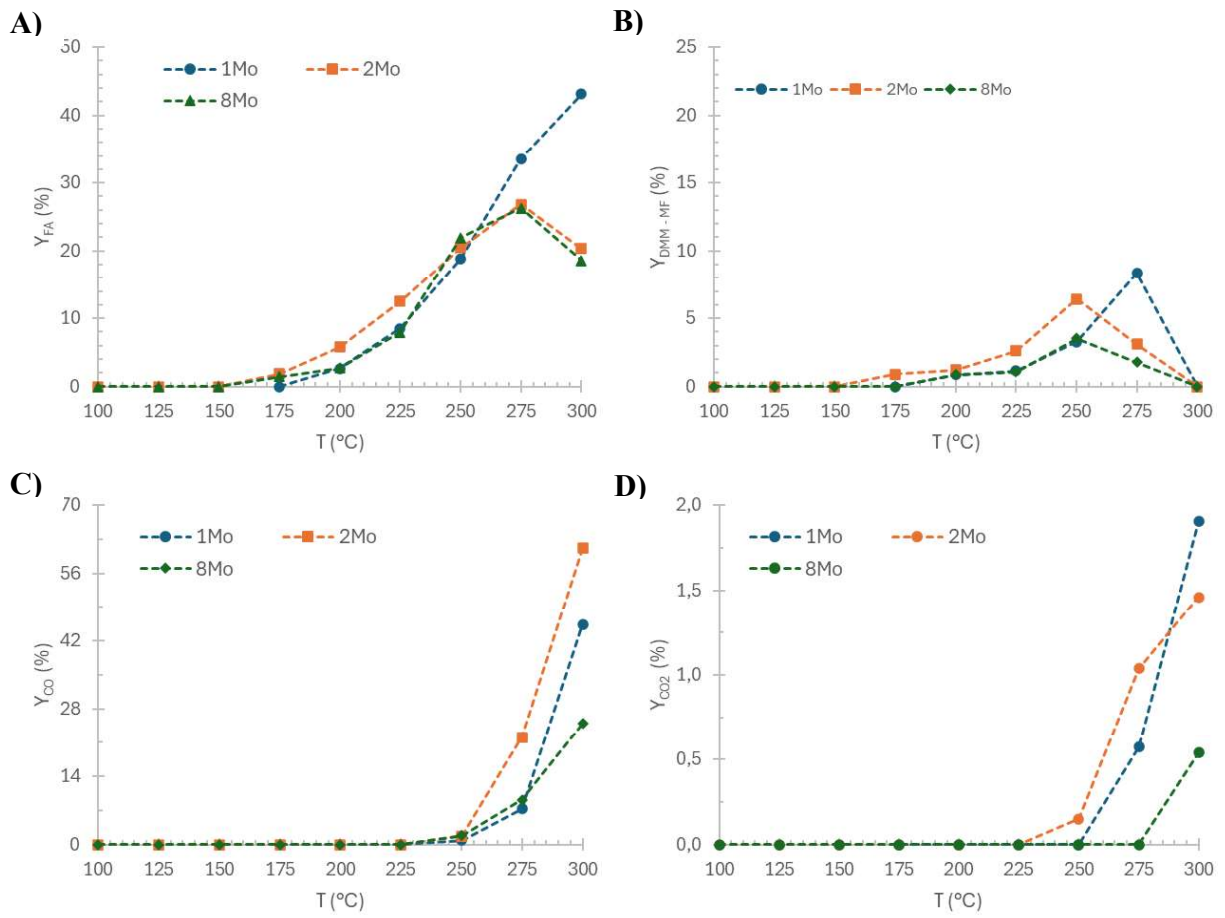


Figura 7.21 Rendimiento a: A) FA, B) DMM-MF, C) CO y D) CO₂ para catalizadores soportados sobre 75TiSi.

7.15.3. Catalizadores soportados sobre 90TiSi

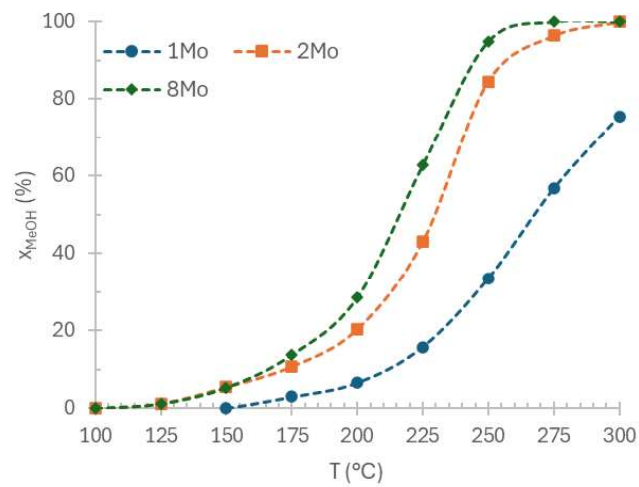


Figura 7.22 Conversión de MeOH de catalizadores soportados sobre 90TiSi.

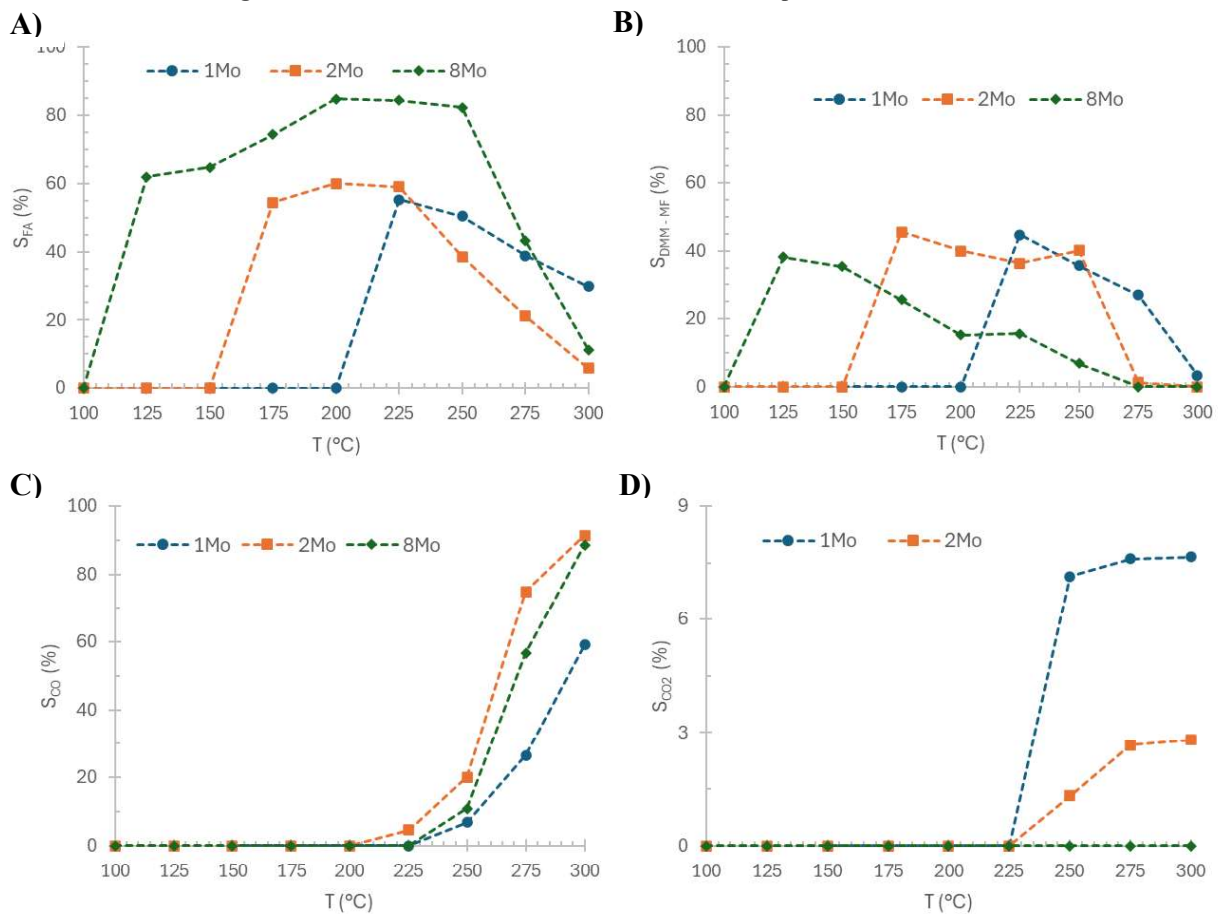


Figura 7.23 Selectividad de: A) FA, B) DMM–MF, C) CO y D) CO₂ para catalizadores soportados sobre 90TiSi.

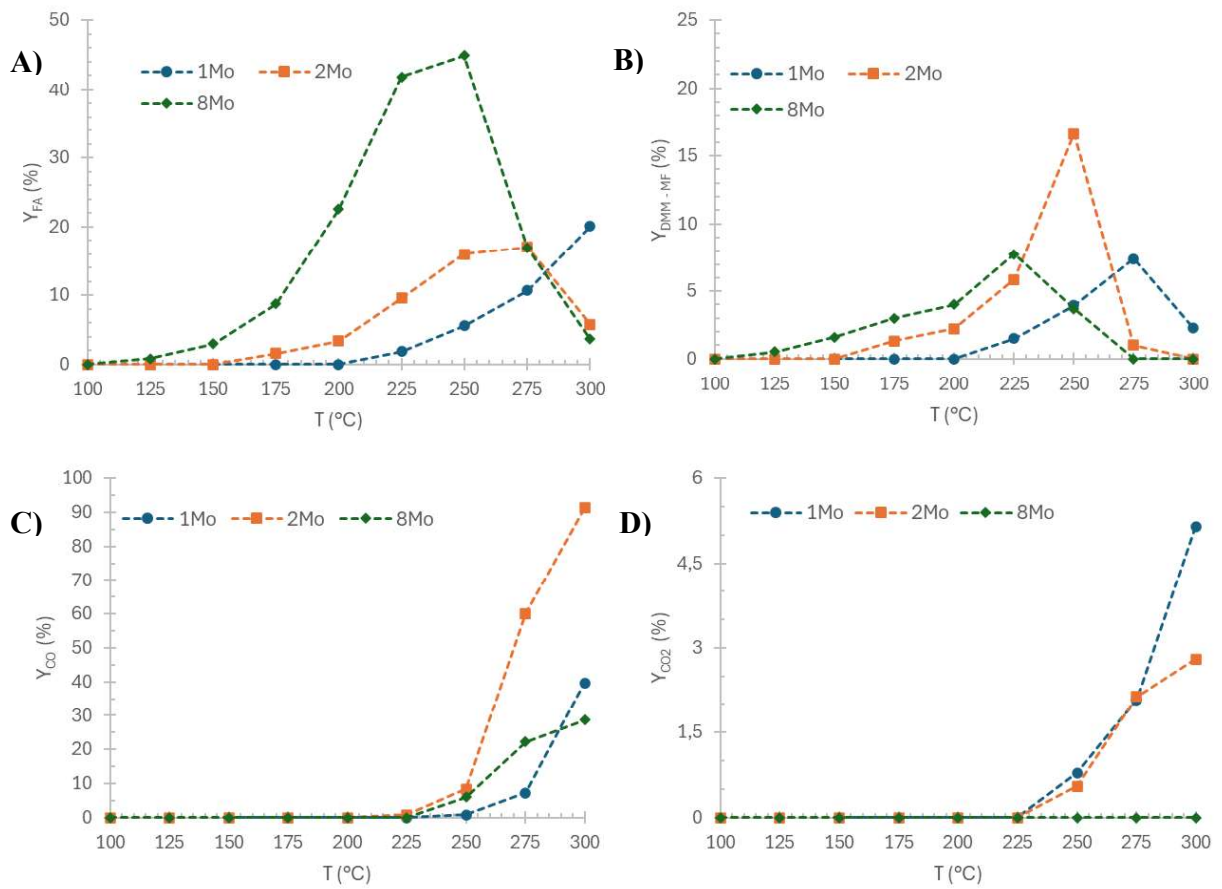


Figura 7.24 Rendimiento a: A) FA, B) DMM–MF, C) CO y D) CO₂ para catalizadores soportados sobre 90TiSi.

7.15.4. Catalizadores soportados sobre 99TiSi

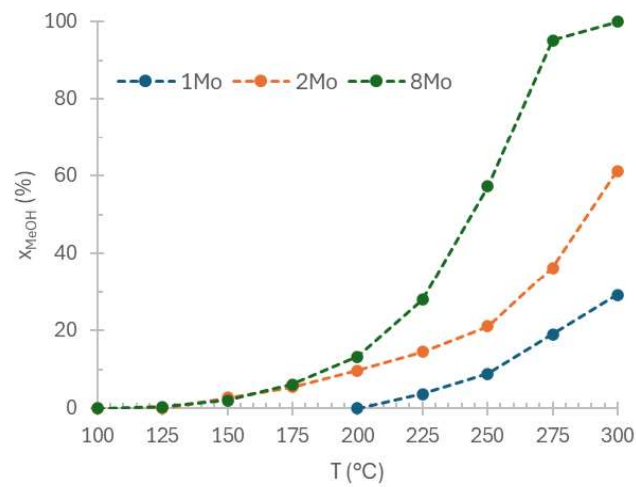


Figura 7.25 Conversión de MeOH de catalizadores soportados sobre 99TiSi.

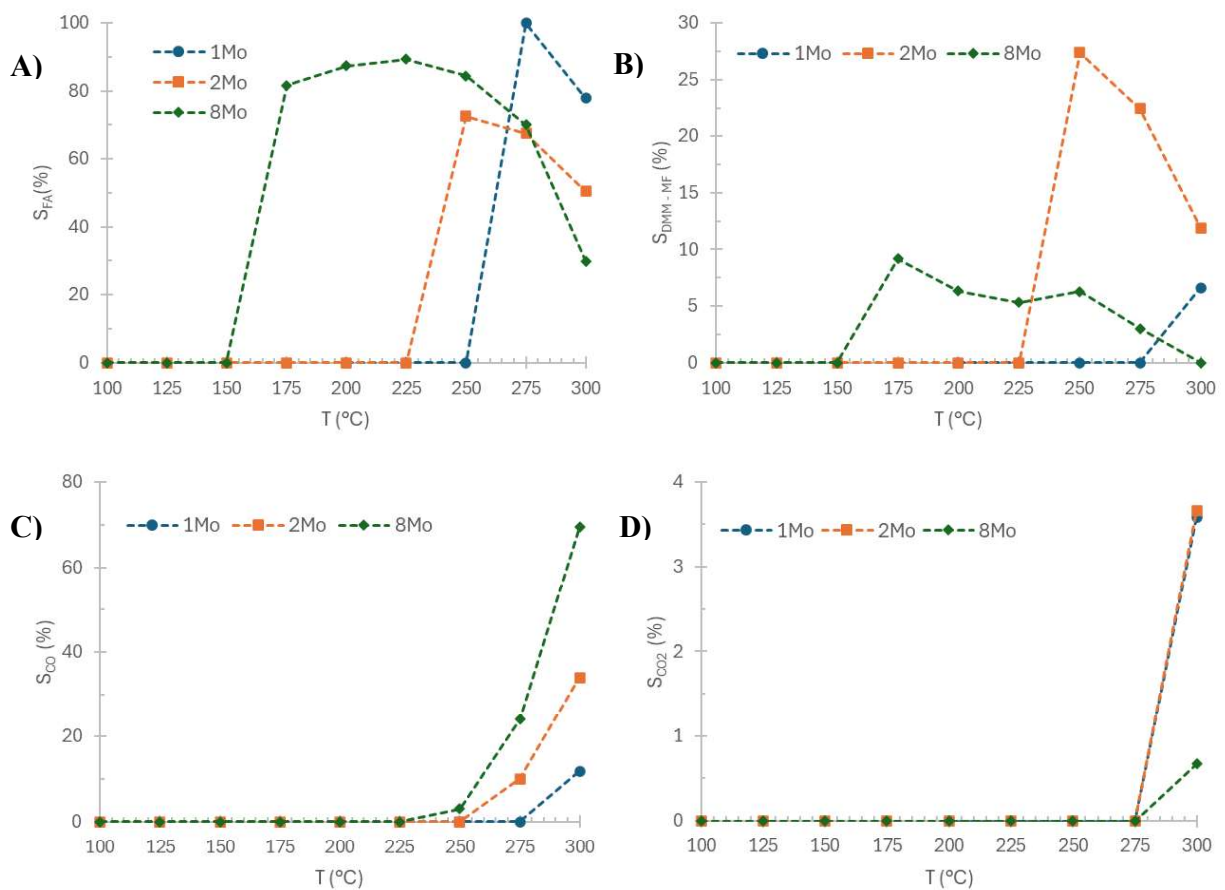


Figura 7.26 Selectividad de: A) FA, B) DMM-MF, C) CO y D) CO₂ para catalizadores soportados sobre 99TiSi.

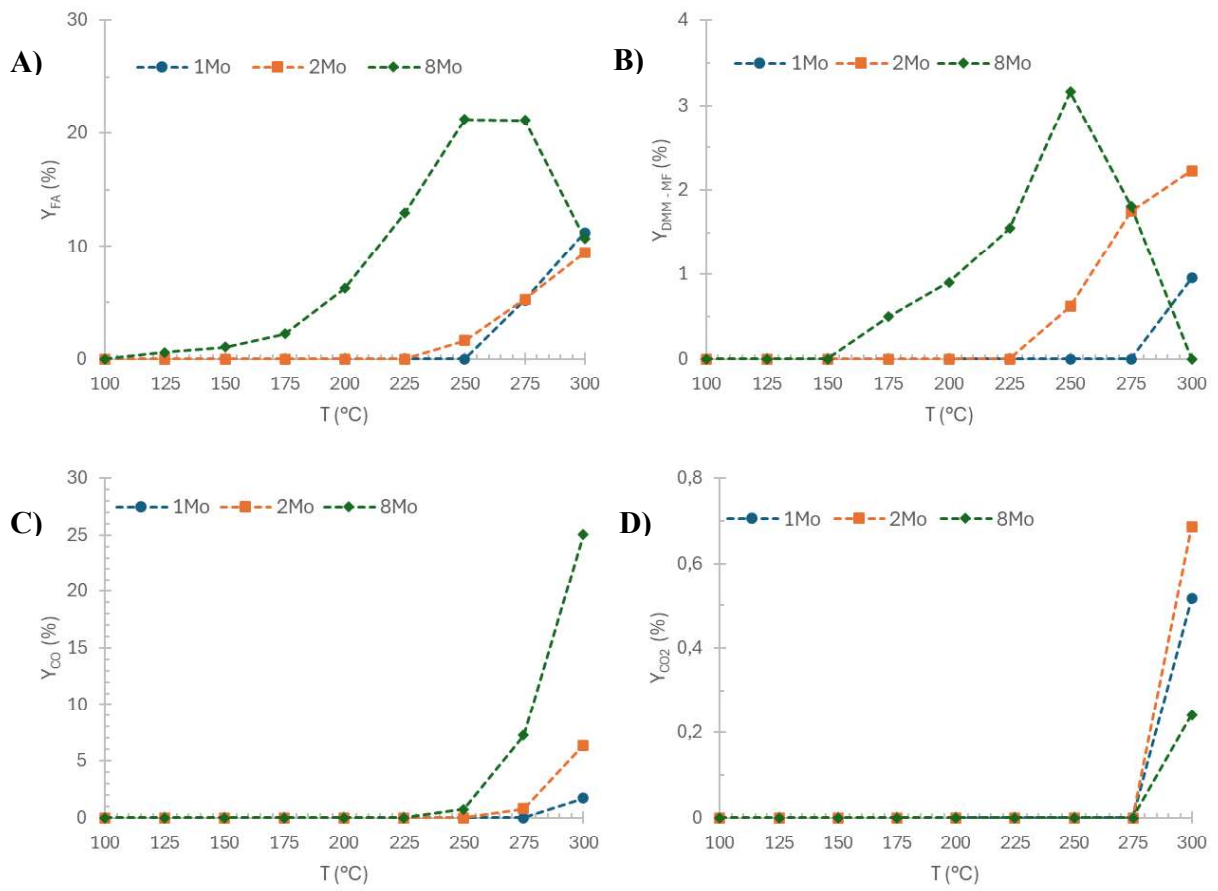


Figura 7.27 Rendimiento a) A) FA, B) DMM-MF, C) CO y D) CO₂ para catalizadores soportados sobre 99TiSi.

7.16. Referencias adicionales

- [39] W. A. Dietz, "Response Factors for Gas Chromatographic Analyses," *J Chromatogr Sci*, vol. 5, no. 2, pp. 68–71, Feb. 1967, doi: 10.1093/chromsci/5.2.68.
- [40] J. T. Scanlon and D. E. Willis, "Calculation of Flame Ionization Detector Relative Response Factors Using the Effective Carbon Number Concept," *J Chromatogr Sci*, vol. 23, no. 8, pp. 333–340, Aug. 1985, doi: 10.1093/chromsci/23.8.333.
- [41] Beach Connor and Dauenhauer Paul, "Accurate Quantification of CO, CO₂, Formamide, Formaldehyde, and Formic Acid by GC/FID and the Polyarc Reactor," <https://www.lqa.com/resources/accurate-quantification-of-co-co2-formamide-formaldehyde-and-formic-acid-by-gc-fid-and-the-polyarc-reactor/>.
- [42] M. Morvai, I. Palyka, and I. Molnar-Perl, "Flame Ionization Detector Response Factors Using the Effective Carbon Number Concept in the Quantitative Analysis of Esters," *J Chromatogr Sci*, vol. 30, no. 11, pp. 448–452, Nov. 1992, doi: 10.1093/chromsci/30.11.448.
- [43] M. Rezaee, S. M. Mousavi Khoie, and K. H. Liu, "The role of brookite in mechanical activation of anatase-to-rutile transformation of nanocrystalline TiO₂: An XRD and Raman spectroscopy investigation," *CrystEngComm*, vol. 13, no. 16, p. 5055, 2011, doi: 10.1039/c1ce05185g.
- [44] W. A. Sławiński, Ø. S. Fjellvåg, A. Ruud, and H. Fjellvåg, "A novel polytype – the stacking fault based γ -MoO₃ nanobelts," *Acta Crystallogr B Struct Sci Cryst Eng Mater*, vol. 72, no. 2, pp. 201–208, Apr. 2016, doi: 10.1107/S2052520615024804.