



**UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
METROPOLITANA**
Unidad Iztapalapa

**División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Posgrado en Ciencias (Ingeniería Química)**

**”Análisis Cinético de la Deshidrogenación Oxidativa
de Etano: Mecanismo de Reacción y
Aproximaciones Microscópicas”**

TESIS

Que para obtener el grado de:
Doctor en Ciencias (Ingeniería Química)

PRESENTA:

José Fernando Durán Pérez

2192802736

ORCID: 0009-0005-6902-6131

josefedupe@hotmail.com

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Carlos Omar Castillo Araiza

CODIRECTOR DE TESIS:

Dr. Julio César García Martínez

JURADO:

Presidente: Dr. Tomás Viveros García

Secretario: Dr. José Antonio Colín Luna

Vocal: Dr. Oscar Ovalle Encinia

Vocal: Dr. Victor Alejandro Suárez Toriello

Vocal: Dr. Edgar Ramírez Jiménez

Vocal: Dr. Leo Alvarado Perea

Iztapalapa, Ciudad de México a 24 de Marzo 2025

Agradecimientos

Agradezco profundamente a mis padres y a mi hermano, Josefina Pérez Martínez, Lorenzo Durán Ángeles y Juan Jesús Durán Pérez, por su paciencia y apoyo incondicional durante todo este tiempo. Los quiero mucho.

Asimismo, quiero expresar mi agradecimiento al Dr. Carlos Omar Castillo Araiza por sus valiosas discusiones, que siempre enriquecieron este trabajo, y por su amistad y confianza. De igual manera, agradezco al Dr. Julio César García Martínez por su amistad, apoyo y sugerencias que mejoraron este trabajo. También extendiendo mi agradecimiento a los colaboradores de este trabajo y miembros del grupo de investigación, Dr. Guillermo Rivera y Dr. Carlos Alvarado, pues estoy seguro de que sin su apoyo este trabajo no habría sido posible.

Finalmente, quiero agradecer a todos mis compañeros de laboratorio: Gerardo Gómez, Alberto Hernández, Dalia Dorantes, Itzayana Pinzón, Moisés Couder, Ilda Santos, Francisco Huerta, Jeraldine Núñez, Francisco Hernández, Raquel Méndez, Alexis Gómez, Tania Sandoval, Emily Moreno, Guillermo Rivera, Carlos Alvarado, Alejandro Romero, Antonio Ayala y Brianda Rivera, con quienes siempre compartimos gratos momentos.

Resumen

Este trabajo aborda el análisis cinético de la deshidrogenación oxidativa de etano (DHO- C_2) siguiendo dos enfoques microscópicos. El primer enfoque se desarrolló a partir del planteamiento de un mecanismo de reacción o hipótesis mecanística congruente con las observaciones experimentales y teóricas encontradas en la literatura, las cuales señalan la existencia de especies de oxígeno de carácter nucleofílico y electrofílico, las cuales se distribuyen dependiendo de la composición de la superficie catalítica. A través de este enfoque se formuló un modelo cinético para los catalizadores de SnO_2 -NiO y MoVTaNbO. El segundo enfoque trata con la hipótesis mecanística planteada a partir de los estados de transición factibles encontrados en una investigación independiente del catalizador de MoVTaNbO y, de los cuales, también se obtiene la aproximación inicial de los parámetros cinéticos. En ambos enfoques se utilizó la ley de acción de masas y la teoría del campo medio para el planteamiento de las ecuaciones de velocidad contenidas en los modelos cinéticos propuestos. Así mismo, las constantes de velocidad fueron expresadas en la forma de la ecuación de Arrhenius, y las constantes de equilibrio en la forma de la ecuación de Van't Hoff. El análisis cinético siguiendo el primer enfoque, se realizó para el catalizador de SnO_2 -NiO, en donde la aproximación inicial de las energías de activación de cada paso elemental se obtuvo usando el modelo de Índice Unitario de Enlace - Potencial Exponencial Cuadrático (UBI-QEP, por sus siglas en inglés). Por otro lado, los factores pre-exponenciales fueron obtenidos a través de la correlación de las entalpías de formación del adsorbato con las funciones de partición usando una aproximación semi-empírica de la Teoría del Estado de Transición (TST, por sus siglas en inglés). Las energías de activación fueron corregidas por análisis de regresión usando datos experimentales y considerando la Ley de Hess para imponer consistencia termodinámica en el conjunto de parámetros, i.e. energías de activación y factores pre-exponenciales. En general, los resultados mostraron que el modelo describe adecuadamente los datos experimentales y que los parámetros resultantes son estadísticamente significativos. Mientras que la consistencia termodinámica y fenomenológica del conjunto de parámetros se realizó a través del cumplimiento del ciclo de Hess y de los criterios de Boudart. Los resultados sugieren que la primera abstracción de hidrógeno del etano, el rompimiento del

doble enlace del etileno, así como la desorción de agua de la superficie son los pasos con mayor demanda de energía en el mecanismo de reacción. Mientras que se observó, a través de simulaciones en régimen de control cinético, que flujos molares de entrada con relaciones de O_2/C_2H_6 menores a 1 son, en general, convenientes para incrementar la selectividad a etileno.

Así mismo, el análisis cinético para el catalizador de SnO_2 -NiO mostró describir adecuadamente los datos experimentales, en términos estadísticos y fenomenológicos. Lo anterior fue atribuido a la base fenomenológica con la que se definió la hipótesis mecanística, y al mismo tiempo, sugiere que esta pueda ser extendida para describir el comportamiento cinético del catalizador de MoVTaNbO. Lo anterior sugirió que la cinética de reacciones de oxidación y deshidrogenación oxidativa en ambos catalizadores se rigen bajo la misma el mismo mecanismo de reacción, esto es que, la hipótesis mecanística es extensible para este tipo de catalizadores. A partir de lo anterior, se pudo explicar la diferencia en selectividad hacia etileno para ambos catalizadores en términos de las energías de activación de los pasos que controlan cada ruta de reacción. En particular, la energía de activación para el rompimiento del doble enlace del etileno es mayor en el catalizador de MoVTaNbO comparada con la de SnO_2 -NiO, lo cual fue considerado como un factor determinante en explicar la mayor selectividad a etileno, observada en los catalizadores de MoVTaNbO.

El segundo enfoque se desarrolló partiendo de una concepción alternativa del sitio activo consistente con la hipótesis mecanística resultante de un análisis a través de la Teoría del Funcional de Densidad (DFT, por sus siglas en inglés). La concepción de sitio activo consistió en el conjunto de átomos metálicos oxidados, la cual fue usada para describir los pasos de deshidrogenación de etano hasta la formación de etileno. La oxidación de etileno se describió arbitrariamente siguiendo un esquema con pasos agrupados. Los parámetros obtenidos por DFT para los pasos de deshidrogenación fueron usados como primera aproximación durante el análisis de regresión. Los resultados sugirieron que, en general el modelo cinético, con la concepción alternativa del sitio activo, describe adecuadamente los datos experimentales de acuerdo con las pruebas estadísticas, y que, fundamentalmente, el conjunto de parámetros resultante no tiene variaciones superiores al 20 % con respecto a los valores iniciales obtenidos por DFT, lo cual sugiere que la conceptualización del sitio activo es un factor importante para definir un conjunto de parámetros cinéticos consistentes con los cálculos *ab initio*. Así mismo, se observó que el conjunto final de parámetros es consistente con la termodinámica clásica a través del ciclo de Hess. Si bien, la consistencia con los cálculos *ab initio* y con la termodinámica clásica es descrita únicamente para la ruta de deshidrogenación oxidativa de etano, actualmente el grupo de investigación se encuentra analizando los pasos elementales

para describir la oxidación completa de etileno, así como el mecanismo completo para un modelo de superficie para el catalizador de $\text{SnO}_2\text{-NiO}$.

Contenido

Índice de figuras	IX
Índice de tablas	XV
1. Introducción	1
2. Antecedentes	3
2.1. Catalizadores de Óxidos de Metales de Transición	3
2.1.1. Catalizadores basados en Níquel	6
2.1.2. Catalizadores basados en Molibdeno-Vanadio	7
2.2. Modelado de la cinética de la DHO-C ₂	9
2.3. Mecanismo de reacción	12
2.3.1. Primera aproximación	13
2.3.2. Segunda aproximación	17
2.3.3. Análisis multiescala para análisis cinético	21
2.3.4. Metodologías del análisis multiescala para cinéticas de reacción . .	22
3. Hipótesis	25

4. Objetivos	27
4.1. Objetivo general	27
4.2. Objetivos particulares	27
5. Metodología	29
5.1. Primera aproximación	29
5.2. Segunda aproximación	34
5.3. Modelo del reactor de laboratorio	36
5.4. Análisis de regresión	38
5.5. Evaluación del modelo cinético	40
5.5.1. Pruebas estadísticas	40
5.5.2. Pruebas fenomenológicas	42
6. Resultados y Discusión	45
6.1. Primera aproximación	45
6.1.1. Adecuabilidad del modelo	46
6.1.2. Análisis del comportamiento del catalizador de $\text{SnO}_2\text{-NiO}$	57
6.1.3. Extensión del mecanismo de reacción	63
6.2. Segunda aproximación	74
6.2.1. Adecuabilidad del modelo	74
6.2.2. Parámetros del modelo	80
7. Conclusiones	89

8. Bibliografía	93
Apéndice A. Datos experimentales	101
A.1. Catalizadores	101
A.2. Datos experimentales	103
Apéndice B. Criterios de cinética intrínseca	105
Apéndice C. Formulaciones y modelos ocupados para la escala microscópica	109
C.1. Modelo UBI-QEP para esquema de co-adsorción	109
C.2. Formulación para la primera aproximación: UBI-QEP-TST	114
C.3. Formulación para la segunda aproximación: <i>Ab initio</i> -TST	118

Índice de figuras

2.1. Adsorción y disociación de oxígeno sobre una superficie catalítica.	14
2.2. Pasos de deshidrogenación oxidativa para formación de etileno a partir de etano.	14
2.3. Formación de formaldehído a partir de la oxidación de etileno.	15
2.4. Formación de CO y CO ₂ a partir de la oxidación de formaldehído.	17
2.5. Modelo de superficie y conceptualización del sitio activo.	18
2.6. Mecanismo de reacción de la DHO-C ₂ y estados de transición estables sobre catalizadores MoVTaNbO de acuerdo con cálculos <i>ab initio</i> [1].	19
6.1. Diagrama de paridad de observaciones experimentales de flujo molar contra la predicción de flujo molar para la base de datos de SnO ₂ -NiO en el rango de condiciones de operación de 603.15 a 753.15 K y relaciones W/F _{0,C₂H₆} de 4.86 a 53.13 kg s mol ⁻¹ de C ₂ H ₆ y 1 atm.	47
6.2. Comparación de la selectividad y conversión experimentales y sus predicciones con modelo cinético para SnO ₂ -NiO en el rango de 603.15 a 753.15 K y relaciones W/F _{0,C₂H₆} de 4.86 a 53.13 kg s mol ⁻¹ de C ₂ H ₆ y 1 atm.	48
6.3. Distribución de las predicciones de fracción mol para el catalizador de SnO ₂ -NiO en el rango de 603.15 a 753.15 K y relaciones W/F _{0,C₂H₆} de 4.86 a 53.13 kg s mol ⁻¹ de C ₂ H ₆ y 1 atm.	49

6.4. Energías de activación para el catalizador de $\text{SnO}_2\text{-NiO}$ de los pasos elementales del mecanismo de reacción. Las líneas verticales indican la energía requerida para cada paso elemental.	51
6.5. Distribución de las predicciones de fracción de especies adsorbidas para el catalizador de $\text{SnO}_2\text{-NiO}$ en el rango de condiciones de operación de 603.15 a 753.15 K y relaciones $W/F_{0,\text{C}_2\text{H}_6}$ de 4.86 a 53.13 kg s mol^{-1} de C_2H_6 y 1 atm.	52
6.6. Prueba de consistencia termodinámica para los parámetros del modelo cinético de DHO- C_2 y oxidación de etileno en el catalizador de $\text{SnO}_2\text{-NiO}$. Cada bloque agrupa los pasos elementales de cada ruta de reacción. a) Entalpía de reacción y b) Entropía de reacción.	54
6.7. Efecto del tiempo de residencia y de la temperatura en la conversión de etano y selectividad a etileno y CO_2 , y en las principales especies adsorbidas considerando una alimentación de 13.525 mmol/h de etano y 13.525 mmol/h de O_2 . (a) a 633 K (b) a 695 K y (c) 750 K.	58
6.8. Efecto del tiempo de residencia y de la temperatura en la conversión de etano y selectividad a etileno y CO_2 , y en las principales especies adsorbidas considerando una alimentación de 13.525 mmol/h de etano y 9.01 mmol/h de O_2 . (a) a 633 K (b) a 695 K y (c) 750 K.	60
6.9. Efecto de la temperatura en la fracción de especies adsorbidas. (a) 13.525 mmol/h de etano y de O_2 y (b) 4.5 mmol/h de O_2 y 13.525 mmol/h de etano.	62
6.10. Diagrama de paridad del flujo molar observado de las especies principales en fase gas contra las predicciones de flujo molar para la base de datos de MoVTenbO en el rango de condiciones de operación de 673.15 a 753.15 K y relaciones $W/F_{0,\text{C}_2\text{H}_6}$ de 55 a 258 kg s mol^{-1} de C_2H_6	65
6.11. Comparación de la selectividad y conversión obtenidas a través de observaciones con las obtenidas a través de predicciones del modelo para la base de datos de MoVTenbO en el rango de condiciones de operación de 673.15 a 753.15 K y relaciones $W/F_{0,\text{C}_2\text{H}_6}$ de 55 a 258 kg s mol^{-1} de C_2H_6	66

6.12. Energías de activación para el catalizador de MoVTaNbO de los pasos elementales del mecanismo de reacción. Las líneas verticales indican la energía requerida para cada paso elemental.	69
6.13. Distribución de las predicciones de fracción mol de especies en fase gas para el catalizador de MoVTaNbO en el rango de condiciones de operación de 673.15 a 753.15 K y relaciones $W/F_{0,C_2H_6}$ de 55 a 258 kg s mol ⁻¹ de C ₂ H ₆	70
6.14. Prueba de consistencia termodinámica para los parámetros del modelo cinético de DHO-C ₂ y oxidación de etileno para el catalizador de MoVTaNbO para cada ruta de reacción. Cada bloque agrupa los pasos elementales requeridos en cada ruta de reacción. a) Entalpía de reacción y b) Entropía de reacción.	72
6.15. Comportamiento de la selectividad y conversión obtenidas a través de predicciones del modelo para el catalizador de MoVTaNbO en el rango de condiciones de operación de 603.15 a 753.15 K y relaciones $W/F_{0,C_2H_6}$ de 4.86 a 53.13 kg s mol ⁻¹ de C ₂ H ₆	73
6.16. Diagrama de paridad del flujo molar observado de las especies principales en fase gas contra las predicciones de flujo molar para MoVTaNbO usando la segunda aproximación de mecanismo de reacción en el rango de condiciones de operación de 673.15 a 753.15 K y relaciones $W/F_{0,C_2H_6}$ de 55 a 258 kg s mol ⁻¹ de C ₂ H ₆	76
6.17. Comparación de la selectividad y conversión obtenidas a través de observaciones con las obtenidas a través de predicciones del modelo para MoVTaNbO usando la segunda aproximación de mecanismo de reacción en el rango de condiciones de operación de 673.15 a 753.15 K y relaciones $W/F_{0,C_2H_6}$ de 55 a 258 kg s mol ⁻¹ de C ₂ H ₆	77
6.18. Distribución de las predicciones de fracción de especies adsorbidas para MoVTaNbO usando la segunda aproximación de mecanismo de reacción en el rango de condiciones de operación de 673.15 a 753.15 K y relaciones $W/F_{0,C_2H_6}$ de 55 a 258 kg s mol ⁻¹ de C ₂ H ₆	79

6.19. Distribución de las predicciones de fracción mol de especies en fase gas para MoVTaNbO usando la segunda aproximación de mecanismo de reacción en el rango de condiciones de operación de 673.15 a 753.15 K y relaciones $W/F_{0,C_2H_6}$ de 55 a 258 kg s mol ⁻¹ de C ₂ H ₆	80
6.20. Perfil de energías de activación para el catalizador de MoVTaNbO. a) parámetros refinados por análisis de regresión, b) parámetros iniciales obtenidos a través de cálculos <i>ab initio</i> , c) parámetros obtenidos usando la primera aproximación y, d) parámetros del mecanismo basado en ER	84
6.21. Comparación de las energías de activación para el catalizador de MoVTaNbO. A) energías de activación de los pasos hacia adelante, B) energías de activación de los pasos hacia atrás.	85
6.22. Comparación de los cambios de entropía asociados a los factores pre-exponenciales. a) parámetros refinados por análisis de regresión, b) parámetros iniciales obtenidos a través de cálculos <i>ab initio</i>	86
6.23. Cambio de entalpía y entropía asociados a las energías de activación y factores pre-exponenciales de la ruta de reacción de la DHO-C ₂ después del análisis de regresión para el catalizador de MoVTaNbO.	87
B.1. Evaluación de control cinético para la base de datos de de SnO ₂ -NiO en el rango de condiciones de operación de 603.15 a 753.15 K y relaciones $W/F_{0,C_2H_6}$ de 4.86 a 53.13 kg s mol ⁻¹ de C ₂ H ₆	107
B.2. Evaluación de control cinético para la base de datos de MoVTaNbO en el rango de condiciones de operación de 673.15 a 753.15 K y relaciones $W/F_{0,C_2H_6}$ de 55 a 258 kg s mol ⁻¹ de C ₂ H ₆	107
C.1. Diagrama de Paridad del modelo con valores iniciales de los parámetros energéticos obtenidos usando el modelo UBI-QEP para un catalizador base níquel.	113
C.2. Aproximación de las energías de activación usando el modelo UBI-QEP para un catalizador base níquel.	114

C.3. Diagrama de Paridad del modelo con valores iniciales de los parámetros cinéticos de la Tabla C.4.	122
---	-----

Índice de tablas

2.1. Técnicas de caracterización comúnmente usadas en catalizadores para oxidación selectiva	5
2.2. Literatura sobre análisis cinético de la DHO-C ₂	10
2.3. Formulaciones para análisis multiescala en sistemas reaccionantes	22
5.1. Mecanismo de reacción de la oxidación selectiva y completa de etano sobre catalizadores de metales de transición.	31
5.2. Ecuaciones de fracción de sitios ocupados por adsorbatos.	33
5.3. Mecanismo de reacción de la oxidación selectiva y completa de etano sobre catalizadores de metales de transición.	36
5.4. Ecuaciones de fracción de sitios ocupados por adsorbatos.	37
6.1. Correcciones estimadas de las energías de activación determinadas por el modelo UBI-QEP y valores corregidos de energías de activación.	50
6.2. Factores pre-exponenciales de los pasos limitantes para el catalizador de SnO ₂ -NiO.	55
6.3. Cambios de entalpía y entropía para la formación de adsorbatos en la superficie del catalizador de SnO ₂ -NiO.	56

6.4. Correcciones estimadas a las energías de activación para la prueba de extensión de la hipótesis mecanística al catalizador de MoVTeNbO y sus valores corregidos de energías de activación.	63
6.5. Energías de activación y factores pre-exponenciales de los pasos limitantes de la hipótesis mecanística para los catalizadores de MoVTeNbO y SnO ₂ -NiO.	66
6.6. Cambios de entalpía y entropía para la formación de adsorbatos en la superficie del catalizador de MoVTeNbO.	70
6.7. Resultados del análisis de regresión y parámetros refinados del modelo para la segunda hipótesis mecanística.	77
B.1. Criterios de cinética intrínseca y sus valores extremos para la base de datos de SnO ₂ -NiO en el rango de condiciones de operación de 603.15 a 753.15 K y relaciones W/F _{0,C₂H₆} de 4.86 a 53.13 kg s mol ⁻¹ de C ₂ H ₆ y 1 atm.	106
C.1. Calores de adsorción y formulación del modelo UBI-QEP usada para su cálculo	111
C.2. Tipo de paso elemental y sus parámetros energéticos calculados usando en modelo UBI-QEP.	112
C.3. Conjunto de factores pre-exponenciales obtenidos después del análisis de regresión para los catalizadores de SnO ₂ -NiO y MoVTeNbO.	117
C.4. Valores iniciales de los parámetros del modelo cinética de la segunda aproximación obtenidos por cálculos <i>ab initio</i> [1].	121

Capítulo 1

Introducción

Los efectos del cambio climático y el calentamiento global han enfatizado la urgencia de implementación de tecnologías sustentables para atacar los retos energéticos y ambientales de la presente industria basada en petróleo. En respuesta a estos problemas ambientales, la investigación científica se ha enfocado en el desarrollo de procesos eficientes y responsables para la explotación de sus recursos naturales con el objetivo de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. Por parte de la industria petroquímica, el craqueo con vapor, que es el proceso convencional para la producción de etileno, se ha caracterizado históricamente por su impacto negativo en el medio ambiente, ya que es una reacción que requiere altas demandas de energía en el rango de 26 a 31 GJ / 1000 kg de etileno, lo cual se traduce en altas emisiones de CO₂ que van de 1.2 a 1.8 kg de CO₂ / kg de etileno [2]. Lo anterior destaca la necesidad del desarrollo de procesos alternativos para la producción de etileno. Uno de los procesos alternativos más prometedores es la DHO-C₂ el cual se espera reduzca la carga energética en un 60% con respecto al craqueo con vapor, esto es, en el rango de 10 a 12 GJ / 1000 kg de etileno, además de reducir las emisiones de CO₂ asociadas a la producción de etileno a 0.31 kg de CO₂ / kg de etileno, que es una reducción del 74 % con respecto al craqueo con vapor. La espontaneidad termodinámica y las características exotérmicas de las reacciones de oxidación hacen que la DHO-C₂ sea una alternativa atractiva por ser una secuencia de reacciones sin limitaciones termodinámicas y que, potencialmente podría operar en régimen autotérmico [3].

Con la reciente implementación de la primer instalación de escala industrial para la DHO-C₂ en 2020 [4], el desarrollo de un análisis cinético siguiendo esquemas multiescala se vuelve un factor clave para tratar con los retos principales que afronta la DHO-C₂. Estos retos pueden clasificarse en la mejora de catalizadores en términos de la selectividad,

actividad y estabilidad, así como mejorar el comportamiento del catalizador a partir de la optimización del reactor a escala industrial teniendo como objetivos el disminuir el consumo de energía y bajar producción de CO_x , manteniendo los requisitos del mercado. Así, las bases para el desarrollo de análisis cinéticos a través de metodologías multiescala implican el planteamiento de una hipótesis fundamentada del mecanismo de reacción, la cual se espera describa a escala molecular la secuencia de reacciones que suceden en la superficie catalítica y, al mismo tiempo, implemente metodologías para determinar parámetros cinéticos y descriptores catalíticos [5, 6]. Estas bases tienen el objetivo de describir la cinética de reacción de forma detallada, en comparación con los esquemas de modelado macroscópicos, en donde los pasos elementales son agrupados y, en general, no son consistentes con la termodinámica clásica. En este sentido, la aplicación de metodologías multiescala ofrece un marco de referencia para reducir la incertidumbre en la estimación y determinación de parámetros en los modelos que describen la cinética de reacción. Lo anterior, es especialmente importante para desarrollar el análisis que resulte en la identificación de las propiedades catalíticas que pudieran impactar en el diseño de catalizadores, además de resultar en la reducción de incertidumbre en el modelado de la cinética de reacción.

Este trabajo inicia con la revisión del estado del arte que comprende la generalidades del desarrollo de catalizadores basados en Ni y en Mo-V y sus características que han sido relacionadas con las propiedades catalíticas, *i.e.*, conversión y selectividad, los esquemas de modelado usados para la cinética de la DHOE- C_2 en los catalizadores de SnO_2 -NiO y de MoVTaNbO_x , la descripción del esquema multiescala, la definición de las escalas, y sus esquemas comunes de modelado para este tipo de metodologías, así como las particularmente usadas para el modelado de cinética de reacción. Seguido, se presentan las hipótesis, los objetivos y la metodología usada para evaluar dichas hipótesis. La metodología se presenta en términos de las dos aproximaciones usadas para definir el mecanismo de reacción, la primera considerando observaciones de la literatura y formulaciones semi-empíricas, y la segunda aproximación, que parte de la información obtenida en cálculos *ab initio*. Posteriormente se presentan los resultados para la primera aproximación en donde se considera el análisis del comportamiento cinético del catalizador de SnO_2 -NiO y la extensión del mecanismo de reacción para el catalizador de MoVTaNbO_x , siguiendo con los resultados para la segunda aproximación de mecanismo de reacción para el catalizador de MoVTaNbO_x . Finalmente se presentan las conclusiones generales en donde se discuten ambas aproximaciones.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1. Catalizadores de Óxidos de Metales de Transición

La DHO-C₂ se ha estudiado en una diversa gama de materiales, sin embargo, los materiales desarrollados a partir de metales de transición han presentado un mejor desempeño en la reacción cuando se comparan con otros tipos de materiales, e.g., zeolitas, principalmente porque la temperatura de activación de los primeros es baja, ca. 300 °C, cuando se compara con la temperatura de activación de las zeolitas y en catalizadores de tierras raras como fase activa (ca. 900 °C) [7, 2]. Entre los metales de transición que se han estudiado para la DHO-C₂ se encuentran Co, Fe, Mo, V, Ni y mezclas de óxidos de estos metales. Entre estos catalizadores los desarrollados a partir de Co tienden a tener selectividades y conversiones similares a las mostradas por catalizadores de Ni [7]. Por otro lado, los catalizadores de Fe han sido estudiados principalmente en la forma de fosfato a temperaturas superiores a los 723 K, las cuales son superiores a las presentadas por los catalizadores de Ni y Mo-V. Es importante mencionar que, en la literatura suele considerar a los catalizadores promovidos de Ni y de Mo-V como mezclas de óxidos metálicos [7]. En este trabajo se atiende con mayor interés a dos formulaciones prometedoras para su escalamiento de la DHO-C₂: SnO₂-NiO [8, 9] y MoVTenbO_x [10–12]. Si bien, se ha sugerido que los catalizadores basados en Ni son prometedores sobre los materiales basados en Mo-V [7], las tendencia hacia el escalamiento del la DHO-C₂ sugieren que las formulaciones de MoVTenbO_x tienen ventajas debido a su selectividad hacia etileno [4, 13].

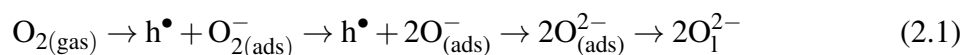
Existen diversos factores que afectan el funcionamiento de un catalizador de óxidos de metales de transición. Estos factores pueden dividirse en condiciones operacionales y propie-

dades del catalizador. Entre los factores operacionales se pueden destacar la concentración de reactivos en la alimentación, perfil de temperatura y perfil de velocidad, entre otros. Mientras que, debido a la naturaleza de la reacción, las propiedades ácido-base y las propiedades óxido-reducción son factores relevantes en la caracterización de la cinética de reacción en el catalizador [14, 15]. Estas propiedades se han medido a través de diversas técnicas de caracterización. En la tabla 2.1 se describen las técnicas de caracterización que comúnmente se realiza a catalizadores de óxidos de metales de transición usados en reacciones de oxidación selectiva.

Las propiedades presentadas en la tabla 2.1 son de importancia durante el desarrollo de un análisis cinético, sin embargo, las metodologías clásicas tienden a ignorar la información obtenida por estas técnicas de caracterización. Por otro lado, las metodologías multiescala tienden a usar esta información cada vez con mayor frecuencia así, dependiendo de la formulación aplicada como se describen en la sección 2.3.3. Por ejemplo, las características de coordinación, simetría de cristal y otras características energéticas, obtenidas a través de espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) y de difracción de rayos x (XRD), resultan de utilidad para proponer modelos de superficie usados en cálculos *ab initio* consistentes con el catalizador sintetizado. Por otro lado, la densidad de sitios activos puede ser aproximada a través de la relación del área superficial con lo que se consigue escalar de forma adecuada las ecuaciones de velocidad. Si bien, otras propiedades como las propiedades de oxidación-reducción, normalmente medidas a través de experimentos de reducción con temperatura programada (TPR-H₂) y de intercambio de isótopos de oxígeno con temperatura programada (TPIE-O₂), podrían brindar información cuantitativa sobre la cinética de oxidación de la superficie, *i.e.*, tasas de oxidación de la superficie y su comportamiento con la temperatura. Mientras que, otras propiedades como las ácido-básicas proveen información cualitativa sobre la afinidad de la superficie a las especies presentes en la reacción. Así mismo, debido a los dos catalizadores usados para el análisis presentado en este documento la revisión de la literatura se centra en catalizadores promovidos. El uso de promotores, afecta las propiedades óxido-reducción y ácido-base del catalizador. Las propiedades óxido-reducción se manifiestan en la formación de especies oxígeno, que normalmente se dividen en electrofílicas y nucleofílicas. La formación de estas especies normalmente se describe con la siguiente secuencia de reacciones mostrada en la ecuación 2.1 [15]. Estas especies de oxígeno varían en términos de su reactividad, en donde es generalmente aceptado que las especies O₂⁻ y O⁻ son de carácter electrofílico y son capaces de llevar a cabo reacciones de inserción de O y epoxidación con moléculas orgánicas que culminan en la oxidación total. Por otro lado, las especies O²⁻ tienden a deshidrogenar moléculas orgánicas [16].

Tabla 2.1 Técnicas de caracterización comúnmente usadas en catalizadores para oxidación selectiva

Técnica de caracterización	Propiedad
Difracción de rayos X: la detección de fases cristalinas a través de la comparación con cartas cristalográficas.	Fases cristalinas y características de cristal.
Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X: características electrónicas y energéticas y tipos de enlazamiento de los átomos que componen la superficie de un catalizador y su concentración.	Coordinación de átomos y su concentración.
Espectroscopia UV-vis: información sobre la coordinación de átomos metálicos con átomos de oxígeno y sobre la simetría de los cristales.	Coordinación y simetría de cristal.
Microscopia de transmisión de electrones y barrido: topología y composición de la superficie a través de la imagen producida por la exposición de un haz de electrones que atraviesa la muestra (TEM, por sus siglas en inglés) o que se refleja en la superficie de la muestra (SEM, por sus siglas en inglés).	Tamaño, composición y estructura de partícula.
Desorción de NH₃ con temperatura programada: detección del tipo y fuerza de la acidez a partir de la temperatura requerida para desorber NH ₃ .	Propiedades ácido-base.
Reducción con H₂ con temperatura programada: medición de la reducibilidad a través de la interacción de H ₂ con el catalizador.	Reducibilidad.
Intercambio isotópico de O₂ con temperatura programada: Reactividad de la superficie con el oxígeno fase gas y del oxígeno en la superficie	Tipos de oxígeno en la superficie.
Fisisorción de N₂: determinación de propiedades texturales y estructurales	Morfología.



La adición de promotores afecta la distribución de las especies de oxígeno en la superficie a través de la modulación de las características semiconductoras de los catalizadores. Así, cuando el promotor es más electronegativo que el metal activo en la reacción se forma un n-semiconductor en donde se favorece la formación de especies de la forma de 2O^{2-} . Así, en

las secciones 2.1.1 y 2.1.2 se presentan generalidades relacionadas al desarrollo de los dos grupos de catalizadores más prometedores para la DHO-C₂.

2.1.1. Catalizadores basados en Níquel

Entre los catalizadores más prometedores para la DHO-C₂ se encuentran los basados en Ni. Estos materiales han llamado la atención debido a su temperatura de activación (*ca.* 250 °C) la cual es relativamente más baja a la de otros catalizadores de metales de transición, e.g., en catalizadores de MoVTaNbO la temperatura de activación fue de *ca.* 350 °C [9, 17], por otro lado, estos catalizadores tienen alta selectividad y estabilidad en un gran rango de condiciones de operación [18]. Entre los promotores que se han ocupado en el NiO se puede encontrar el Li, Mg, Ga, Ta, Ti, W, Nb, Al and Sn [18–21]. En general, los promotores con mayor estado de oxidación favorecen la selectividad a productos deshidrogenados y, al mismo tiempo disminuyen la actividad del catalizador. Esto se ha atribuido a la disminución de la cantidad y labilidad de las especies de oxígeno como se ha mostrado en los experimentos de TPIE-O₂, donde el intercambio de átomos de ¹⁶O bajó de 264 moles intercambiados/m² al rango de 238 a 90 moles intercambiados/m², dependiendo del promotor [7, 22]. Estas características son eventualmente observadas en el rendimiento de los catalizadores promovidos ya que, la selectividad a etileno en NiO es de *ca.* 40 %, mientras que la selectividad para el NiO promovido con Sn es de *ca.* 85 % a conversiones del 10 % [9].

Por otro lado, los promotores tienden a mejorar la actividad catalítica a través del incremento de dispersión de la fase activa, formación de nuevas fases, contaminación de la fase activa, cooperación de fases, emisión de especies del promotor a la fase activa o efecto de control remoto, entre otros [23]. En particular, para los catalizadores basados en Ni, el incremento de la dispersión de fase activa se ha validado a través de la interpretación de los espectros de XRD en donde la tendencia indica que el diámetro de cristal disminuye, e.g., de 35.1 para NiO al rango de 10.3 a 7.4 nm para la formulación SnO₂-NiO, otros promotores tienen efectos similares reduciendo el tamaño de cristal en el rango de 16.7 a 29.9 nm. Es importante mencionar que otros promotores tienden a incrementar el tamaño de cristal, e.g., Al y Ta, en donde estos últimos tienden a ser menos activos y selectivos a etileno que el NiO promovido con Nb [22]. Así mismo, los espectros XRD muestran la formación de fases aisladas de promotor, e.g., TiO₂, SnO₂, WO₃ [18], mientras que el catalizador promovido con Al tiende a formar NiAl₂O₄. Algunos trabajos han justificado la noción de la inserción del promotor en la lattice de la fase activa cuando estos tienen radios iónicos similares, lo cual ha sido corroborado por SEM [20] y por XPS a través de la detección de Sn²⁺, para el caso del

catalizador promovido con Sn. Sin embargo, otros autores describen que la discriminación entre Sn^{4+} y Sn^{2+} es compleja ya que las energías de enlazamiento en el nivel del núcleo $\text{Sn}3d$ tienen diferencias pequeñas [9, 8]. Por otro lado, se han observado en los espectros XRD cambios en el parámetro de lattice de NiO lo que sugiere la incorporación del Sn en la lattice del NiO [9], lo cual es comúnmente observado en catalizadores en donde el promotor tiene radios iónicos similares [22], *e.g.*, 0.78 para Ni y 0.71 pm para Sn.

Particularmente, para las formulaciones de $\text{SnO}_2\text{-NiO}$ los efectos del promotor son multifactoriales sin embargo, el mecanismo es esencialmente el mismo. Esto es que, al añadir promotores con valencias mayores a las de la fase activa se modifican las propiedades ácido-básicas y las propiedades óxido-reducción. Estas propiedades ácido-base están generalmente correlacionadas con sus propiedades óxido-reducción [24]. Este hecho sugiere un factor para capturar el efecto del promotor y las propiedades fisicoquímicas del catalizador en un modelo cinético, ya que las propiedades óxido-reducción son responsables del comportamiento de las especies de oxígeno que se forman en la superficie del catalizador, esto es, la forma en la que participan en los pasos elementales de reacción, así se modifica dinámicamente la afinidad de los hidrocarburos y especies oxidadas con la fase activa del catalizador.

2.1.2. Catalizadores basados en Molibdeno-Vanadio

Los catalizadores de Mo-V se encuentran dentro de la clasificación de catalizadores de óxidos mixtos, los cuales se considera que tienen un desarrollo limitado debido a su complejidad [7], en términos de entender y describir su funcionamiento, *i.e.*, superficie activa bifuncional, control remoto, aislamiento de sitio activo y sinergia de contacto [7, 24]. Estos esquemas describen esencialmente de forma distinta el funcionamiento de este tipo de catalizadores, sin embargo, las primeras tres tienen en común que están enfocadas en describir la existencia de una fase o componente responsable de controlar las especies de oxígeno que llegan al sitio activo para reaccionar con los compuestos orgánicos, mientras que la última se enfoca en describir el porqué existe esa fase o componente que la controla, *i.e.*, la densidad electrónica es afectada por la adición de la otra fase de óxido.

Se considera que los catalizadores de Mo-V deben su actividad a la presencia de las fases M1 y M2, y en general tienen mejores propiedades catalíticas que las de los catalizadores de V y Mo. Estas fases se han identificado por medio de técnicas de Microscopia de Barrido de Transmisión de Electrones (STEM) [25] y por XRD [26]. Así mismo, la fase M2 es activa en la reacción de amoxidación de propileno a acetonitrilo y, en general, la actividad es nula para

la producción de etileno a través de la DHO-C₂ [25]. Lo anterior a motivado al desarrollo de métodos de síntesis para la eliminación de la fase M2 [27–29]. La fase M1 se cristaliza en una forma ortorrómbica, en particular cuando los catalizadores de Mo-V se promueven con Nb, el Nb tiende a estabilizar la estructura del catalizador, y en tienden a aumentar la selectividad y actividad para la formación de etileno [30]. Así mismo, la adición de Te mejoró la actividad del catalizador [17], así como la selectividad a etileno, lo cual es atribuido a que el Te mejora la formación de la fase M1 y evita la formación MoO₂ [17]. Lo anterior indica que, al igual que los catalizadores de Ni, los promotores en catalizadores de Mo-V modifican las propiedades ácido-base y óxido-reducción de los catalizadores a través de su incorporación en la lattice del catalizador. Esto, es explicado a través de las características de la fase M1 en los catalizadores de Mo-V, la cual se compone de conjuntos de átomos de Mo que rodean a los átomos de V, formando al mismo tiempo un conjunto de canales microporosos heptagonales y hexagonales. La nula actividad de los canales hexagonales se le ha atribuido a sus dimensiones y a la imposibilidad del etano a ser adsorbido en esos canales [31]. La actividad de los canales heptagonales se ha caracterizado experimentalmente y a través de cálculos usando la DFT [32, 31]. Sin embargo, trabajos recientes han concluido que los pasos elementales de la DHO-C₂ son termodinámicamente factibles en la superficie del catalizador [1].

Sin embargo, los diferentes métodos de síntesis, la fase activa, los promotores, las sales precursoras y el uso de aditivos tiene efectos en la forma en la que los promotores se añaden a la fase activa, con lo cual provoca diferencias en las coordinaciones que tienen los átomos metálicos. Eventualmente, estos cambios estructurales provocan alteraciones en la distribución de cargas que son medibles a través de técnicas de caracterización y cantidades como los sitios ácido-base y las propiedades óxido-reducción. Al mismo tiempo estas propiedades se manifiestan en la cinética de oxidación de la superficie del catalizador, que se describe a partir de la formación de especies de oxígeno de carácter electrofílico o nucleofílico, *e.g.*, en los experimentos TPIE-O₂ el comienzo en la formación de la especie ¹⁶O¹⁸O, asociada a la formación de oxígeno de carácter electrofílico, es a los 333 °C para un catalizador calcinado a 500 °C y 399 °C para un catalizador calcinado a 600 °C, lo cual se refleja en la disminución de selectividad hacia CO y CO₂, pasando de 44 % y 46 %, para el primer catalizador, a 10 % y 8 %, para el segundo catalizador [33].

Particularmente se ha puntualizado que las propiedades ácido-base controlan la afinidad de la superficie a los reactivos [14, 15, 34], especialmente los hidrocarburos y oxigenados que se generan durante la reacción y, dado que la fuerza de enlazamiento de las especies de oxígeno están ligadas con las propiedades ácido-base. Esto sugiere que se pueden capturar

las propiedades fisicoquímicas de un catalizador en un modelo cinético siempre que el planteamiento del mecanismo de reacción sea adecuado y consistente con las observaciones experimentales. Es importante notar que las propiedades fisicoquímicas del catalizador normalmente no son vinculadas al modelo cinético y en general, son ignoradas durante el desarrollo de un análisis cinético. Lo anterior podría ser razón por la que los esquemas de modelado que posicionan como dogmas a expresiones simplificadas de esquemas de modelado basados en formalismos macroscópicos, sin cuestionar la hipótesis mecanística en la que se basan dichos formalismos, *i.e.*, Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), Eley-Rideal (ER) o Mars-van Krevelen (MvK).

En este escenario, este trabajo trata con el planteamiento de los pasos elementales de un mecanismo de reacción siguiendo observaciones presentadas en la literatura desarrollada a partir de metodologías experimentales y de simulaciones computacionales y que, como primer punto capture dichas propiedades fisicoquímicas del catalizador. Esto, con el objetivo de relacionar significancia física a los parámetros propios de los pasos elementales [35, 36] y, con ello, disminuir la incertidumbre de los parámetros del modelo cinético. Por otro lado, otro aspecto que limita la certidumbre de los modelos matemáticos es la sobreparametrización. Si bien, los modelos matemáticos con menos parámetros son preferidos bajo criterios estadísticos, la capacidad de describir adecuadamente a través de un modelo cinético la secuencia de pasos elementales de un mecanismo de reacción exige el uso de la cantidad necesaria de parámetros con sentido fenomenológico. En las siguientes secciones se presentan los métodos usados en este trabajo para reducir el número de parámetros estimados en un modelo cinético de esta naturaleza.

2.2. Modelado de la cinética de la DHO-C₂

La cinética es una disciplina que se enfoca en vincular los procesos microscópicos al mundo macroscópico de la ingeniería de reacciones industriales. Actualmente, considerando las interacciones moleculares desde la escala electrónica para formular un mecanismo de reacción y obtener los parámetros del modelo cinético. La vinculación de estas dos escalas tiene de por medio la descripción de la velocidad de reacción desarrollada a partir de un mecanismo de reacción que describe cómo reaccionan la moléculas y se forman productos a partir de la aparición de intermediarios [37]. Así mismo, cuando se modela la cinética, en particular a través de un modelo matemático, el objetivo principal es obtener una descripción aceptable y físicamente consistente de datos medidos [38].

La literatura relacionada con la DHO-C₂ está constituida en su mayoría por la propuesta de catalizadores prometedores, efecto de promotores y métodos de síntesis en donde, como se ha mencionado, sugiere que los catalizadores basados en Ni y en Mo-V son los más prometedores. Los estudios enfocados al análisis de la cinética de reacción son relativamente pocos, como se muestran en la tabla 2.2. Cronológicamente, los estudios cinéticos han incrementado la rigurosidad del análisis, partiendo de la necesidad de caracterizar la cinética de reacción en experimentos bajo condiciones de control cinético [39, 40]. Si bien estas condiciones de control cinético dan certidumbre en la caracterización del comportamiento cinético en experimentos de laboratorio, la formulación del modelo matemático debe tener fundamento para proveer predicciones confiables [35]. En este sentido, algunos análisis se han enfocado en probar diferentes hipótesis mecanísticas, en particular, las que surgen de aproximaciones macroscópicas i.e., LHHW, ER y MvK. Así como criterios para discriminar la significancia estadística de las predicciones del modelo matemático y sus parámetros [41, 42], considerando la consistencia física de los parámetros de los pasos de adsorción-desorción a través del uso de restricciones generalmente conocidas como criterios de Boudart [42, 43].

Tabla 2.2 Literatura sobre análisis cinético de la DHO-C₂

Catalizador	Condiciones de reacción	Formalismo	Validación
Ni-Nb-O [44]	T=513-573 K C ₂ /O ₂ =5-1 X=0.06	MvK	Estadística y fenomenológica
Ni/Y-zeolita [45]	T=823-873 K C ₂ /O ₂ =1.7-1	LHHW	Estadística y fenomenológica
VO _x /Al ₂ O ₃ [46]	T=823-873 K W _{cat} =0.76 g	LHHW	Estadística
Continuación en la siguiente página			

Tabla 2.2 – continuación de página anterior

Catalizador	Condiciones de reacción	Formalismo	Validación
MoVTaNbO [10, 47]	T=673-753 K C ₂ /O ₂ =0.2-4.8 W/F _{C₂H₆} =10-140 g _{cat} /h/mol	LHHW	Estadística y fenomenológica
MoVTaNbO _x [12]	T=673-753 K C ₂ /O ₂ =0.2-4.8 W/F _{C₂H₆} =10-140 g _{cat} /h/mol	Estadístico	Estadística
VO _x /Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ [48]	T=798-873 K W _{cat} =0.4 g	LHHW	Estadística y fenomenológica
MoVTaNbO [49]	T=673-753 K C ₂ /O ₂ =0.2-4.8 W/F _{C₂H₆} =10-140 g _{cat} /h/mol	LHHW	Estadística y fenomenológica
MoVTaNbO[50]	T=563-643 K C ₂ /O ₂ =0.12-8.5 W/F _{C₂H₆} =0.9-10.7 g _{cat} /h/mol	LHHW	Estadística y fenomenológica
SnO ₂ -NiO [8]	T=603-793 K C ₂ /O ₂ =1.0-5.0 W/F _{C₂H₆} =10.9-36.5 g _{cat} /h/mol	LHHW	Estadística y fenomenológica

Los esquemas de modelado macroscópico han mostrado ser esquemas con fundamentos fenomenológicos sólidos en este tipo de catalizadores, además de ser adecuados para describir datos experimentales, como los usados en los trabajos presentados en la Tabla 2.2. Sin embargo, estos esquemas están pueden ser fácilmente cuestionados desde la perspectiva de su confianza limitada en la región de condiciones en las que fueron obtenidos los datos experimentales. Lo anterior implica que, si en un reactor de escala industrial existe una gran variedad de condiciones de operación, el modelo no podría predecir confiablemente la tasa de reacción en todo su espacio. Así mismo, dada la naturaleza en la que se plantean estos modelos, no es claro si las energías de activación y los factores pre-exponenciales son consistentes con la termodinámica clásica, esto es, con los cambios de entalpía y entropía globales de cada ruta de reacción, lo cual implica incertidumbres en la generación o consumo de energía por efectos cinéticos y por lo tanto, incertidumbre en el balance de energía de un reactor [51]. Del mismo modo, tampoco se definen pasos elementales de reacción y no se intenta capturar la química detrás de estos pasos, lo cual impide el desarrollo que modelos cinéticos detallados [35]. Lo anterior ha llevado a un cambio de paradigma, en donde se persigue mejorar la confianza de los modelos cinéticos a través de considerar aspectos microscópicos, relacionarlos con los procesos elementales que suceden en el catalizador y, asegurar su consistencia estadística y fenomenológica, este paradigma se presenta con mayor profundidad en las siguientes secciones, empezando con la descripción de los pasos elementales de la DHO-C₂ y la oxidación de etileno, y siguiendo con las metodologías multiescala.

2.3. Mecanismo de reacción

La literatura disponible presenta hallazgos importantes para definir los pasos elementales de un mecanismo de reacción para la DHO-C₂ y la oxidación de etileno. En particular, se puede notar que existe información que podría ser usada para definir un mecanismo de reacción general para estas reacciones en óxidos de metales de transición y en donde se intenta capturar la importancia de la descripción explícita de la los oxígenos de carácter nucleofílico y electrofílico. Por otro lado, actualmente existe información relevante para el modelado de la cinética de reacción en el catalizador de MoVTaNbO [1, 7]. Bajo esta perspectiva se proponen dos mecanismos de reacción de la DHO-C₂ y de la oxidación de etileno a CO y CO₂ y se discute la lógica con la que se planteó cada mecanismo de reacción. El primer mecanismo de reacción resulta de diferentes observaciones y resultados fenomenológicos, teóricos y experimentales. Mientras que, el segundo se planteó siguiendo

los resultados particulares del análisis microscópico de la DHO-C₂ sobre un modelo de superficie para la fase M1 de MoVTaNbO a través de cálculos *ab initio* [1].

2.3.1. Primera aproximación

Como se presentó en la Sección A.1, los catalizadores de SnO₂-NiO y MoVTaNbO tienden a formar especies de oxígeno en la superficie cuyo carácter puede ser nucleofílico y electrofílico, la distribución de estas especies depende de la temperatura. Esta característica no es particular de estos catalizadores, en general, los catalizadores de metales de transición cuando se oxidan presentan este comportamiento [15, 34, 24].

Estas especies, como se presentó anteriormente, se forman siguiendo la secuencia mostrada por la Ecuación 2.1. Así mismo, la presencia de estas especies está correlacionada con la fuerza de enlazamiento de las especies químicas [24], como lo sugieren los experimentos de TPD-NH₃[8, 33]. Por lo que la motivación de este primer mecanismo es capturar la presencia de dichas especies de oxígeno y su comportamiento en conjunto con el metal en su forma de óxido en los pasos elementales de reacción.

El mecanismo de reacción propuesto conceptualiza al sitio activo a manera de capturar el funcionamiento de un óxido metálico como catalizador, esto es, el metal se oxida y, en un ambiente oxidante, se producen especies de oxígeno superficiales sobre los sitios activos, los cuales reaccionan con co-adsorbatos en la superficie. El esquema de co-adsorción, tiene el objetivo de describir el efecto de la distribución de la especies de oxígeno en la adsorción y reacción de las demás especies químicas presentes en el sistema. En este escenario, el mecanismo considera dos pasos para la formación de las especies de oxígeno, el primer paso para la adsorción asociativa de O₂, la cual describe la formación de oxígeno electrofílico y resulta en la formación de la especie O₂.X, mientras que su disociación, describe la formación de oxígeno nucleofílico que resulta en O.X. Esta secuencia de pasos es una forma simplificada, pero consistente con la secuencia mostrada en la Ecuación 2.1 y en la Figura 2.1, tal que la especie O₂.X está asociada a la formación de superóxido (O₂⁻), peróxido (O₂²⁻) y radical ión oxígeno (O^{•-}); mientras que el O.X se relaciona con las especies O²⁻, presente en el oxígeno terminal (M=O) y en los oxígeno puente (M-O-M) [15, 23].

Una vez que el sitio activo se encuentra oxidado, las especies formadas interactúan con los demás reactivos. Así, la co-adsorción de las demás especies químicas se lleva a cabo sobre las especies O₂.X y O.X y, su descripción debe ser consistente con los resultados reportados

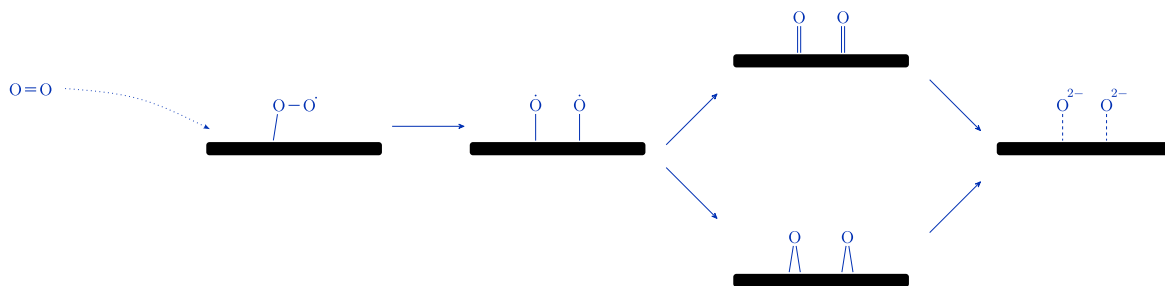


Figura 2.1 Adsorción y disociación de oxígeno sobre una superficie catalítica.

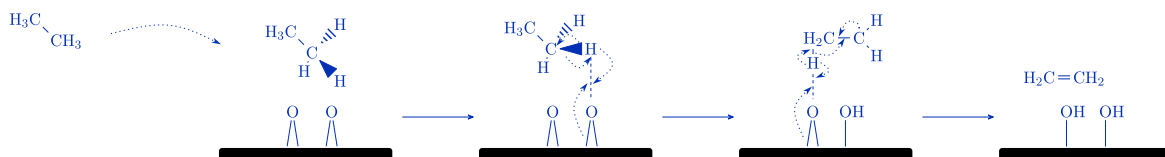
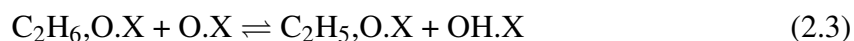


Figura 2.2 Pasos de deshidrogenación oxidativa para formación de etileno a partir de etano.

en la literatura. Los pasos elementales del mecanismo de reacción, siguiendo el esquema de coadsorción, describe que para un adsorbato A y coadsorbato B en un sitio activo X, se escribe como B,A.X. Bajo esta conceptualización, los pasos elementales para la formación de etileno a partir de etano se describen en la Figura 2.2. En estos pasos el etano es adsorbido en un sitio O.X y resulta en la formación de la especie $C_2H_6,O.X$ que en los siguientes pasos experimenta la primera deshidrogenación asistida por O.X vecino. El $C_2H_5,O.X$ resultante experimenta la segunda deshidrogenación que resulta en la formación de etileno. Estos pasos elementales son conocidos en la literatura con rupturas de enlace C-H homolítico [52], y han sido validados para oxidaciones en óxidos de metales de transición a través de cálculos usando la DFT [32]. Lo anterior permite proponer los pasos elementales de reacción que se describen a través de las ecuaciones 2.2 a 2.5.





La sobreoxidación de etileno se lleva a cabo por medio del rompimiento del enlace $\text{C}=\text{C}$, como se ha propuesto para catalizadores de óxidos de metales de transición [53, 54]. Así mismo, se ha sugerido que la oxidación de etileno es efectuada por medio de la interacción con especies electrófilas y nucleofílicas de oxígeno formadas en la superficie. La ruptura del enlace $\text{C}=\text{C}$ resulta en la formación de dos moléculas de dos adsorbatos de formaldehído, como se muestra en la Figura 2.3, que son intermediarios para la formación de CO_2 . Durante la formación de estos adsorbatos, se asume que uno de los formaldehídos resulta de la interacción de un $\text{O}.\text{X}$ con el C_2H_4 , llevando al rompimiento del enlace π y, finalmente, del enlace σ .

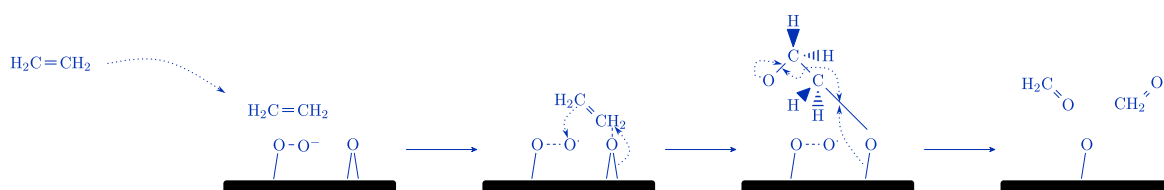


Figura 2.3 Formación de formaldehído a partir de la oxidación de etileno.

Del mismo modo a los pasos elementales para la DHO- C_2 , los que describen la sobreoxidación de etileno hasta la formación de formaldehído se puede describir a través de las ecuaciones 2.6 a 2.9.



La oxidación de formaldehído a CO y CO₂ se describe en la Figura 2.4. Estos pasos muestran la deshidrogenación del formadehído, dando como resultado una especie oxometilo (HCO) que se produce a través del rompimiento homolítico de un enlace C-H del formaldehído adsorbido en un sitio O₂.X, como se describe a partir de los pasos 2.10. Posteriormente, el oxometilo se adsorbe en un sitio O.X, donde un segundo paso de deshidrogenación resulta en la formación de CO, lo cual se puede capturar a través de las ecuaciones 2.11 a 2.12.



Finalmente, el CO es oxidado por un sitio O₂.X a través de la inserción de Oxígeno, lo que provoca la formación de CO₂, como se describe por las ecuaciones 2.13 y 2.14. Por otro lado, la formación de agua se obtiene a través de la interacción de especies OH que se describen en los pasos 16 a 19 de la Tabla 5.1 [32]. Se debe notar que las Figuras 2.2 a 2.4 representan la reacción sobre una superficie catalítica, en lugar de un sitio activo definido explícitamente. Lo anterior se debe a la falta de consenso en la identidad del sitio activo, al menos para el catalizador de SnO₂-NiO.



Como resultado de la revisión de la literatura, la secuencia de pasos descrita por las ecuaciones 2.2 a 2.14 describe la coadsorción de reactivos, intermediarios y productos, en donde el adsorbato son las especies de oxígeno que forman sitios de la forma O.X y O₂.X. Bajo la motivación de aproximar los parámetros cinéticos lo anterior sugiere la aplicación del esquema de coadsorción del modelo UBI-QEP para obtener aproximaciones de los

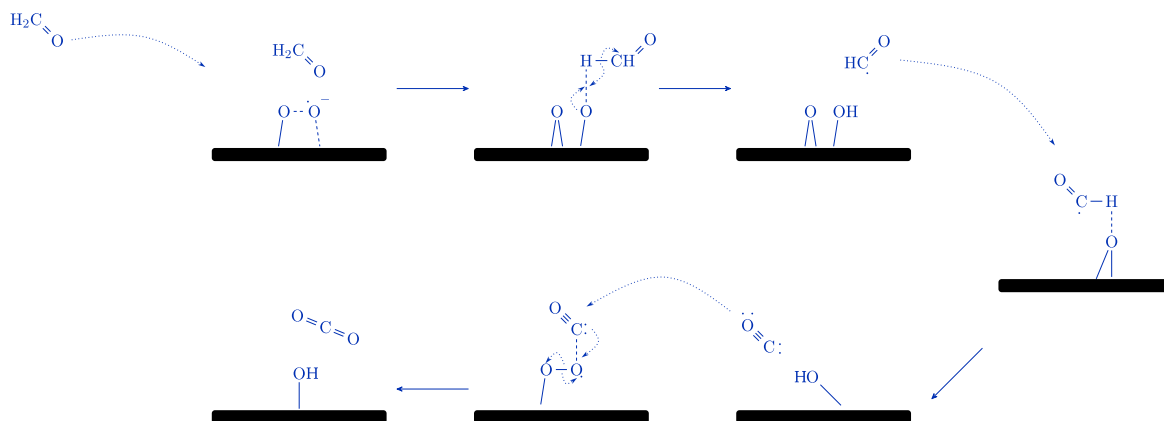


Figura 2.4 Formación de CO y CO_2 a partir de la oxidación de formaldehído.

parámetros del modelo cinético [55, 56], y la aplicación de correlaciones semi-empíricas para el cálculo de los factores pre-exponenciales [57, 58], como se explicará en el sección 5.

2.3.2. Segunda aproximación

El segundo mecanismo se define siguiendo los de estados estables y factibles con la termodinámica obtenidos por Rivera de la Cruz *et al.*, a través de cálculos *ab initio* [1]. La metodología usada por Rivera de la Cruz *et al.*, consistió en el uso de VASP (VASP 5.3.3) [59], para optimizar las geometrías y calcular las energías electrónicas a 0 K. Un arreglo base de ondas planas a través del método de proyector de onda aumentada (PAW, por sus siglas en inglés) fue aplicado con una energía de corte de 400 eV [60]. Se incluyó la polarización de espín debido a las propiedades magnéticas del sistema [32]. El funcional vdW-DF2 de Langreth y Lundqvist *et al.*, implementado en VASP por Klimes *et al.*, fue usado para las energías de intercambio y correlación [61]. La integración de la zona de Brillouin para los cálculos de bulk se llevaron a cabo con una malla de Monkhorst-Pack de $3 \times 3 \times 5$, mientras que los cálculos para el modelo de superficie y las especies fase gas se llevaron a cabo con una resolución de punto γ [32]. Para evitar la interacción entre las capas periódicas se incluyó un vacío de 30 Å y una capa de dipolo artificial. Los estados de transición fueron determinados usando el método de Banda Elástica Nudosa (NEB, por sus siglas en inglés) y su solución fue refinada usando el método de dos puntos conectados [1].

La relevancia de esta aproximación se centra en la conceptualización del sitio activo, la cual resulta específica para el catalizador de MoVTaNbO y, surge de la necesidad de consistencia de los pasos elementales con el modelo de superficie usado durante los cálculos

ab initio. Esto ha sido uno de los problemas a los que se le atribuye la incompatibilidad entre los parámetros obtenidos por estas metodologías y los obtenidos por conceptualizaciones clásicas. Así, en la Figura 2.5, se muestra la comparación de estos sistemas. La conceptualización clásica implica que todos los átomos que componen la superficie cumplen con las mismas funciones (Figura 2.5B), aunque la evidencia de los cálculos *ab initio* sugiere lo contrario, esto es, que la actividad catalítica es resultado de la cooperación entre los diferentes metales [1, 7] y, por lo tanto el sitio activo debería definirse como el conjunto de átomos que se requieren para llevar a cabo la reacción, como se muestra en la Figura 2.5C.

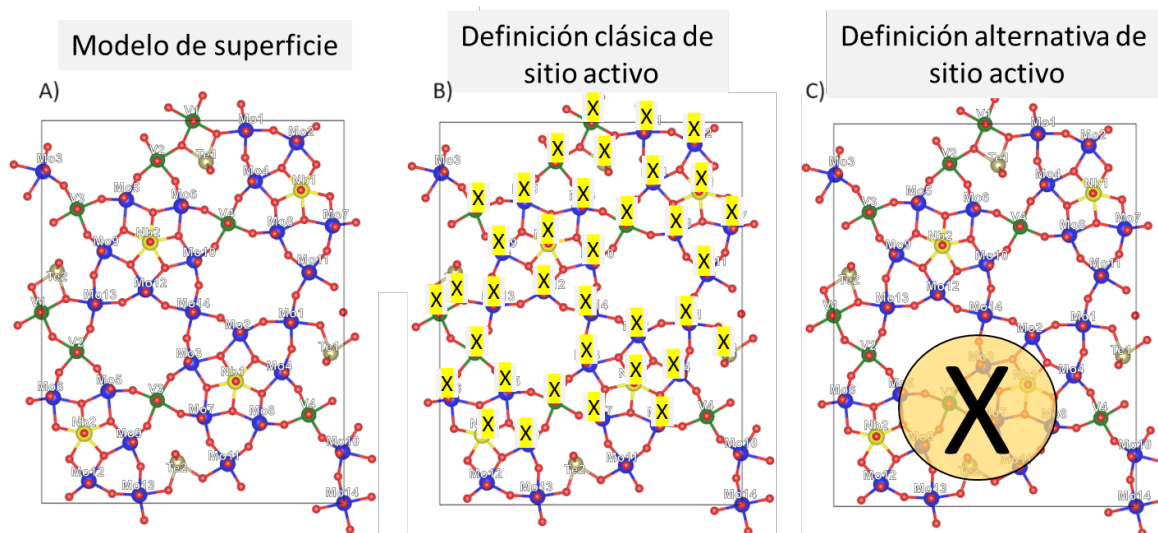
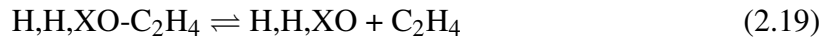


Figura 2.5 Modelo de superficie y conceptualización del sitio activo.

Los resultados de los estudios que se han enfocado en el estudio del sitio activo en este tipo de sistemas han mostrado que en los pasos de la DHO-C₂ los oxígenos terminales en los átomos de vanadio, V=O, tienden a participar en la adsorción de la molécula de etano, mientras que los oxígenos terminales de los átomos de molibdeno, Mo=O, llevan a cabo la deshidrogenaciones como se muestra en la Figura 2.6.

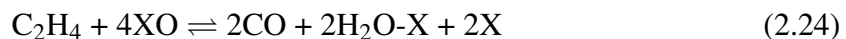
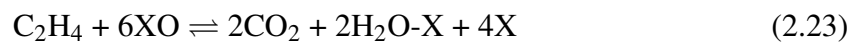
En este escenario resulta importante considerar una conceptualización alternativa del sitio activo. Por lo cual, en este trabajo se propone definir al sitio activo como se muestra en la Figura 2.5C. Así, sea X un sitio con vanadio sin oxidar de la forma Mo=O[]-V=[]-Mo=O[], XO un sitio con vanadio oxidado de la forma Mo=O[]-V=O[]-Mo=O[]. Así mismo, los corchetes vacíos, "[]", indican que no hay nada adsorbido sobre los átomos oxidados. Como resultado, los pasos de elementales de reacción mostrados en el esquema de reacción de la Figura 2.6 se pueden describir a través de las ecuaciones 2.15 a 2.22. En estas ecuaciones la oxidación de la superficie se describe por la ecuación 2.15. En esta ecuación, se puede notar



Así mismo, después de la desorción del etileno, la formación de agua con los hidrógenos adsorbidos se lleva a cabo en dos pasos, el primero que consiste en el reordenamiento de la superficie, como se presenta en la ecuación 2.20, y el segundo que describe la formación de agua adsorbida 2.21, la cual se desorbe de la superficie siguiendo la ecuación 2.22.



Las limitaciones del presente mecanismo se centran en la incapacidad de describir la oxidación de etileno a través de pasos elementales debido a la falta de información, sin embargo, y bajo la motivación de evaluar esta aproximación microscópica, donde se utiliza la información obtenida a través de cálculos *ab initio*, este trabajo plantea la búsqueda de parámetros partiendo de la información microscópica obtenida por Rivera de la Cruz *et al.*, [1]. Por otro lado, la oxidación completa fue descrita utilizando pasos de reacción que siguen el formalismo de Eley-Rideal los cuales se muestran en las ecuaciones 2.23 y 2.24. Estas ecuaciones muestran, en ausencia de detalles mecanísticos, que la oxidación de etileno hacia CO₂ y CO se lleva cabo en un paso considerando que el etileno tiene poca interacción con la superficie catalítica.



En las siguientes secciones se realiza una revisión general sobre las metodologías multiescala que se han usado para describir la cinética de reacción de pasos elementales de reacción

que se presentaron en las secciones 2.3.1 y 2.3.2 para eventualmente profundizar con la formulación usada en este trabajo en la sección de 5.1 y 5.2.

2.3.3. Análisis multiescala para análisis cinético

Es importante mencionar que el análisis multiescala es una metodología que ha sido aplicada por áreas de investigación como física, química y biología para calcular propiedades de materiales o describir el comportamiento de un sistema usando información de escalas más fundamentales. Eventualmente, en ingeniería química, se han propuesto metodologías para llenar la brecha entre el análisis cinético, la mejora de materiales catalíticos y el comportamiento de estos en el reactor con el objetivo de retroalimentar el diseño de catalizadores y, mejorar la confianza en las predicciones de los modelos propuestos. Estas metodologías son conocidas como metodologías jerárquicas multiescala [35, 5, 63] o, simplemente multiescala. Se debe notar que la conceptualización actual de la cinética de reacción implica, por sí misma, la vinculación de información entre varias escalas [37], esto es evidente cuando se quiere capturar la forma en la que interaccionan de las especies químicas para formular modelos que describan en forma cuantitativa la generación y consumo de estas especies usando parámetros que son característicos de cada materiales catalítico y que intentan capturar los efectos de sus propiedades superficiales.

Para el análisis de sistemas reaccionantes es comúnmente aceptado que la escala microscópica describe las interacciones electrónicas, a veces referida como escala electrónica, mientras que la mesoescala es aquella en la que se define y describe la velocidad de reacción a través de ecuaciones de velocidad y, la escala macroscópica define el comportamiento del sistema, en condiciones en las que hay gradientes significativos en el flujo del fluido y variaciones espaciales en concentración y temperatura son relativamente mayores a las variaciones espaciales de los perfiles de los adsorbatos [35, 64]. Así, la descripción de la escala microscópica resulta en el planteamiento de aproximaciones para definir los parámetros del modelo, i.e., los factores pre-exponenciales, $\vec{A}$ y $\overleftarrow{A}$ y energías de activación, $\vec{E}_a$ y $\overleftarrow{E}_a$, la escala mesoscópica define las ecuaciones de velocidad y la escala macroscópica acopla las ecuaciones de velocidad con las ecuaciones de conservación y, aunque no de forma general, los efectos de los fenómenos de transporte y la hidrodinámica afectan el comportamiento del sistema [63]. En la siguiente sección se detallan algunos aspectos relacionados a las variaciones que tienen las metodologías para el desarrollo de análisis multiescala en sistemas reaccionantes.

2.3.4. Metodologías del análisis multiescala para cinéticas de reacción

Fundamentalmente un análisis multiescala consiste en la vinculación eficiente de información entre escalas, existen varias formulaciones para modelar cada escala. Estas formulaciones se presentan en la Tabla 2.3, en donde se muestra la escala que describe. La escala microscópica se describe con formulaciones que varían desde formulaciones relativamente simples como el modelo de Índice Unitario de Enlace con Potencial Exponencial Cuadrático (UBI-QEP) a formulaciones basadas en la DFT, que requieren tiempos de cómputo relativamente altos. En general, para transferir la información de la escala microscópica a la escala mesoscópica, se considera necesaria la aplicación de formulaciones basadas de dinámica molecular o en los principios de la termodinámica estadística y, en particular de la Teoría del Estado de Transición (TST). Otras formulaciones como las relaciones Bronsted-Evans-Polany (BEP) tienen mayor certidumbre, sin embargo, son comúnmente establecidas a partir de resultados de cálculos con la DFT.

Tabla 2.3 Formulaciones para análisis multiescala en sistemas reaccionantes

Escala	Escala de espacio y tiempo	Formulaciones
Microescala	10^{-15} - 10^{-12} s 0.1 - 10 nm	UBI-QEP, TST
		Relaciones BEP basadas en DFT
		DFT-TST, DFT-Dinámica Molecular
Mesoescala	<i>ca.</i> 10^{-6} s	SEDO-Campo Medio
		SEDP-Campo Medio
		Métodos Monte Carlo
Macroescala	10^{-4} - 10 s	Reactor Ideal: RCTA, RCFP, etc.
		Modelos Pseudo-continuos
		Dinámica de Fluidos Computacional
[5, 6, 35, 63]		

Por otro lado, el acoplamiento de la microescala con la mesoescala depende del tipo de sistema que se quiera describir, el cual es comúnmente un reactor de escala laboratorio. En la mesoescala se puede describir el sistema a través de un sistema de Ecuaciones Diferenciales Ordinarias (SEDO) o con un Sistema de Ecuaciones Diferenciales Parciales (SEDP)

dependiendo de la naturaleza del sistema que se quiere describir. Mientras que la velocidad de reacción se acopla al SEDO o al SEDP a través de la aproximación del campo medio, la cual es válida cuando los adsorbatos y los sitios activos se encuentran homogéneamente distribuidos en la superficie. De otra forma, la aproximación del campo medio no es confiable y se recurre a métodos de Monte Carlo, e.g., Monte Carlo Cinético o Monte Carlo de Grano Grueso [37, 35]. Considerando el acoplamiento con la macroescala, la formulación depende de las características del sistema estudiado, e.g., control cinético.

Los sistemas experimentales en donde se caracteriza la cinética de algún conjunto de reacciones catalíticas heterogéneas, se encuentran normalmente bajo control cinético, esto es, que el sistema no tiene efectos significativos por los fenómenos de transporte que puedan alterar los resultados [40], por lo que se pueden modelar como reactores ideales. Esta aproximación ha sido ocupada para modelar la cinética de reacción de la DHO-E en el grupo de investigación ya que el sistema modelado se encuentra dentro del régimen de control cinético, sin embargo, solo se han explorado esquemas macroscópicos para considerar la cinética de reacción de la DHO-E en catalizadores de MoVTenbO, en donde se encontró que el formalismo de LHHW describió adecuadamente los datos experimentales, satisfaciendo criterios estadísticos y fenomenológicos, i.e., criterios de Boudart [43], por otro lado, se debe notar que los otros modelos cinéticos basados en formalismos macroscópicos usados obtuvieron valores estadísticamente aceptables y su discriminación se llevó a cabo a través de los resultados de la prueba F [10]. Mientras que, para el catalizador de SnO₂-NiO se siguió una aproximación de la termodinámica estadística basada en la estimación de los parámetros pre-exponenciales usando como base la ecuación de Sackur-Tetrode y donde los pasos de reacción fueron agrupados [8], lo cual impide describir los pasos elementales de reacción, limita la investigación enfocada al control e intensificación de procesos químicos y se considera que los parámetros son físicamente incorrectos [35]. Es importante notar, que en ninguno de los casos se cumple la ley de Hess y, por lo tanto, el conjunto de parámetros no es consistente con la termodinámica clásica lo que resulta en baja confianza en el modelo para predecir condiciones de reacción fuera del rango considerado durante la obtención de datos experimentales. Así mismo, al no tener consistencia termodinámica, las tasas calculadas de consumo y generación de calor por reacción son cuestionables, lo que implica incertidumbre en las predicciones de perfil de temperatura y con ello, dado que la cinética de reacción depende de la temperatura a través de la Ley de Arrhenius, las tasas de formación y consumo de especies química resultan poco confiables. Esto expone la necesidad realizar el análisis cinético de la DHO-C₂ bajo metodologías que, garanticen la consistencia termodinámica del conjunto de parámetros del modelo cinético, se desarrolle a partir de un conjunto de pasos

elementales, y el conjunto de parámetros que los describa, tengan bases sólidas en términos de su coherencia fenomenológica y relevancia física [35, 63].

Capítulo 3

Hipótesis

La hipótesis de este trabajo es que la incorporación de metodologías multiescala permite definir adecuadamente un modelo cinético para la deshidrogenación oxidativa de etano y la oxidación de etileno. Esto se logrará mediante la aplicación de formulaciones en tres escalas: microscópicas, mesoscópicas y macroscópicas.

En particular, se evaluará la formulación microscópica utilizando el modelo UBI-QEP, los resultados de cálculos *ab initio* obtenidos de la literatura y la Teoría del Estado de Transición. Estos enfoques se emplearán para determinar un conjunto de parámetros cinéticos, los cuales serán evaluados a través de criterios estadísticos y fenomenológicos para validar la adecuabilidad del modelo cinético.

Capítulo 4

Objetivos

4.1. Objetivo general

Aplicar metodologías multiescala para modelar la cinética de reacción de la deshidrogenación oxidativa de etano y la oxidación total de etileno en los catalizadores de $\text{SnO}_2\text{-NiO}$ y MoVTaNbO basándose en pasos elementales de reacción consistentes con la literatura.

4.2. Objetivos particulares

Desarrollar un mecanismo de reacción que describa la formación de etileno y su oxidación, considerando la conceptualización del sitio activo que permita la descripción adecuada de los pasos elementales de reacción consistentes con la literatura.

Evaluar el conjunto de parámetros cinéticos a través de pruebas de consistencia fenomenológica y estadística.

Evaluar la extensión del mecanismo de reacción partiendo del catalizador de $\text{SnO}_2\text{-NiO}$ al catalizador MoVTaNbO , y definir sus diferencias con base en las características energéticas.

Capítulo 5

Metodología

A través de la información mecanística presentada en las secciones 2.3.1 y 2.3.2 se pueden plantear los mecanismos de reacción que dan origen a la formulación de los modelos cinético desarrollados en este trabajo. Los detalles metodológicos para la formulación de estos modelos se presentan en esta sección iniciando con la primera aproximación y continuando con la segunda aproximación.

5.1. Primera aproximación

En la Tabla 5.1 se muestran, de forma sintetizada, los j -pasos elementales del mecanismo discutido en los párrafos anteriores, las rutas de reacción y los ciclos catalíticos de este mecanismo fueron obtenidos por medio del análisis propuesto por Horiuti [65], en donde los números de Horiuti o números estequiométricos de reacción se muestran en las columnas de σ_i , mientras que los números de Horiuti para la reacción global, que agrupa todas las rutas de reacción, se muestra en la columna Σ . La Tabla 5.1 muestra que para que el mecanismo de reacción sea consistente con el análisis de Horiuti debe haber cinco rutas de reacción. Estas rutas de reacción describen: 1) deshidrogenación oxidativa de etano, 2) oxidación de etileno, 3) deshidrogenación de formaldehído, 4) formación de CO y, 5) formación de CO₂; de los cuales los pasos elementales son escritos para mimetizar la información mecanística presentada en la sección 2.3.1. Así mismo, las reacciones globales resultantes son indicadas por R1 a R5.

Por otro lado, en este trabajo se utilizó la aproximación del pseudo-equilibrio, basándose en la literatura[37, 38, 66] y donde de los pasos limitantes se definieron a partir de evidencia de observaciones experimentales y teóricas [32, 67, 68, 53], por lo que los pasos limitantes corresponden a $j = 4, 7, 11, 13$ y 15 . El primero de estos pasos describe la primera deshidrogenación de etano, el cual ha sido caracterizado como un paso cinéticamente relevante en comparación con los otros pasos de la DHO-C₂ [32, 67, 68]. El segundo paso describe el rompimiento del enlace π en el etileno; de acuerdo con la literatura, éste es considerado el paso limitante en la oxidación de etileno [67]. Así mismo, la formación de formaldehído a partir del rompimiento del enlace π del etileno ha sido caracterizado como un intermediario estable y factible con la termodinámica [53]. Mientras que, los pasos limitantes para la oxidación del formaldehído se asocian con su deshidrogenación para producir oxometilo y, secuencialmente, CO de forma análoga al paso limitante para la DHO-C₂. Por otro lado, el paso limitante de la oxidación CO fue escogido de forma arbitraria. En lo que sigue, los pasos limitantes son denotados por el índice " l ", tal que $j = 4, 7, 11, 13$ y 15 corresponden a $l = 1, 2, 3, 4$ y 5 .

Todos los pasos fueron modelados siguiendo la Ley de acción de masas y la aproximación del campo medio las cuales permiten expresar la tasa de velocidad de reacción de forma proporcional al producto de las concentraciones de los reactivos, lo cual es válido cuando la distribución de reactivos sobre la superficie catalítica es homogénea [37]. Esta formulación se muestra en la Ecuación 5.1.

$$r_j = \overrightarrow{k}_j \prod_i \mathcal{F}_i^{\overrightarrow{v}_{ij}} - \overleftarrow{k}_j \prod_i \mathcal{F}_i^{\overleftarrow{v}_{ij}} \quad (5.1)$$

En la ecuación 5.1, r_j es la velocidad de reacción por masa de catalizador para el paso de reacción j . Así mismo, $\mathcal{F}_i$ es la presión parcial, p_i , cuando se refiere a un reactivo en fase gas o, fracción en la superficie, θ_i , cuando se refiere a una especie en la superficie catalítica. $\overrightarrow{v}_{ij}$ y $\overleftarrow{v}_{ij}$ son las matrices de coeficientes estequiométricos para la parte hacia adelante y hacia atrás del paso elemental del reacción, respectivamente y, están definidas para que $v_{ij} = \overrightarrow{v}_{ij} + \overleftarrow{v}_{ij}$. Por otro lado, las constantes cinéticas se definen siguiendo la forma de la ecuación de Arrhenius, como se muestra en las ecuaciones 5.2, en el caso de la constante cinética directa y, 5.3, para la constante cinética en reversa.

$$\overrightarrow{k}_j = \left(\frac{\rho_X}{N_A S_{BET}} \right) \overrightarrow{A}_j \exp \left(\frac{-\overrightarrow{E}_j}{RT} \right) \quad (5.2)$$

Tabla 5.1 Mecanismo de reacción de la oxidación selectiva y completa de etano sobre catalizadores de metales de transición.

j	Paso elemental	σ_1	σ_2	σ_3	σ_4	σ_5	Σ
1	$O_2 + X \rightleftharpoons O_2.X$	2	2	1	1	2	8
2	$O_2.X + X \rightleftharpoons O.X + O.X$	2	0	-1	1	-2	0
3	$C_2H_6 + O.X \rightleftharpoons C_2H_6.O.X$	4	0	0	0	0	4
4	$C_2H_6.O.X + O.X \rightleftharpoons C_2H_5.O.X + OH.X$	4	0	0	0	0	4
5	$C_2H_5.O.X \rightleftharpoons C_2H_4 + OH.X$	4	0	0	0	0	4
6	$C_2H_4 + O_2.X \rightleftharpoons C_2H_4.O_2.X$	0	2	0	0	0	2
7	$C_2H_4.O_2.X + O.X \rightleftharpoons H_2CO.O.X + H_2CO.X$	0	2	0	0	0	2
8	$H_2CO.X \rightleftharpoons H_2CO + X$	0	2	0	0	0	2
9	$H_2CO.O.X \rightleftharpoons H_2CO + O.X$	0	2	0	0	0	2
10	$H_2CO + O_2.X \rightleftharpoons H_2CO.O_2.X$	0	0	4	0	0	4
11	$H_2CO.O_2.X \rightleftharpoons HCO + OH.O.X$	0	0	4	0	0	4
12	$HCO + O.X \rightleftharpoons HCO.O.X$	0	0	0	4	0	4
13	$HCO.O.X \rightleftharpoons CO + OH.X$	0	0	0	4	0	4
14	$CO + O_2.X \rightleftharpoons CO_2.O.X$	0	0	0	0	4	4
15	$CO_2.O.X \rightleftharpoons CO_2 + O.X$	0	0	0	0	4	4
16	$2OH.O.X \rightleftharpoons O_2.X + H_2O.O.X$	0	0	2	0	0	2
17	$2OH.X \rightleftharpoons O.X + H_2O.X$	4	0	0	2	0	6
18	$H_2O.X \rightleftharpoons H_2O + X$	4	0	0	2	0	6
19	$H_2O.O.X \rightleftharpoons H_2O + O.X$	0	0	2	0	0	2
j_r	Reacciones globales						
R1	$4C_2H_6 + 2O_2 \Rightarrow 4C_2H_4 + 4H_2O$	0	0	0	0	0	1
R2	$2C_2H_4 + 2O_2 \Rightarrow 4H_2CO$	0	0	0	0	0	1
R3	$4H_2CO + O_2 \Rightarrow 4HCO + 2H_2O$	0	0	0	0	0	1
R4	$4HCO + O_2 \Rightarrow 4CO + 2H_2O$	0	0	0	0	0	1
R5	$4CO + 2O_2 \Rightarrow 4CO_2$	0	0	0	0	0	1

$$\overleftarrow{k}_j = \left(\frac{\rho_X}{N_A S_{BET}} \right) \overleftarrow{A}_j \exp \left(\frac{-\overleftarrow{E} a_j}{RT} \right) \quad (5.3)$$

En las ecuaciones 5.2 y 5.3, ρ_X es la fracción de sitios, considerada de 1×10^{15} sitios/cm² [6], S_{BET} es el área superficial de *ca.* 80 m²/g para SnO₂-NiO y de *ca.* 7.0 m²/g para MoVTaNbO [33]. Así mismo, como resultado de la aproximación del pseudo-equilibrio, $r_j = 0$, se definieron las ecuaciones de las especies en la superficie como se define en la Ecuación 5.4, la cual, en su mayoría, sigue la convención de la Tabla 5.1, siguiendo con orden de prioridad la convención de adsorción-desorción esto es que, las especies pasan de fase gas a fase adsorbida, lo que resulta en las ecuaciones de la Tabla 5.2, en donde K_j son las constantes de equilibrio de formación de adsorbatos.

$$\theta_i = \left(K_p \mathcal{F}_i \overrightarrow{v}_{ij} \right)^{1/\overleftarrow{v}_{ij}} \quad (5.4)$$

Las constantes de equilibrio, K_j , de las ecuaciones de adsorbatos se definieron siguiendo la Ley de Van't Hoff, como se muestra en la Ecuación 5.5.

$$K_j = \exp \left(\frac{\Delta S_j}{R} - \frac{\Delta H_j}{RT} \right) \quad (5.5)$$

En donde ΔH_j es la entalpía de reacción y ΔS_j es la entropía de reacción, ambas para el paso j asociado a la formación del adsorbato i . Aquí, es importante definir que los valores de ΔH_j , $\overrightarrow{E} a_j$ y $\overleftarrow{E} a_j$, fueron inicialmente aproximados usando el modelo UBI-QEP y, adoptando el esquema de coadsorción [56]. Estos valores aproximados fueron usado como valores iniciales para el análisis de regresión y se definieron como ΔH_j^* , $\overrightarrow{E} a_j^*$ y $\overleftarrow{E} a_j^*$, de tal forma que se calcularon usando las ecuaciones 5.6 a 5.8.

$$\overrightarrow{E} a_j^* = \frac{1}{2} \left(\Delta H_j^* + \frac{\Pi_r Q_r}{\Sigma_r Q_r} \right) \quad (5.6)$$

$$\overleftarrow{E} a_j^* = \frac{1}{2} \left(-\Delta H_j^* + \frac{\Pi_p Q_p}{\Sigma_p Q_p} \right) \quad (5.7)$$

$$\Delta H_j^* = \sum_r Q_r - \sum_p Q_p + \sum_b D_b - \sum_f D_f \quad (5.8)$$

Tabla 5.2 Ecuaciones de fracción de sitios ocupados por adsorbatos.

i	Adsorbato	Ecuación
1	O ₂ .X	$\theta_{O_2} = K_1 p_{O_2} \theta_X$
2	O.X	$\theta_O = \sqrt{K_2 \theta_{O_2} \theta_X}$
3	C ₂ H ₆ ,O.X	$\theta_{C_2H_6,O} = K_3 p_{C_2H_6} \theta_O$
4	C ₂ H ₅ ,O.X	$\theta_{C_2H_5,O} = K_4 p_{C_2H_4} \theta_{OH}$
5	C ₂ H ₄ ,O ₂ .X	$\theta_{C_2H_4,O_2} = K_5 p_{C_2H_4} \theta_{O_2}$
6	H ₂ CO.X	$\theta_{H_2CO} = K_6 p_{H_2CO} \theta_X$
7	H ₂ CO,O.X	$\theta_{H_2CO,O} = K_7 p_{H_2CO} \theta_O$
8	H ₂ CO,O ₂ .X	$\theta_{H_2CO,O_2} = K_8 p_{H_2CO} \theta_{O_2}$
9	HCO,O.X	$\theta_{HCO,O} = K_9 p_{HCO} \theta_O$
10	CO ₂ ,O.X	$\theta_{CO_2,O} = K_{10} p_{CO} \theta_{O_2}$
11	H ₂ O.X	$\theta_{H_2O} = K_{11} p_{H_2O} \theta_X$
12	H ₂ O,O.X	$\theta_{H_2O,O} = K_{12} p_{H_2O} \theta_O$
13	OH.X	$\theta_{OH} = \sqrt{K_{13} \theta_O \theta_{H_2O}}$
14	OH,O.X	$\theta_{OH,O} = \sqrt{K_{14} \theta_{O_2} \theta_{H_2O,O}}$

Donde la formulación dada por 5.6 a 5.8 siempre debe satisfacer que $\overrightarrow{E} a_j^* \geq 0$, $\overleftarrow{E} a_j^* \geq 0$ y $\Delta H_j^* = \overrightarrow{E} a_j^* - \overleftarrow{E} a_j^*$ y, donde $\sum_b D_b$ es la suma de la energía de los enlaces rotos y $\sum_f D_f$ es la energía de enlaces formados [55, 69]. Los valores de Q_r y Q_p , son los calores de adsorción de reactivos y productos, los cuales fueron calculados como se muestra en el Apéndice C. Así mismo, estos valores aproximados fueron corregidos utilizando análisis de regresión como se describe en la sección 5.4.

Por otro lado, los factores pre-exponenciales, $\overrightarrow{A}_j$ y $\overleftarrow{A}_j$ y los cambios de entropía de reacción, ΔS_j , fueron calculados usando la siguiente formulación de la Teoría del Estado de Transición (TST, por sus siglas en inglés), ecuaciones 5.9 a 5.11 [37, 6, 66], en donde las funciones de partición, $Q_j^\ddagger$, Q_r y Q_p , se obtienen usando la formulación presentada en el Apéndice C, la cual se basa en correlacionar las energías de activación y el cambio de entalpía de formación de los adsorbatos con las funciones de partición y con ello calcular los factores pre-exponenciales.

$$\overrightarrow{A}_j = \frac{k_B T}{h} \frac{Q_j^\ddagger}{\prod_r Q_r} \quad (5.9)$$

$$\overleftarrow{A}_j = \frac{k_B T}{h} \frac{Q_j^\ddagger}{\prod_p Q_p} \quad (5.10)$$

$$\Delta S_j = R \ln \left(\frac{\overrightarrow{A}_j}{\overleftarrow{A}_j} \right) \quad (5.11)$$

Esta aproximación es aplicada inicialmente para describir la cinética de reacción sobre el catalizador de NiO-SnO₂, en donde las primeras aproximaciones de las energías de activación de $\overrightarrow{E} a_j^*$ y $\overleftarrow{E} a_j^*$ se obtiene usando la base de datos del modelo UBI-QEP para catalizadores de Ni y, para posteriormente, corregir los parámetros a través de análisis de regresión, como se describe en la sección 5.4. Del mismo modo, se utilizan los valores finales de esta regresión para proponer los valores iniciales para el catalizador de MoVTaNbO, los cuales se someten al análisis de regresión usando datos experimentales para este catalizador.

5.2. Segunda aproximación

La segunda aproximación resulta del uso de información particular para el catalizador de MoVTaNbO obtenida por Rivera de la Cruz et al. [1], esta información es transferida a la

escala mesoscópica usando la formulación mostrada en el apéndice C.3, la cual consiste en calcular las propiedades termodinámicas de los estados estables y de los estados de transición para eventualmente calcular los parámetros cinéticos, *i.e.*, energías de activación y factores pre-exponenciales.

El mecanismo se formula usando la información mostrada en la Sección 2.3.2, en donde los pasos elementales del mecanismo mostrado en la Figura 2.6 se pueden definir como se escriben en la Tabla 5.3. En esta tabla, de forma similar a lo presentado para la primera aproximación de la Sección 5.1, se presentan los números de Horiuti o números estequiométricos de los pasos elementales para los ciclos catalítico de acuerdo con el análisis de Horiuti [70]. Así mismo, debido a la poca información microscópica sobre los pasos elementales de reacción de la oxidación de etileno, en este trabajo se consideró el formalismo de ER para describir los pasos de formación de CO y CO₂, ya que este formalismo ha resultado estadísticamente adecuado para capturar la cinética de reacción bajo las condiciones experimentales con la que se obtuvieron los datos experimentales para este catalizador [62]. Como consecuencia de lo anterior este mecanismo no es capaz de capturar la diferencia entre el oxígeno nucleofílico y electrofílico, esto se refleja en que solo existe un paso para la disociación de oxígeno, como se muestra en el paso $j=1$ de la 5.3. Sin embargo, esta aproximación da paso al uso de información microscópica con bases fenomenológicas más solidas que la usada en la primera aproximación.

Al igual que la primera aproximación, las ecuaciones de velocidad fueron obtenidas siguiendo la Ley de acción de masas y la aproximación del campo medio, por lo que las ecuaciones de velocidad se formularon utilizando la ecuación 5.1. Además, se consideró la aproximación del pseudo-equilibrio, considerando el paso 3 de la Tabla 5.3 como el paso limitante. Este paso describe la primera deshidrogenación de etano, y se ha caracterizado como el paso más lento entre los pasos de la DHO-C₂ [32, 68, 67]. Del mismo modo, los pasos 6 y 7, que describen la oxidación completa de etileno también se consideraron como pasos limitantes. Considerando lo anterior, las ecuaciones de fracción de sitios ocupados por los adsorbatos se muestran en la Tabla 5.4.

Los parámetros del modelo fueron tratados de forma similar a la primera aproximación, *i.e.*, usando la TST, pero con una formulación que utiliza propiedades microscópicas de las especies químicas presentes en el mecanismo, *i.e.*, modos vibracionales, momentos de inercia y números de simetría. Sin embargo, en esta aproximación se utilizaron como primeros valores de las energías de activación y de los factores pre-exponenciales, los obtenidos a través de cálculos *ab initio* usando la DFT. En las siguientes secciones se

Tabla 5.3 Mecanismo de reacción de la oxidación selectiva y completa de etano sobre catalizadores de metales de transición.

j	Elementary steps	σ_1	σ_2	σ_3	G
1	$O_2 + 2X \rightleftharpoons 2XO$	1	3	2	6
2	$C_2H_6 + XO \rightleftharpoons XO-C_2H_6$	2	0	0	2
3	$XO-C_2H_6 \rightleftharpoons H, XO-C_2H_5$	2	0	0	2
4	$H, XO-C_2H_5 \rightleftharpoons H, H, XO-C_2H_4$	2	0	0	2
5	$H, H, XO-C_2H_4 \rightleftharpoons H, H, XO + C_2H_4$	2	0	0	2
6	$C_2H_4 + 6XO \rightleftharpoons 2CO_2 + 2H_2O-X + 4X$	0	1	0	1
7	$C_2H_4 + 4XO \rightleftharpoons 2CO + 2H_2O-X + 2X$	0	0	1	1
8	$H, H, XO \rightleftharpoons H, XOH$	2	0	0	2
9	$H, XOH \rightleftharpoons H_2O-X$	2	0	0	2
10	$H_2O-X \rightleftharpoons X + H_2O$	2	2	2	6
j_r	Reacción global				
R1	$2C_2H_6 + O_2 \Rightarrow 2C_2H_4 + 2H_2O$	1	0	0	1
R2	$C_2H_4 + 3O_2 \Rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$	0	1	0	1
R3	$C_2H_4 + 2O_2 \Rightarrow 2CO + 2H_2O$	0	0	1	1

detallan los procedimientos para el refinamiento de los parámetros para la primera y segunda aproximación de este trabajo, empezando con la descripción del sistema experimental y siguiendo con el análisis de regresión y la confiabilidad de los parámetros y modelos.

5.3. Modelo del reactor de laboratorio

El sistema experimental consiste en un reactor de lecho empacado que opera en régimen de control cinético, es decir, en donde los efectos de los fenómenos de transporte son despreciables. En este sentido, la Ecuación de conservación de masa que describe el flujo de la especie gas en este reactor se puede reducir a la Ecuación 5.12.

Tabla 5.4 Ecuaciones de fracción de sitios ocupados por adsorbatos.

i	Adsorbato	Ecuación
1	OX	$\theta_{OX} = \sqrt{K_1 p_{O_2}}$
2	C ₂ H ₆ -OX	$\theta_{C_2H_6-OX} = K_2 p_{C_2H_6} \theta_{H,C_2H_5-OX}$
3	H,C ₂ H ₅ -OX	$\theta_{H,C_2H_5-OX} = K_3 \theta_{H,H,C_2H_4-OX}$
4	H,H,C ₂ H ₄ -OX	$\theta_{H,H,C_2H_4-OX} = K_4 p_{C_2H_4} \theta_{H,H,O-X}$
5	H,H,O-X	$\theta_{H,H,O-X} = K_5 \theta_{H,H,O-X}$
6	H,H,O-X	$\theta_{H,H,O-X} = K_6 \theta_{H_2O-X}$
7	H ₂ O-X	$\theta_{H_2O-X} = K_7 p_{H_2O} \theta_X$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \rho_{cat} Q_0 \frac{\partial C_i}{\partial w} = \rho_{cat} R_i \quad (5.12)$$

En donde w es la masa de catalizador, Q_0 es el flujo volumétrico de gas, $\rho_{cat} R_i$, es la tasa volumétrica de generación o consumo por reacción química y, en general se define como en la 5.13, donde r_l es la velocidad de reacción por masa de catalizador del paso limitante, $\sigma_{l,jr}$ son los números de Horiuti para el paso limitante en cada ruta de reacción y v_{il} son los coeficientes estequiométricos del paso limitante dados en las Tablas 5.1 y 5.3.

$$R_i = \sum_l \sigma_{l,jr} v_{il} r_l \quad (5.13)$$

La Ecuación 5.12 se discretizó en w usando diferencias finitas progresivas de tercer orden, el cual, es un esquema de discretización específico para ecuaciones diferenciales hiperbólicas [71]. Esta discretización en w , resulta en un SEDO que depende del tiempo y con número de ecuaciones igual al número de nodos multiplicado por el número de especies en fase gas. La solución de este SEDO en el tiempo se realizó con el módulo DVODE para resolver ecuaciones diferenciales ordinarias usando el método de las formulas de Diferenciación Hacia Atrás (BDFs, por sus siglas en inglés), el cual es recomendado para sistemas rígidos [72], como el esperado por las diferentes escalas de tiempo asociadas a las constantes cinéticas del modelo. Así mismo, la solución de la Ecuación 5.12 consideró como condición inicial un reactor sin reactivos, como se muestra en la expresión 5.14 y, como condición de frontera se

consideró una alimentación fija y sin presencia del término de reacción como en la expresión 5.15.

$$t = 0 \text{ s}; \quad C_i = 0 \text{ mmol}/m^3 \quad (5.14)$$

$$w = 0 \text{ g}; \quad C_i = C_{i,0} \quad (5.15)$$

Este esquema de modelado describe el comportamiento dinámico de un reactor de lecho empacado en régimen de control cinético. Aunque, el objetivo de este modelo es la descripción de los datos experimentales obtenidos en estado estacionario, la aplicación del modelo que describe la evolución en el tiempo del sistema hasta llegar al estado estacionario, como lo describe la ecuación 5.12 tiene dos razones fundamentales. En primer lugar, sirve como base para que, en investigaciones futuras, se puedan incorporar datos experimentales obtenidos en condiciones dinámicas. En segundo lugar, se considera que el término de acumulación podría tener un impacto significativo en la rapidez con la que se alcanza el estado estacionario, lo cual está relacionado con la magnitud de las constantes cinéticas y, en consecuencia, con las energías de activación y los factores pre-exponenciales.

5.4. Análisis de regresión

Esta sección describe la metodología para corregir los parámetros obtenidos por formulaciones semi-empíricas, *i.e.*, modelo UBI-QEP, o por cálculos *ab initio*. Las correcciones hechas a los parámetros obtenidos por estas dos formulaciones son necesarias, como se puede ver en la Figura C.1 para los parámetros obtenidos por el modelo UBI-QEP y en la Figura C.3 para los parámetros obtenidos de cálculos *ab initio*, en estas figuras se observa que los parámetros sin correcciones no permiten la predicción significativa de los datos experimentales. Por lo anterior, en este trabajo se consideró el problema de mínimos cuadrados formulado en la Ecuación 5.16.

$$\min_{\beta_h} G = \min_{\beta_h} \sum_k \sum_{ig} w_{ig,k} (F_{ig,k}^{ss}(t_{ss}, w_{cat}; \beta_h) - F_{ig,k}^{obs})^2 \quad (5.16)$$

Donde G es la suma de los residuales cuadrados y está definida para conjuntos de h -parámetros estimados, k -arreglos experimentales e ig -especies en fase gas, de tal forma que $F_{ig,k}^{ss}$ es la predicción de flujo molar obtenida a través de la solución de la Ecuación 5.12 y en estado estacionario dados los valores del conjunto de β_h . Por otro lado, $F_{ig,k}^{obs}$ son las observaciones experimentales de flujo molar como se describen en la Sección de A.2.

El análisis de regresión se realizó de forma similar para las dos aproximaciones de mecanismo de reacción. En ambos casos, el conjunto de parámetros β_h se definió como correcciones a los valores iniciales obtenidos a través de: 1) la formulación semi-empírica de la primera aproximación, y 2) cálculos *ab initio* de la segunda aproximación. Sin embargo, las particularidades de la definición de β_h se comentan a continuación. En la primera aproximación los factores pre-exponenciales se obtuvieron por correlación de los parámetros energéticos, *i.e.*, energías de activación, como se detalla en el Apéndice C. Mientras que, como resultado de aplicar la aproximación del pseudo-equilibrio las correcciones de los l -pasos limitantes se aplicaron a las energías de activación hacia enfrente, como se muestra en la Ecuación 5.17 y, para los pasos en pseudo-equilibrio, las correcciones se aplicaron a los cambios de entalpía del paso elemental como se muestra en 5.18. Lo anterior indica que el número de parámetros de la primera aproximación es igual al número de pasos elementales *i.e.*, $h = j$.

$$\beta_j = \frac{\overrightarrow{E} a_j}{\overrightarrow{E} a_j^*} \quad (5.17)$$

$$\beta_j = \frac{\Delta H_j}{\Delta H_j^*} \quad (5.18)$$

Así mismo, las energías de activación y los factores pre-exponenciales hacia atrás de los pasos limitantes fueron calculadas a través de la Ley de Hess, para imponer consistencia termodinámica en la rutas globales de reacción como se muestra en la Sección ???. De forma similar, el mecanismo de reacción de la segunda aproximación mostrado en la Tabla 5.3, recalcó los parámetros de la parte hacia atrás de los pasos elementales a través de la imposición de la consistencia termodinámica. Mientras que, las energías de activación de los pasos de adsorción, los cuales son en general pasos sin barrera energética [6], se consideraron constantes y se fijaron a un valor de 0.01 kJ/mol. El paso de 9 de la Tabla 5.3, se trató de forma similar ya que los cálculos *ab initio* describieron que este paso ocurre, esencialmente,

sin barrera energética [1]. En consecuencia, los parámetros a estimar se muestran en la Tabla C.4 del Apéndice C y las correcciones se definieron por las Ecuaciones 5.19 a 5.22.

$$\beta_h = \frac{\overrightarrow{E a_j}}{\overrightarrow{E a_j}^*} \quad (5.19)$$

$$\beta_h = \frac{\overleftarrow{E a_j}}{\overleftarrow{E a_j}^*} \quad (5.20)$$

$$\beta_h = \frac{\overrightarrow{A_j}}{\overrightarrow{A_j}^*} \quad (5.21)$$

$$\beta_h = \frac{\overleftarrow{A_j}}{\overleftarrow{A_j}^*} \quad (5.22)$$

5.5. Evaluación del modelo cinético

La evaluación de los modelos se realizó a través de la aplicación de criterios estadísticos y fenomenológicos que indiquen la confiabilidad del modelo y de los parámetros corregidos. Estos criterios se muestran en las siguientes subsecciones, empezando por los criterios estadísticos compuestos por la prueba-t y la prueba-F. Mientras que las pruebas fenomenológicas se dividen en los criterios de Boudart [40] y en las restricciones de consistencia termodinámica [6, 35]. Si bien los criterios de Boudart han sido usados como prueba estándar para evaluar la consistencia fenomenológica de los parámetros cinéticos, es importante mencionar que este criterio es válido únicamente para pasos de adsorción-desorción, es decir, en aquellos que no existe formación ni rompimiento de enlaces en los adsorbatos. En lo que sigue, se detallan estos criterios.

5.5.1. Pruebas estadísticas

La prueba estadística t se aplica a los valores de los parámetros estimados por análisis de regresión. Es decir, esta prueba es aplicable a las correcciones de los parámetros cinéticos, β_h .

Así, en términos generales la prueba t se define a través de la expresión 5.23, donde a_{hh} son los componentes de la diagonal principal del Jacobiano de la función G, la cual describe la cantidad de variación de G con respecto a la variación de cada parámetro, s es la desviación estándar de la muestra $t_{1-\alpha/2}$ es la función de distribución t evaluada con la confianza de $1 - \alpha/2$. Esta Ecuación esta dada para B_h , que es el valor verdadero del parámetro y que β_h es una estimación de su valor, tal que si $B_h \approx \beta_h$, el criterio indica que el parámetro es estadísticamente significativo. En el caso contrario, indica que el parámetro podría adquirir cualquier valor y no tiene un efecto significativo en el modelo [41, 42].

$$\beta_h - t_{1-\alpha/2}s\sqrt{a_{hh}} < B_h < \beta_h + t_{1-\alpha/2}s\sqrt{a_{hh}} \quad (5.23)$$

Por otro lado, la prueba-F tiene el objetivo de evaluar la significancia estadística de las predicciones del modelo. En términos generales este criterio se define usando la 5.24. Donde F_{calc} es el valor de F calculado con la Ecuación 5.25, la cual es esencialmente la comparación entre la fuente de varianza por error experimental y la fuente de varianza por falta de ajuste, tal que, si este valor es mayor que el valor tabulado, se considera que el modelo describe adecuadamente los datos experimentales ya que, la proporción de varianza debida al error experimental es mayor a la debida por falta de ajuste [41].

$$F_{calc} > F_{tab} \quad (5.24)$$

$$F_{calc} = \frac{\sum_k \sum_{ig} (F_{ig,k}^{ss})^2}{n_{par}} / \frac{G}{n_{dat} - n_{par}} \quad (5.25)$$

Si bien, la prueba-t y la prueba-F son pruebas que ayudan a validar la consistencia del modelo, estas pruebas están diseñadas principalmente para discriminar entre modelos que describen diferentes hipótesis mecánicas. En particular, la importancia de la prueba-t recae en determinar la significancia estadística de los parámetros, sin embargo, esto no implica que los parámetros sean significativos fenomenológicamente, los cuales podrían tener valores irracionales y seguir describiendo los datos experimentales. En este sentido, es común utilizar pruebas fenomenológicas como las que se mencionan a continuación.

5.5.2. Pruebas fenomenológicas

Las pruebas fenomenológicas usadas en este trabajo consisten en los criterios de Boudart [43] y en las restricciones de consistencia termodinámica [35, 5, 63]. Mientras los criterios de Boudart son válidos para pasos de adsorción disociativa y no disociativa [43], estos criterios no son adecuados para pasos elementales en los que existe formación y rompimiento de enlaces. Por otro lado, la consistencia termodinámica de los parámetros del modelo es tratada en este trabajo a través de la imposición de restricciones basadas en la ley de Hess [35, 6, 63], las cuales fueron impuestas al problema de minimización de la Ecuación 5.16 durante el análisis de regresión, como se describe a continuación.

Los criterios de Boudart son generalmente presentados como las desigualdades de 5.26 y 5.27. El primero de estos criterios describe que el cambio de estado de fase gas a un estado en fase adsorbida implica la disminución de entropía [43]. Mientras que el segundo criterio resulta del carácter exotérmico de los procesos de adsorción [42, 43].

$$0 < -\Delta S_{ads}^o < S_{gas}^o \quad (5.26)$$

$$\Delta H_{ads}^o < 0 \quad (5.27)$$

Es importante mencionar que estos criterios se proponen bajo la suposición de que durante la adsorción y desorción no existe formación o rompimiento de enlaces, mientras que en el caso de adsorción disociativa se considera que existe rompimiento de enlace entre los dos átomos en los que se disocia la molécula sobre un sitio dual, tal que en ese escenario el cambio de entropía de una adsorción disociativa debe considerar explícitamente el paso de disociación para un mecanismo de reacción descrito en sus pasos elementales [43].

Las restricciones de consistencia termodinámica se desarrollan siguiendo la ley de Hess y fueron aplicadas a cada una de las rutas de reacción. Esto es que, para cada una de las j_r -reacciones globales del mecanismo de reacción de las Tablas 5.1 y 5.3 se imponen las restricciones de consistencia termodinámica a manera que el parámetro cinético de la reacción inversa de los l -pasos limitantes sea calculado a partir de la ley de Hess, como se describe por la Ecuación 5.28 para la energía de activación y por la Ecuación 5.29 para el factor pre-exponencial, donde σ_{l,j_r} es el número de Horiuti del paso limitante de reacción, l , en la

ruta de reacción, j_r , con cambio de entalpía de reacción global, $\Delta H_{gas,j_r}^o$ y cambio de entropía de reacción global, $\Delta S_{gas,j_r}^o$.

$$\overleftarrow{E} a_l = \frac{1}{\sigma_{l,j_r}} \left[\sum_{j \neq l} \sigma_{j,j_r} \left(\overrightarrow{E} a_j - \overleftarrow{E} a_j \right) - \Delta H_{gas,j_r}^o + \sigma_{l,j_r} \overrightarrow{E} a_l \right] \quad (5.28)$$

$$\ln \overleftarrow{A}_l = \frac{1}{\sigma_{l,j_r}} \left[\sum_{j \neq l} \sigma_{j,j_r} \ln \left(\frac{\overrightarrow{A}_j}{\overleftarrow{A}_j} \right) + \sigma_{l,j_r} \ln \overrightarrow{A}_l - \frac{\Delta S_{gas,j_r}^o}{R} \right] \quad (5.29)$$

Estas restricciones aseguran que el conjunto de parámetros corregidos sea consistente con la termodinámica que describe la ruta de reacción. Lo anterior implica que las propiedades termodinámicas, así como las condiciones de equilibrio y las predicciones del balance de energía durante el escalamiento del sistema, sean confiables [35].

Capítulo 6

Resultados y Discusión

En esta sección se exponen los resultados de la primera aproximación del mecanismo de reacción para los catalizadores de $\text{SnO}_2\text{-NiO}$ y de MoVTeNbO , en donde se discute la adecuabilidad del modelo y de los parámetros en términos estadísticos y fenomenológicos. Así mismo, se discute el comportamiento del sistema de reacción a través de su simulación considerando escenarios que permiten conocer la capacidad del modelo para predecir observaciones cualitativas. Seguido de esto, se trata con la extensión del mecanismo de reacción para el catalizador de MoVTeNbO , lo cual tiene el objetivo de probar si la mecanística basada en la descripción de la nucleofilicidad y electrofilicidad del oxígeno en superficie podría ser generalizable como lo sugiere la literatura [15, 73]. Por otro lado, se presentan los resultados de la segunda aproximación de mecanismo de reacción que, en general, propone la conceptualización alternativa al sitio activo basada en la caracterización experimental y en los modelos de superficie usados para cálculos *ab initio*, en donde se describe al sitio activo como el conjunto de átomos dentro del cuál cada átomo tiene una participación específica en los pasos elementales. En este último caso se discuten la consistencia de los valores corregidos de los parámetros en términos de los valores iniciales, en donde se muestra que la conceptualización adecuada del sitio activo tiene implicaciones importantes para obtener un conjunto de parámetros consistente con la DFT.

6.1. Primera aproximación

Los resultados del modelo basado en la primera propuesta de mecanismo de reacción basada en co-adsorción y las predicciones obtenidas utilizando los parámetros iniciales

obtenidos a través de la formulación semi-empírica, modelo UBI-QEP y correlación de las entalpías de adsorción con los factores pre-exponenciales, se muestran en la Figura C.1. En términos generales, las predicciones siguen la tendencia de algunos experimentos y, se puede considerar que las predicciones son estadísticamente significantes ya que el valor de F calculado, como se mostró en la ecuación 5.25, es de 109.42 mientras que el valor tabulado es de 1.61, con lo que se satisface la expresión 5.24. Si bien, el criterio estadístico dado por la prueba F es satisfecho, los modelos macroscópicos logran obtener valores de F mayores de hasta 6946.0 [8]. Además, la Figura C.1 muestra que las predicciones de flujo molar de CO_2 son en general pobres lo cual, se atribuyó a que la energía de activación para la oxidación de formaldehído predicha por el modelo UBI-QEP se encuentra dentro de rangos prohibitivos, como se muestra en la Figura C.2. La falta de capacidad predictiva obtenida con los parámetros iniciales indican la necesidad del refinamiento de parámetros a través de análisis de regresión usando el problema presentado en la ecuación 5.16 y usando los datos experimentales para $\text{SnO}_2\text{-NiO}$ [8], considerando restricciones termodinámicas que permitan obtener un conjunto de parámetros fenomenológicamente significativo. Los resultados son presentados en las siguientes subsecciones.

6.1.1. Adecuabilidad del modelo

La aplicación del análisis de regresión para la solución del problema presentado en la ecuación 5.16 en donde, el conjunto de parámetros finales, resultó en el incremento de la significancia estadística de las predicciones del modelo, como se muestra cualitativamente en la Figura 6.1, en donde el diagrama de paridad muestra que las predicciones del modelo siguen la tendencia de las observaciones experimentales. Sin embargo, a flujos molares bajos, *e.g.*, menores a 15 mmol/h, los puntos muestran que las predicciones tienen desviaciones mayores al 20% lo cual es atribuido al error experimental, lo cual se valida cuantitativamente con la prueba F , que resulta en F_{calc} de 713.0 y comparado con el valor F_{tab} de 1.61, significa que las desviaciones debidas a la falta de ajuste del modelo son mucho menores a las debidas por el error experimental y, al mismo tiempo, satisface el criterio presentado en la fórmula 5.24. Lo anterior indica que la corrección de los parámetros fue necesaria para que el modelo describiera adecuadamente los datos experimentales. Así mismo, considerando las propiedades catalíticas del $\text{SnO}_2\text{-NiO}$, el modelo es capaz de predecir las propiedades macroscópicas catalíticas, *i.e.*, la conversión de O_2 y de etano, así como la selectividad a etileno y CO_2 , como se muestra en la Figura 6.2. En la Figura 6.2 se observa que las simulaciones obtenidas con el conjunto de parámetros permiten reproducir el comportamiento

experimental de la selectividad a etileno, conversión de oxígeno y selectividad a CO_2 con la conversión de etano, en donde la tendencia de la simulación se describe con la línea continua y las barras de error son la distancia con el punto obtenido por simulación, con lo que se puede observar que la tendencia de la simulación se acopla de forma adecuada a los datos experimentales. Considerando que el escalamiento del sistema de reacción usa como indicadores la conversión de reactivos y selectividad de productos para determinar las condiciones óptimas de operación, resulta necesario que la contribución a la incertidumbre del cálculo no tenga contribuciones importantes del modelo cinético.

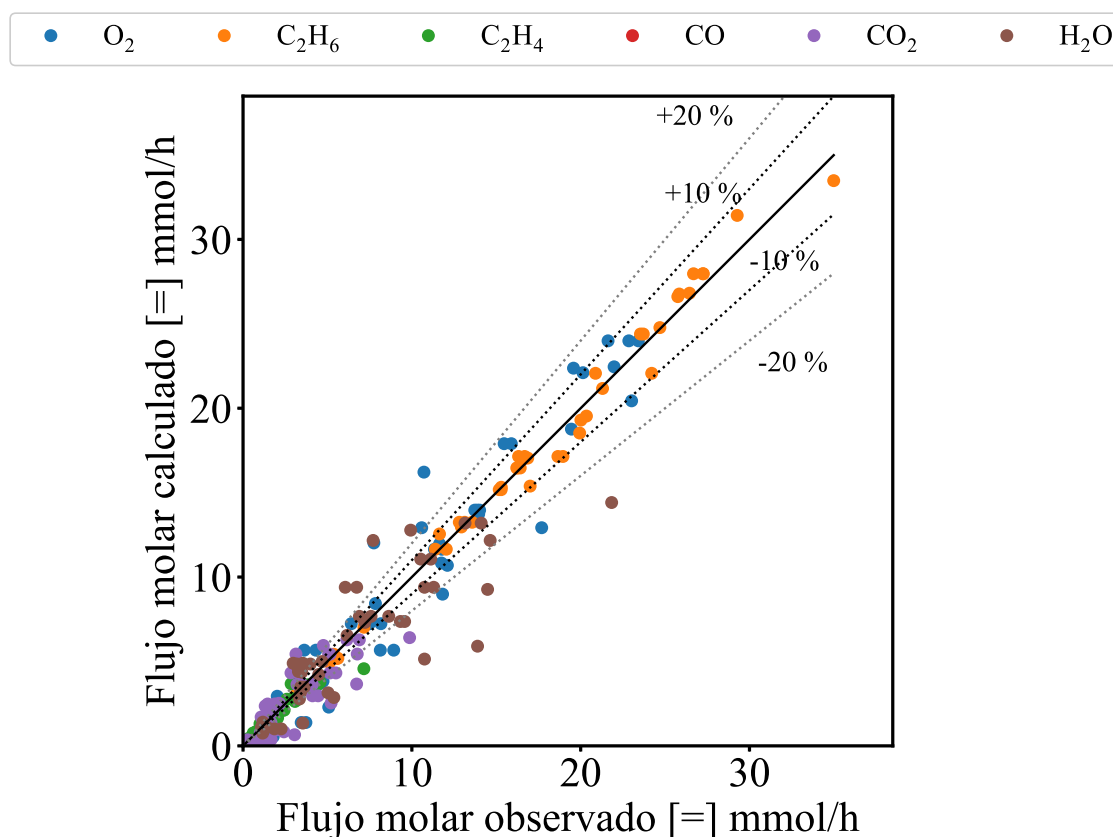


Figura 6.1 Diagrama de paridad de observaciones experimentales de flujo molar contra la predicción de flujo molar para la base de datos de $\text{SnO}_2\text{-NiO}$ en el rango de condiciones de operación de 603.15 a 753.15 K y relaciones $W/F_{0,\text{C}_2\text{H}_6}$ de 4.86 a 53.13 kg s mol^{-1} de C_2H_6 y 1 atm.

Por otro lado, con relación a los productos de oxidación parcial, H_2CO , HCO y CO , estas especies resultan necesarias para que el mecanismo de reacción describa de forma natural la formación de productos oxigenados como CO y CO_2 . Sin embargo, es importante destacar

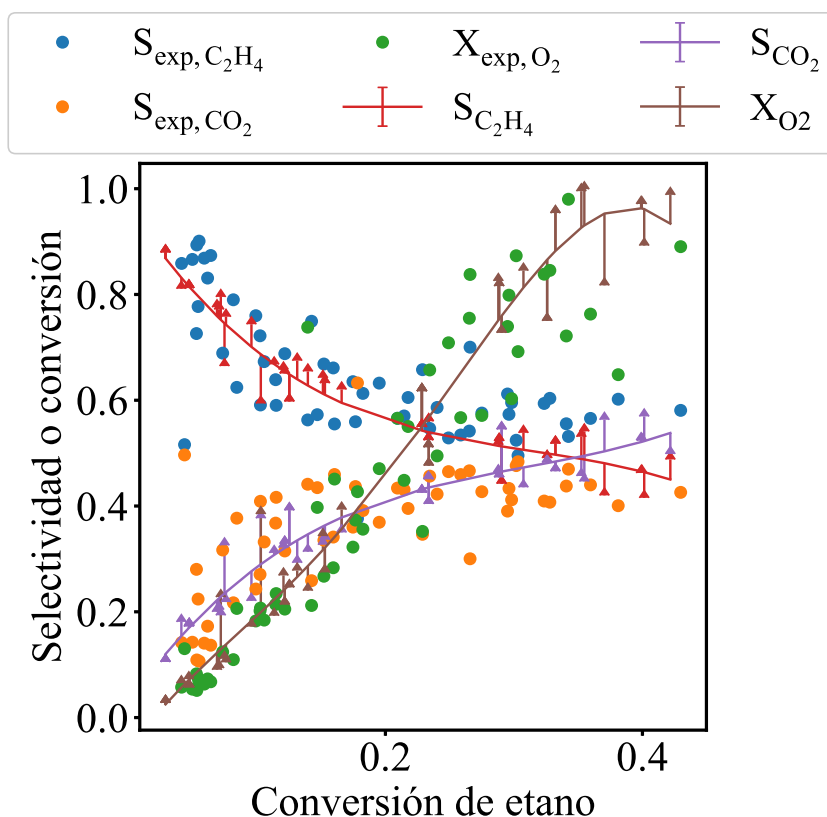


Figura 6.2 Comparación de la selectividad y conversión experimentales y sus predicciones con modelo cinético para $\text{SnO}_2\text{-NiO}$ en el rango de 603.15 a 753.15 K y relaciones $W/F_{0,\text{C}_2\text{H}_6}$ de 4.86 a 53.13 kg s mol^{-1} de C_2H_6 y 1 atm.

que los flujos molares de estos productos fueron menores a 0.4 mmol/h (0.8 ppm) para H_2CO , 1×10^{-6} mmol/h (2.3×10^{-6} ppm) para HCO y 1×10^{-4} mmol/h (2.1×10^{-4} ppm) para CO , como se muestra en la distribución de especies en fase gas de la Figura 6.3 y, lo cual es consistente con las observaciones experimentales, de tal modo que no pueden cuantificarse por métodos analíticos como cromatografía de gases. Lo anterior se debe a que estos rangos de concentración se encuentran debajo de los límites de detección de equipos analíticos usados en este tipo de sistemas de reacción, *e.g.*, cromatografía de gases, [20, 44, 9, 8].

Del mismo modo, las energías de activación obtenidas de la corrección de los parámetros se muestran en la Tabla 6.1 y resultan en el perfil de energías de activación mostrado en la Figura 6.4. Los valores de estas energías de activación sugieren que las especies H_2CO , HCO y CO , reaccionan fácilmente debido a la energía de activación asociadas a su oxidación, entre

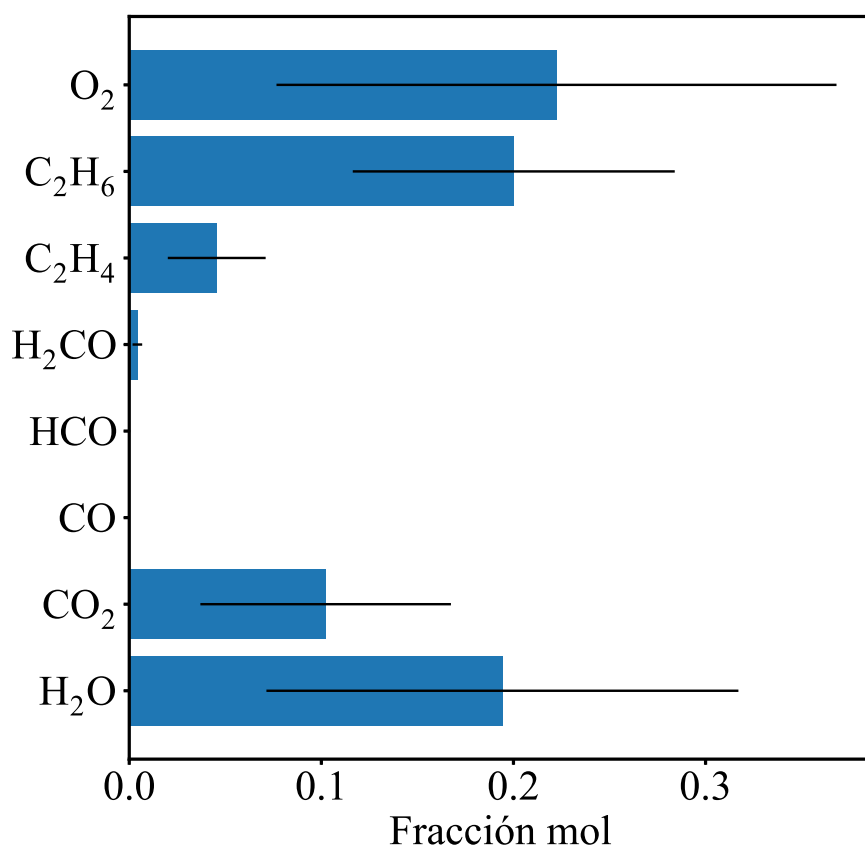


Figura 6.3 Distribución de las predicciones de fracción mol para el catalizador de SnO₂-NiO en el rango de 603.15 a 753.15 K y relaciones W/F_{0,C₂H₆} de 4.86 a 53.13 kg s mol⁻¹ de C₂H₆ y 1 atm.

las cuales, la de deshidrogenación de H₂CO ($\vec{E}a_{11} = 55.38$) kJ/mol, que es aproximadamente la mitad de la energía de activación de la primera deshidrogenación de etano ($\vec{E}a_4 = 99.85$ kJ/mol), lo cual indica que la deshidrogenación de H₂CO se deshidrogena con mayor facilidad que el etano, mientras que la dehidrogenación de HCO (paso j=13) y la oxidación de CO (paso j=15) son procesos energéticamente poco demandantes, con energías de activación, $\vec{E}a_j$, menores a 1.4 kJ/mol. Por otro lado, la comparación de las energías de activación de la primera deshidrogenación de etano ($\vec{E}a_4 = 99.85$ kJ/mol) y la del rompimiento del doble enlace en el etileno ($\vec{E}a_7 = 109.2$ kJ/mol) permite verificar la coherencia de estos parámetros con el comportamiento experimentalmente observado en catalizadores de óxidos de metales de transición [7], tal que la selectividad hacia etileno es beneficiada en el rango de temperaturas de 400 °C [8, 74, 9, 20, 75]. Esto es, conforme aumenta la temperatura del sistema de reacción que, conlleva al aumento de la energía cinética de las especies químicas,

se logran vencer con mayor facilidad las barreras energéticas más altas. Lo anterior favorece la formación de CO₂, ya que el rompimiento del doble enlace requiere mayor energía que la primera deshidrogenación y, ya que los pasos de oxidación del H₂CO, HCO y CO, describen secuencias de reacciones sin limitaciones energéticas, la selectividad hacia CO₂ aumenta con el incremento de temperatura, por tal motivo los parámetros del modelo explican el comportamiento de selectividad hacia etileno y CO₂ en función de la temperatura.

Tabla 6.1 Correcciones estimadas de las energías de activación determinadas por el modelo UBI-QEP y valores corregidos de energías de activación.

j	β_j	$\beta_j - t_{0.975} s_j \sqrt{a_{jj}}$	$\beta_j + t_{0.975} s_j \sqrt{a_{jj}}$	$\overrightarrow{E} a_j$ (kJ/mol)	$\overleftarrow{E} a_j$ (kJ/mol)
1	0.9	0.899	0.908	0.09	95.76
2	1.38×10^{-3}	1.38×10^{-3}	1.38×10^{-3}	1.38×10^{-4}	0.49
3	1.68×10^{-2}	1.68×10^{-2}	1.68×10^{-2}	1.68×10^{-3}	5.51×10^{-2}
4	0.50	0.481	0.509	99.85	0.0
5	5.22	5.15	5.30	0.52	159.88
6	0.18	0.183	0.184	1.84×10^{-2}	1.67
7	2.04	2.03	2.04	109.20	297.74
8	1.45×10^{-2}	1.45×10^{-2}	1.45×10^{-2}	1.79	1.45×10^{-3}
9	0.19	0.189	0.190	14.49	1.89×10^{-2}
10	8.22×10^{-2}	8.22×10^{-2}	8.23×10^{-2}	8.23×10^{-3}	5.35
11	0.11	0.112	0.113	55.83	12.39
12	1.27×10^{-2}	1.27×10^{-2}	1.27×10^{-2}	1.27×10^{-3}	0.69
13	0.11	0.108	0.108	1.40	252.29
14	8.23×10^{-2}	8.23×10^{-2}	8.23×10^{-2}	8.23×10^{-3}	38.41
15	1.74×10^{-4}	1.74×10^{-4}	1.74×10^{-4}	1.01×10^{-2}	197.02
16	0.16	0.157	0.157	1.57×10^{-2}	67.31
17	5.97×10^{-4}	5.97×10^{-4}	5.97×10^{-4}	2.59×10^{-2}	5.01×10^{-2}
18	3.31×10^{-2}	3.31×10^{-2}	3.31×10^{-2}	2.27	3.31×10^{-3}

Continuación en la siguiente página

Tabla 6.1 – continuación de página anterior

j	β_h	$\beta_h - t_{0.975} s_h \sqrt{a_{hh}}$	$\beta_h + t_{0.975} s_h \sqrt{a_{hh}}$	$\vec{E}_j$ (kJ/mol)	$\overleftarrow{E}_j$ (kJ/mol)
19	5.99	5.71	6.28	101.80	0.60

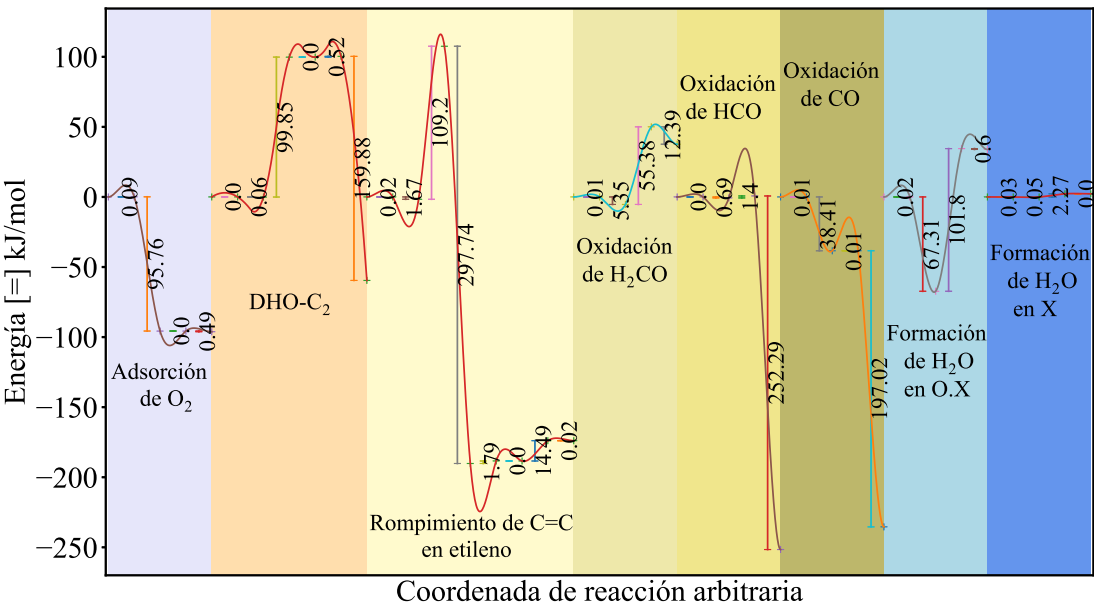


Figura 6.4 Energías de activación para el catalizador de SnO₂-NiO de los pasos elementales del mecanismo de reacción. Las líneas verticales indican la energía requerida para cada paso elemental.

Así mismo, las energías de activación relacionadas con las adsorción y disociación de oxígeno muestran que la disociación de oxígeno ($\vec{E} a_2 = 1.38 \times 10^{-4}$ kJ/mol) es un proceso con una barrera energética despreciable, al igual que la recombinación de O.X ($\overleftarrow{E} a_2 = 0.49$ kJ/mol). Si bien, estas energías de activación indican que ambos procesos no tienen limitaciones energéticas, $\overleftarrow{E} a_2$ es tres órdenes de magnitud mayor que $\vec{E} a_2$, lo cual indica que la formación de O.X se favorece en equilibrio frente al O₂.X. Lo anterior resulta en el predominio de O.X en la superficie, como se muestra en la Figura 6.5. Por otro lado, se debe notar que la energía de activación para la desorción de O₂.X ($\vec{E} a_1 = 95.76$ kJ/mol) se encuentra dentro del mismo rango que la de la deshidrogenación de etano y de rompimiento de enlace del etileno, lo cual implica que la recombinación de oxígeno de la superficie a la fase gas es posible. Lo anterior es consistente con experimentos de intercambio isotópico de

oxígeno (TPIE-O₂), en donde la recombinación de oxígeno es observable desde temperaturas de alrededor de 350 °C [8, 9].

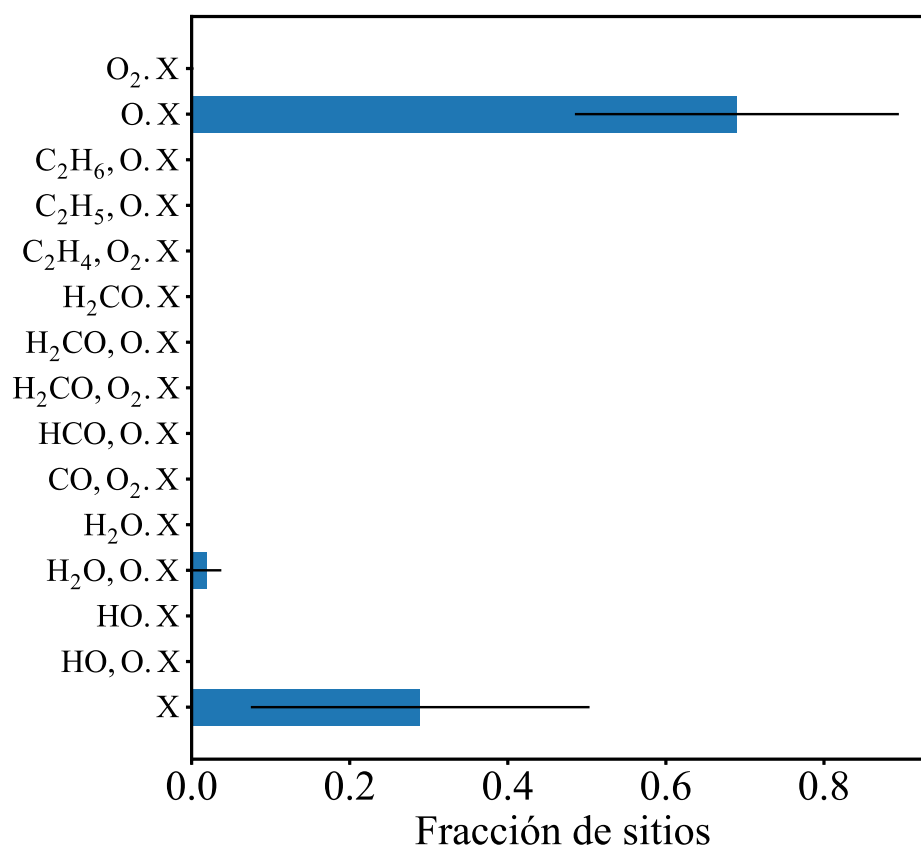


Figura 6.5 Distribución de las predicciones de fracción de especies adsorbidas para el catalizador de SnO₂-NiO en el rango de condiciones de operación de 603.15 a 753.15 K y relaciones W/F_{0,C₂H₆} de 4.86 a 53.13 kg s mol⁻¹ de C₂H₆ y 1 atm.

Por otro lado, si bien el valor de F_{calc} es menor al obtenido por las predicciones del modelo macroscópico usando las mismas observaciones experimentales [10, 62, 8], la tendencia a proponer modelos microcinéticos, con bases fenomenológicas fuertes tiene el objetivo de mejorar la capacidad predictiva, lo que conduce a priorizar criterios que evalúen la consistencia fenomenológica [6, 63, 35]. Así, la Figura 6.6 muestran la entalpía (Figura 6.6a) y entropía (Figura 6.6b) de cada ruta de reacción. En general, ambas Figuras muestran que, considerando los ciclos catalíticos esperados, como se describen por los números de Horiuti de la Tabla 5.1, los parámetros resultantes cumplen los criterios de consistencia termodinámica. Lo anterior fue esperado debido a la imposición de las restricciones dadas por las Ecuaciones 5.28 y 5.29. Así mismo, los parámetros de formación de adsorbatos fueron

evaluados con los criterios de Boudart dados por las ecuaciones 5.26 y 5.27. Estos criterios mostraron que los parámetros que describen la formación de adsorbatos, en general, son consistentes con estos criterios fenomenológicos. Sin embargo, es importante notar que estos criterios fueron propuestos para adsorción disociativa en dos sitios y adsorción no disociativa [43], lo que indica que estos criterios no son aplicables para la descripción de formación de adsorbatos a través de pasos elementales que describen formación o rompimiento de enlaces, como los que describen algunos pasos elementales del mecanismo de reacción de la Tabla 5.1, en donde los adsorbatos se forman sin pasar por un paso de adsorción-desorción. Lo anterior es particularmente notorio para la descripción de las especies $C_2H_5, O.X$, intermediario durante la formación de etileno (paso $j=5$), y $OH, O.X$, formado durante la deshidrogenación de formaldehído (paso $j=11$). En ambos casos sus ecuaciones de pseudo-equilibrio describen pasos en donde existe formación y rompimiento de enlaces sin que intervenga la adsorción-desorción de la especie, lo que las hace incompatibles con los criterios de Boudart. Otro caso similar es del $OH, O.X$, el cual se forma a partir del paso elemental $j=16$, que describe la formación de las especies $O_2.X$ y $H_2O, O.X$ lo que resulta en un paso de reacción endotérmico ($\Delta H_{16}=16.69$ kJ/mol) y con incremento de entropía ($\Delta S_{16}=1.97$ J/mol/K). Por otro lado, los pasos elementales del mecanismo de reacción sugieren que la entalpía neta de formación de $O.X$ es resultado de la secuencia de los pasos $j=1$ y $j=2$, con lo que se obtiene que el ΔH total de formación de dos especies $O.X$ es de *ca.* -144 kJ/mol. Lo anterior, en comparación con el ΔH de $O_2.X$ y del $H_2O, O.X$ sugiere que estos adsorbatos son los más estables en la superficie, lo que se observa en la distribución de adsorbatos de la Figura 6.5. Mientras que, el ΔS sugiere que, en general, la formación de estos adsorbatos está acompañado de la pérdida de entropía con órdenes de magnitud similares a los ΔS de pasos de adsorción-desorción, se debe de considerar que estos pasos están relacionados a reacciones en la superficie, por lo que su comparación con los criterios de Boudart carece de sentido fenomenológico.

Finalmente, los factores pre-exponenciales de los pasos limitantes de reacción se muestran en la Tabla 6.2. Estos factores pre-exponenciales fueron calculados usando la ecuación 5.9 para $\bar{A}_j$, mientras que $\bar{A}_j$ fue calculado por la ley de Hess como describe la Ecuación 5.29. Los factores pre-exponenciales $\bar{A}_{11}$, $\bar{A}_{13}$ y $\bar{A}_{15}$ corresponden a los pasos de formación HCO , CO y CO_2 en fase gas, respectivamente. Los valores adquiridos por estos parámetros resultan de las características del tipo de paso que describen, tal que, al ser pasos tipo desorción, aunque exista rompimiento de enlaces, la relación de las funciones de partición de las ecuaciones 5.9 y 5.10 tiende a aproximarse como la unidad [6]. Lo anterior resulta en que $\bar{A}_j$ pueda ser aproximado a $k_B T/h \approx 6.21 \times 10^{12}$. La comparación del orden de magnitud de estos factores pre-exponenciales con los de la reacción hacia atrás, $\bar{A}_{11}$, $\bar{A}_{13}$ y $\bar{A}_{15}$, indica que las reacciones son prácticamente irreversibles, ya que los órdenes de magnitud de

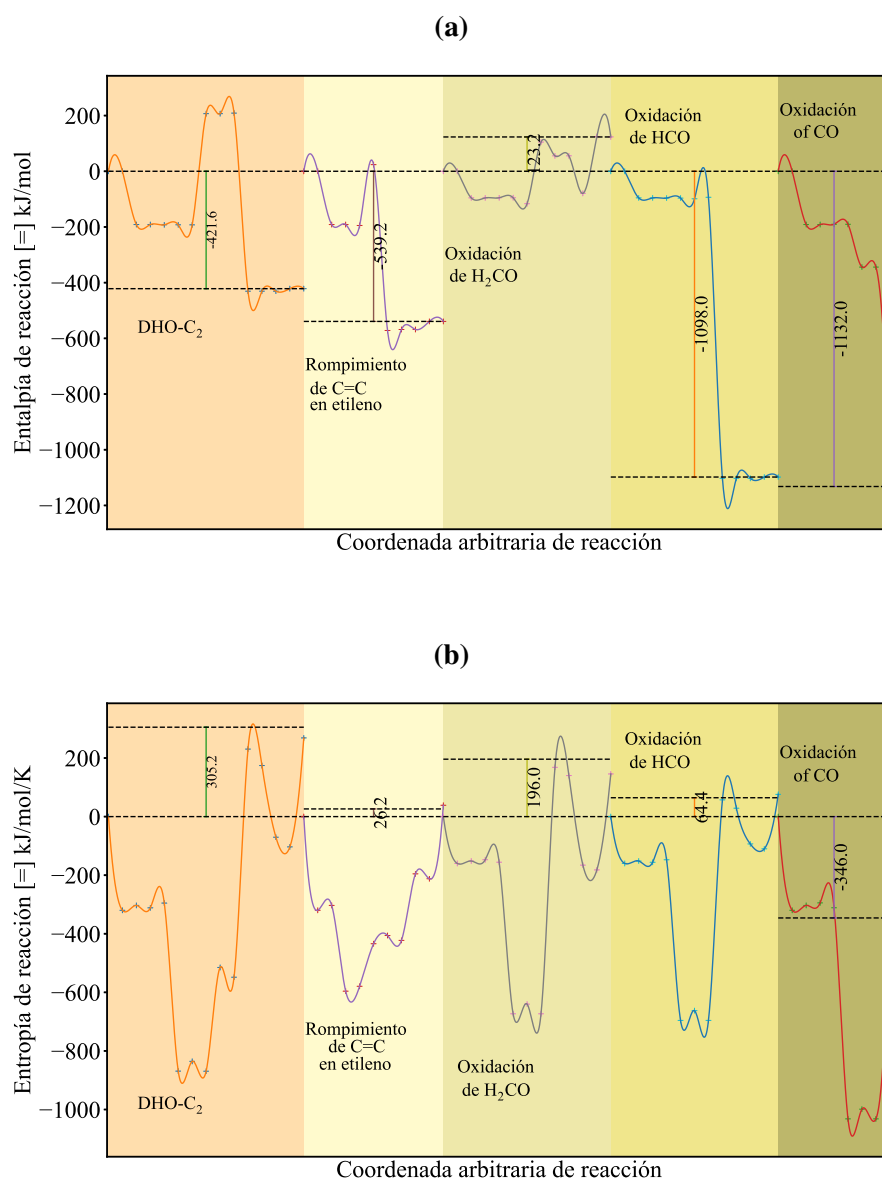


Figura 6.6 Prueba de consistencia termodinámica para los parámetros del modelo cinético de DHO-C₂ y oxidación de etileno en el catalizador de SnO₂-NiO. Cada bloque agrupa los pasos elementales de cada ruta de reacción. a) Enthalpía de reacción y b) Entropía de reacción.

los factores pre-exponenciales hacia enfrente son de 14 a 15 órdenes de magnitud mayores. Por otro lado, la comparación del valor de $\vec{A}_4 = 6.15 \times 10^{12}$, mostrado en la Tabla 6.2 con el rango típico para los valores de factores pre-exponenciales para reacción superficial (1×10^8 a 1×10^{13}) [6], lo cual sugiere que el paso es rápido, pero la energía de activación hacia adelante, $\vec{E}_{a4}=99.85$ kJ/mol, provoca que este paso, la primera deshidrogenación de etano, sea el paso de reacción limitante en la DHO-C₂, lo cual es consistente con las observaciones experimentales y teóricas [32, 67, 68, 53]. Si bien, la energía de activación del rompimiento del doble enlace de etileno ($\vec{E}_{a7}=109.2$ kJ/mol) es relativamente mayor a la de la primera deshidrogenación de etano para producir etileno ($\vec{E}_{a4}=99.85$ kJ/mol), estos valores se encuentran dentro de los mismos órdenes de magnitud y su contribución en la constante cinética es relativamente la misma, del orden de 1×10^{-10} . Esto sugiere que la selectividad hacia etileno, en términos de la tasa de consumo de etileno, está controlada por la especie C₂H₄,O₂.X y, por lo tanto, por la especie en la que es adsorbido, en este caso el O₂.X. Así, si la afinidad de los adsorbatos a la superficie catalítica es caracterizada de forma macroscópica a través de las propiedades ácido-básicas [76], el presente mecanismo de reacción captura la afinidad del etileno con especies de oxígeno que macroscópicamente se les ha asignado un carácter ácido y electrofílico, las cuales al disociarse adquieren carácter básico y nucleofílico, debido a la ganancia de electrones transferidos desde el átomo metálico y por efectos térmicos [76]. En este sentido, se logra modelar que la selectividad hacia etileno de los catalizadores está esencialmente limitada por la estabilidad de las especies O₂.X en la superficie del catalizador, lo cual es, de forma similar a los discutido con anterioridad, consistente con la evidencia experimental obtenida por experimentos TPIE-O₂, en donde la estabilidad de la especie O₂.X se favorece a altas temperaturas.

Tabla 6.2 Factores pre-exponenciales de los pasos limitantes para el catalizador de SnO₂-NiO.

j	$\vec{A}_j$ [Pa ⁻¹ s ⁻¹ or s ⁻¹]	$\overleftarrow{A}_j$ [Pa ⁻¹ s ⁻¹ or s ⁻¹]
4	6.15×10^{12}	4.01×10^8
7	1.04×10^{17}	3.11×10^{12}
11	6.21×10^{12}	1.71×10^{-3}
13	6.21×10^{12}	2.47×10^{-2}
15	6.21×10^{12}	2.49×10^{-2}

Lo anterior muestra que los parámetros del modelo cinético, obtenidos bajo la metodología multiescala mostrada en las secciones de 5.5, en términos estadísticos y en términos fenomenológicos pueden considerarse como valores confiables, además de alinearse a los resultados experimentales, con lo que se logra construir un modelo cinético que prediga confiablemente la rapidez de reacción. Por tal motivo, el modelo propuesto en esta sección podría ser usado para el diseño de sistemas de escala industrial operados bajo condiciones no adiabáticas y no isotérmicas y, durante el análisis del comportamiento del sistema en condiciones de control cinético.

Tabla 6.3 Cambios de entalpía y entropía para la formación de adsorbatos en la superficie del catalizador de SnO₂-NiO.

i_s		ΔH_{is} (kJ/mol)	ΔS_{is} (J/mol/K)	Gas Ref.	S_{gas}^0 (J/mol/K) [†]
1	O ₂ .X	-95.76	-150.97	O ₂	205.2
2	O.X	-48.33	-9.10	O	161.1
3	C ₂ H ₆ .O.X	-0.05	-125.52	C ₂ H ₆	229.2
4	C ₂ H ₅ .O.X	159.36	-109.75	C ₂ H ₅ (radical)	250.52
5	C ₂ H ₄ .O ₂ .X	-1.65	-122.89	C ₂ H ₄	219.3
6	H ₂ CO.X	-1.78	-108.92	H ₂ CO	218.8
7	H ₂ CO.O.X	-14.47	-106.67	H ₂ CO	218.8
8	H ₂ CO.O ₂ .X	-5.34	-156.17	H ₂ CO	218.8
9	HCO.O.X	-0.69	-166.34	HCO (radical)	224.7
10	CO ₂ .O.X	-38.40	-159.54	CO ₂	213.8
11	H ₂ O.X	-2.27	-147.86	H ₂ O	188.8
12	H ₂ O.O.X	-101.20	-145.36	H ₂ O	188.8
13	OH.X	-1.11	-10.60	OH (radical)	183.7
14	OH.O.X	16.69	1.97	OH (radical)	183.7
†	[77, 78]				

6.1.2. Análisis del comportamiento del catalizador de $\text{SnO}_2\text{-NiO}$

En esta sección se muestran los resultados del análisis del sistema de reacción bajo control cinético para el catalizador de $\text{SnO}_2\text{-NiO}$ a través de dos tipos de simulaciones. El primer tipo se utilizó para evaluar el desempeño del catalizador en el estado estacionario, mientras que el segundo conjunto de simulaciones evaluó el desempeño dinámico. El análisis del desempeño en estado estacionario se describe a partir de las Figuras 6.7 y 6.8, en donde se muestra el comportamiento de las propiedades catalíticas y la distribución de las adsorbatos predominantes, *i.e.*, $\text{O}_2\text{-X}$, O-X y $\text{H}_2\text{O-O-X}$, en función del tiempo de residencia, usando la relación $W/F_{0,\text{C}_2\text{H}_6}$, la temperatura y la concentración de O_2 y C_2H_6 . Así, la relación $W/F_{0,\text{C}_2\text{H}_6}$ se varió en el rango de 0 a 33 kg s/mol, la temperatura se varió en el rango de 633 a 750 K y los flujos molares de O_2 fueron de 13.525 mmol/h para la Figura 6.7 y 9.01 mmol/h para la Figura 6.8, mientras que, el flujo molar de C_2H_6 se fijó a 13.525 mmol/h para ambas Figuras. Los flujos molares se asignaron con el objetivo de obtener información sobre el comportamiento del catalizador con relación de 1 de flujos molares de $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_6$ y una relación menor a 1 de flujos molares de $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_6$. Así mismo, los rangos de temperatura y relación $W/F_{0,\text{C}_2\text{H}_6}$ corresponden a los usados para la obtención de los datos experimentales.

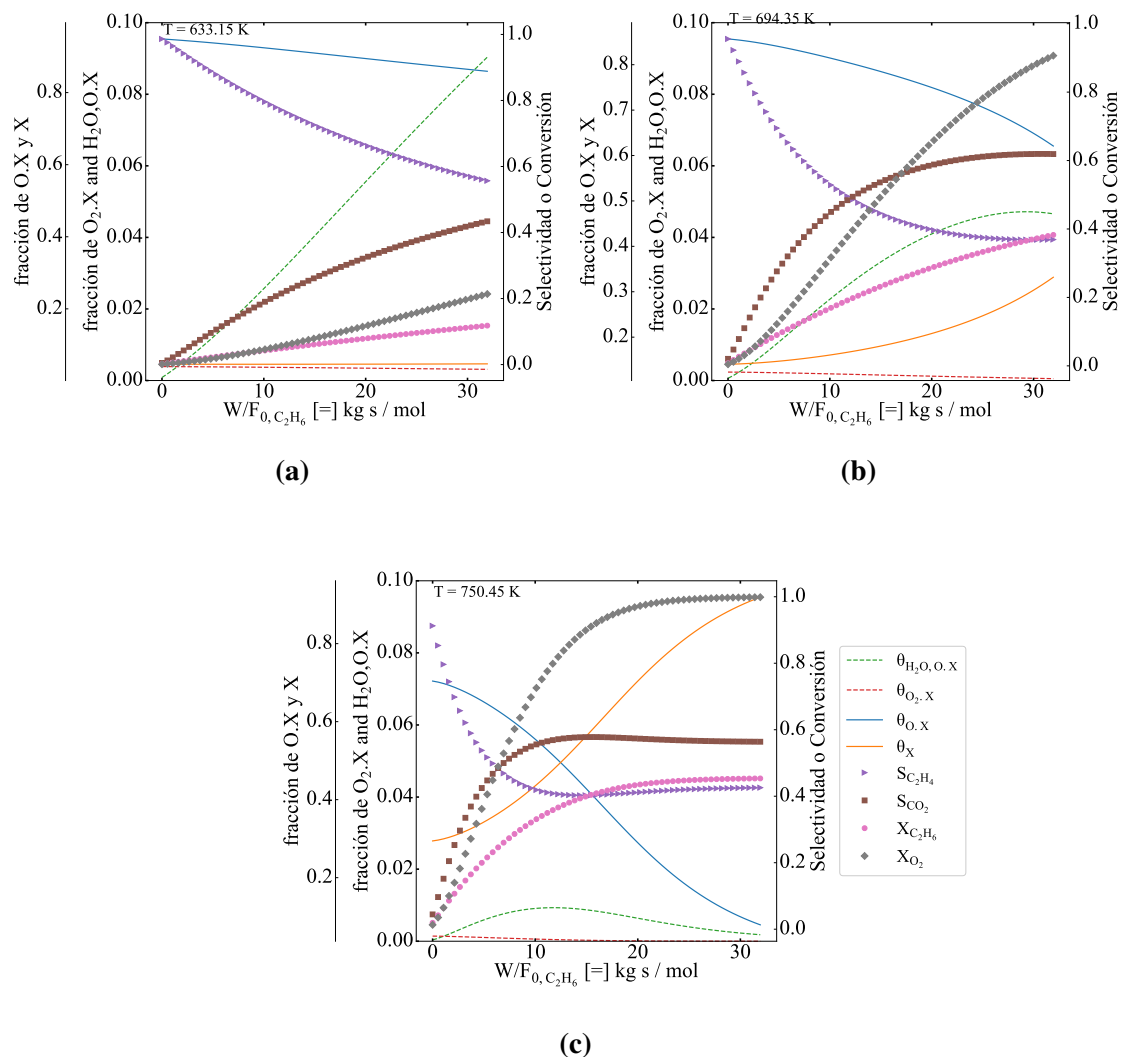


Figura 6.7 Efecto del tiempo de residencia y de la temperatura en la conversión de etano y selectividad a etileno y CO_2 , y en las principales especies adsorbidas considerando una alimentación de 13.525 mmol/h de etano y 13.525 mmol/h de O_2 . (a) a 633 K (b) a 695 K y (c) 750 K.

En general, las Figuras 6.7 y 6.8 muestran que con tiempos de residencia bajos, los rangos de selectividad hacia etileno son mayores a la selectividad a CO_2 , lo anterior se aprecia en relaciones de $W/F_{O_2, C_2H_6}$ menores a 3 kg s/mol . Sin embargo, este efecto se extiende a relaciones de $W/F_{O_2, C_2H_6}$ de hasta 33 kg s/mol cuando la temperatura es de 633.15 K, como lo muestran las figuras 6.7a y 6.8a. Por otro lado, si se comparan las Figuras 6.7b y 6.8b, se puede observar que para el caso de la Figura 6.8b, en donde la relación de flujos molares de $O_2:C_2H_6$ es menor a 1, la selectividad a C_2H_4 siempre es mayor a la de CO_2 , lo cual se debe al efecto de conversión completa de O_2 , como se discutirá as adelante. Lo anterior sugiere

que, bajo control cinético, los periodos cortos de contacto son convenientes para favorecer la selectividad hacia etileno.

Por otro lado, una característica importante en sistemas de reacción para la oxidación de parafinas usando óxidos metálicos se encuentra en el rango de condiciones de operación donde existe conversión completa de O_2 . En estas condiciones la selectividad hacia etileno se comporta de forma inesperada esto es, la selectividad hacia etileno incrementa con el incremento de la temperatura en los rangos cercanos a la conversión total de O_2 . Este comportamiento ha sido atribuido al exceso de masa de catalizador lo cual, en un reactor de lecho fijo, resulta en la conversión completa de O_2 antes de completar la longitud total del reactor [74]. Así, para confirmar que el modelo cinético puede replicar el comportamiento de conversión completa se llevaron a cabo simulaciones dentro de este rango de condiciones de operación en donde se ha observado este comportamiento usando el catalizador de SnO_2 -NiO, el cual es replicado por el modelo propuesto en este trabajo, como se muestra en las Figuras 6.7 y 6.8 para flujos molares de 9.01 mmol/h de O_2 y 13.525 mmol/h. Esto sugiere que el modelo tiene capacidad para ser extrapolado a condiciones no consideradas en el análisis de regresión y, muestra que relaciones de $F_{O_2}/F_{C_2H_6}$ menores a 1 favorecen la selectividad hacia etileno.

Así mismo, los perfiles de la fracciones en la superficie, particularmente para H_2O , O.X, O_2 .X, O.X y X, describen consistentemente la tendencia esperada de acuerdo con los valores ΔH y ΔS presentados en la Tabla 6.3, tal que la superficie es principalmente ocupada por especies O.X y H_2O , O.X. El valor bajo en la fracción de O_2 .X sugiere que esta especie podría reaccionar rápido para formar O.X o, participar en los pasos de oxidación de etileno, siguiendo el paso $j=6$. Por otro lado, conforme la temperatura aumenta la fracción de O.X y de H_2O , O.X disminuye, lo cual es atribuido al incremento de la rapidez de consumo, como lo explica la ley de Arrhenius. Sin embargo, los valores de las energías de activación $\overrightarrow{E}_{a1}=95.76$ kJ/mol y el valor bajo de $\overrightarrow{E}_{a2} = 1.38 \times 10^{-4}$, para la desorción de O_2 .X y recombinación de O.X, indican que este proceso es posible en los rangos de temperatura en los que ocurre la DHO- C_2 (ver Figura 6.4). Lo anterior es consistente con la disminución de la fracción de H_2O , O.X, ya que la energía de activación de desorción es de $\overrightarrow{E}_{a19} = 101.8$ kJ/mol, mientras que su descomposición en OH, O.X se puede considerar no significativo debido a que la fracción de OH, O.X es prácticamente nula, como se muestra en la 6.5. Por otro lado, la recombinación y desorción de O_2 .X captura las observaciones obtenidas a través de experimentos de TPIE-O [8, 20, 9] en donde, con el incremento de la temperatura se observa el intercambio de isotopos de O_2 entre la superficie y la fase gas que se detecta en

la forma de especies $O^{16}O^{18}$ y, que al mismo tiempo, ha sido correlacionado con la acidez débil a moderada observada con el catalizador de SnO_2 -NiO [8].

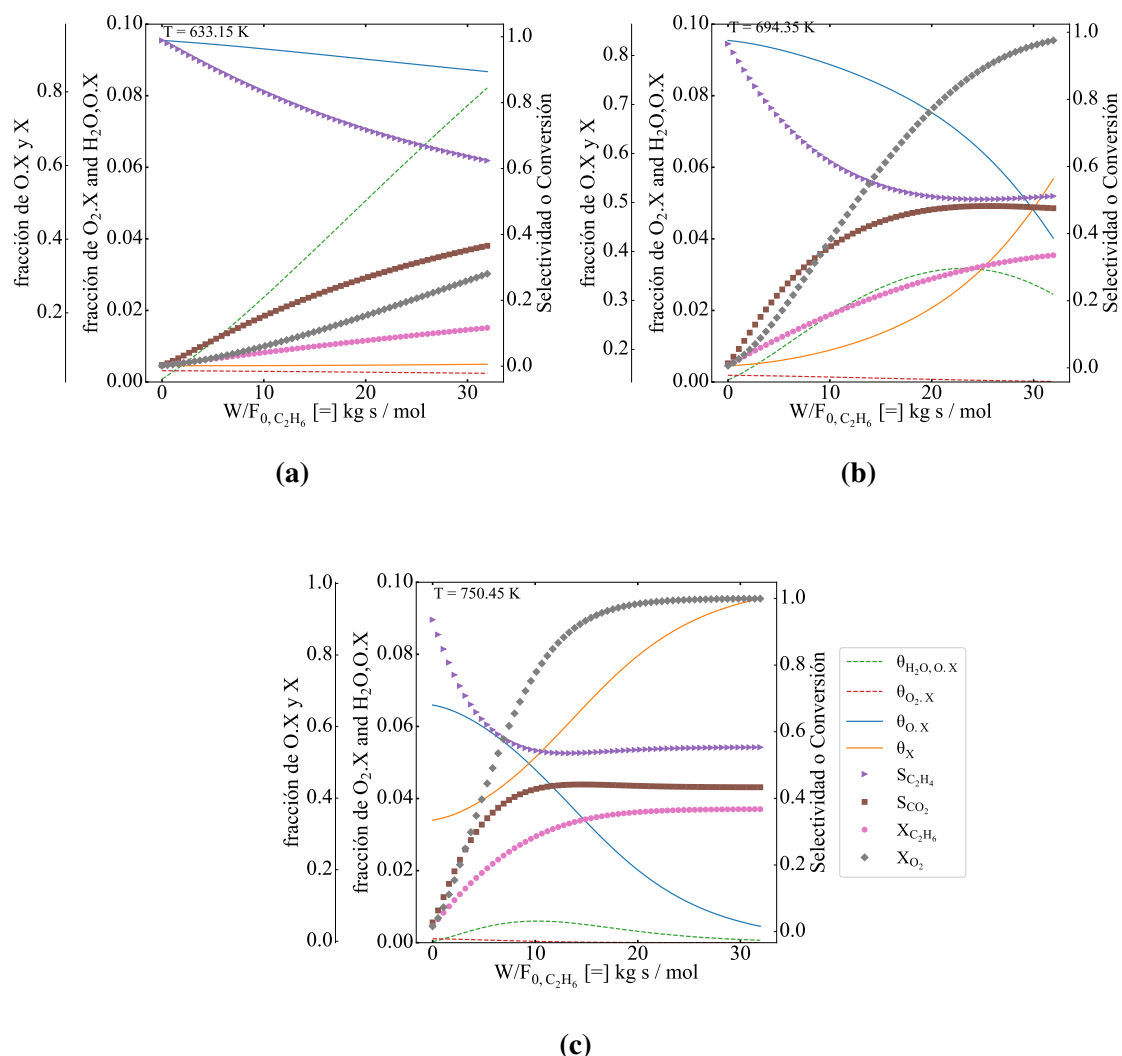


Figura 6.8 Efecto del tiempo de residencia y de la temperatura en la conversión de etano y selectividad a etileno y CO_2 , y en las principales especies adsorbidas considerando una alimentación de 13.525 mmol/h de etano y 9.01 mmol/h de O_2 . (a) a 633 K (b) a 695 K y (c) 750 K.

La selectividad a etileno en un catalizador se atribuye a la acidez débil a moderada, la fase cristalina y las propiedades redox (*i.e.*, reducibilidad). El uso de promotores y la variación del método de síntesis tiende a modificar estas propiedades. Se ha apuntado en estudios anteriores que el uso de aditivos durante la síntesis de material favorece que la dispersión de los metales sea homogénea y, con ello, disminuye el tamaño de cristalito [19]. Siguiendo esta lógica, otro estudio correlacionó la dispersión homogénea observada en

$\text{SnO}_2\text{-NiO}$ con la ocupación de vacancias de Ni^{2+} con SnO_2 . Por otro lado, se ha descrito la fenomenología del efecto del promotor a través de esquemas que explican la disminución de especies de oxígeno electrofílicas (O_2X) en la superficie, *i.e.*, efecto de derrame o el efecto de control remoto [9, 15]. Lo anterior sugiere que en general, el desempeño de los catalizadores para este tipo de sistemas esta controlado por la distribución y estabilidad de las especies de oxígeno que se forman en la superficie, de tal forma que el diseño de catalizadores debería ser dirigido hacia la mejora del incremento de la estabilidad de las especies O_2X con respecto a las O_2 , en donde la entalpía y entropía de formación de estas especies de oxígeno podrían ser descriptores prometedores, ya que son cantidades medibles a través de técnicas de caracterización como los experimentos de TPIE- O_2 y pueden obtenerse a través de cálculos *ab initio*, permitiendo discriminar entre materiales catalíticos antes de su evaluación catalítica experimental.

El comportamiento de las especies de superficie como función de la temperatura podría ser analizada usando simulaciones con rampa de temperatura, como las mostradas en la Figura 6.9. Estas simulaciones se realizaron considerando una rampa de calentamiento de $0.25\text{ }^\circ\text{C/s}$ hasta alcanzar una temperatura fijada. Durante los periodos de incremento de temperatura, la alimentación se fijó con flujo de O_2 , mientras que en los periodos isotérmicos se alimentó continuamente etano y O_2 , 13.525 mmol/h de etano y 13.525 mmol/h de O_2 para la Figura 6.9a y 13.525 mmol/h de etano y 4.5 mmol/h de O_2 para la Figura 6.9b. La masa de catalizador se fijó a 0.04 g en todas las simulaciones para evitar los efectos de la conversión completa de oxígeno [74, 79]. El perfil de fracción de sitios indicó que bajo condiciones de reacción similares a las usadas en los estudios experimentales, *i.e.*, mayores a 600 K , las especies en la superficie tienden a disminuir su concentración en la superficie, como lo describe en perfil de fracción de la Figura 6.9, en donde se observa que con el incremento de la temperatura la fracción de O_2X disminuye y la fracción de sitios vacantes X aumenta. Además, la fracción de O_2X alcanza un máximo de *ca.* 0.98 a aproximadamente 540 K , para ambos casos de alimentaciones de O_2 . Así, se debe de observar que el mecanismo propuesto en la Tabla 5.1, se basa en que los pasos selectivos para la formación de etileno, a través de la DHO-E, son únicamente asistidos por O_2X , lo que sugiere que temperaturas de *ca.* 540 K sería prometedoras para evitar la sobreoxidación del etileno. Por otro lado, cuando se alimenta etano existe una ligera disminución de la fracción de O_2X , la cual es atribuida a su consumo durante la reacción, como lo sugiere el incremento de sitios libre, X . La disminución de especies O_2X incrementa con el incremento de temperatura, lo cual es atribuido al incremento de la velocidad de reacción, y al mismo tiempo, con la recombinación de O_2X a la fase gas, además de la disminución de la fracción de H_2O , O_2X .

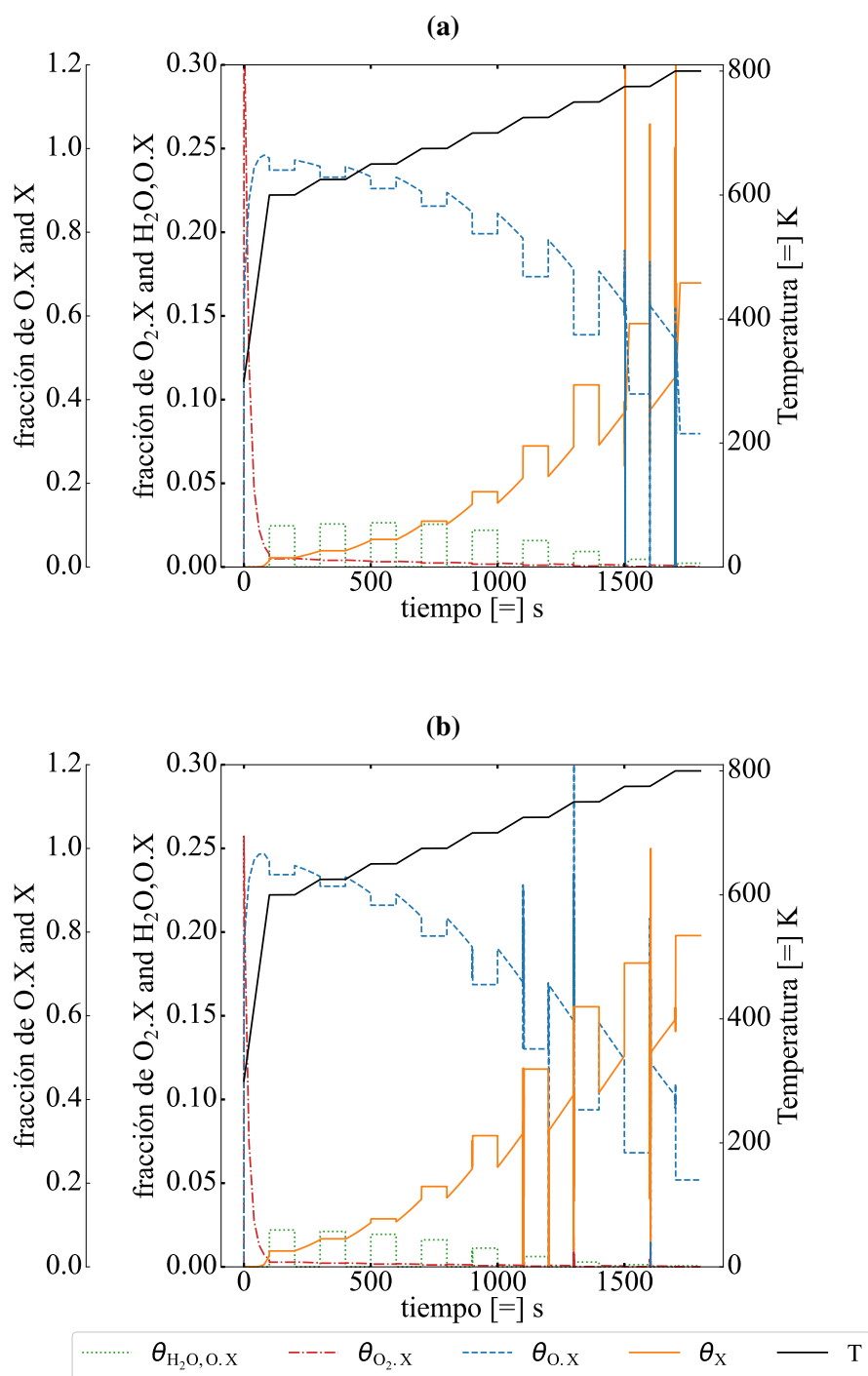


Figura 6.9 Efecto de la temperatura en la fracción de especies adsorbidas. (a) 13.525 mmol/h de etano y de O₂ y (b) 4.5 mmol/h de O₂ y 13.525 mmol/h de etano.

6.1.3. Extensión del mecanismo de reacción

La extensión del mecanismo de reacción y la descripción explícita de formación de especies de oxígeno con carácter nucleofílico y electrofílico es considerado uno de los problemas fundamentales en las reacciones de oxidación selectiva [73]. Si bien, los pasos de la DHO-C₂ y oxidación de etileno fueron definidos a partir de la evidencia obtenida por cálculos DFT [32, 53, 80], observaciones experimentales obtenidas bajo régimen de control cinético y técnicas de caracterización [8–10, 15, 74], la extensión de un mecanismo de reacción no ha sido evaluada para esquemas de modelado siguiendo pasos elementales de reacción. En esta sección se presenta una prueba de extensión del mecanismo de reacción, previamente obtenido para el catalizador de SnO₂-NiO, el cual es evaluado usando una base de datos experimentales del catalizador de MoVTaNbO [10, 11]. De tal modo que, la primera aproximación del conjunto de parámetros del modelo cinético fueron las obtenidas para el catalizador SnO₂-NiO como se mostró en la Sección 6.1.

El análisis de regresión resultó en la descripción adecuada de los datos experimentales, de acuerdo con la prueba F, la cual resultó en el valor calculado de 1478.2, mientras que el valor tabulado fue de 1.61, lo cual indica que el modelo predice los datos experimentales de forma estadísticamente significativo, ya que las desviaciones del modelo son atribuidas en mayor parte al error experimental [41]. Los resultados de esta evaluación son mostrados de forma cualitativa en la Figura 6.10, en donde se muestra que existe una descripción adecuada de los datos experimentales.

Tabla 6.4 Correcciones estimadas a las energías de activación para la prueba de extensión de la hipótesis mecanística al catalizador de MoVTaNbO y sus valores corregidos de energías de activación.

j	β_j	$\beta_j - t_{0.975} s_j \sqrt{a_{jj}}$	$\beta_j + t_{0.975} s_j \sqrt{a_{jj}}$	$\overrightarrow{E} a_j$ (kJ/mol)	$\overleftarrow{E} a_j$ (kJ/mol)
1	2.08	2.07	2.08	2.08×10^{-1}	220.0
2	1.68×10^{-3}	1.57×10^{-3}	1.80×10^{-3}	1.68×10^{-4}	6.03×10^{-1}
3	3.36×10^{-3}	3.20×10^{-3}	3.52×10^{-3}	3.36×10^{-4}	1.10×10^{-2}
4	3.14×10^{-2}	3.14×10^{-2}	3.14×10^{-2}	97.20	0.0
5	3.05	3.03	3.07	3.05×10^{-1}	93.40

Continuación en la siguiente página

Tabla 6.4 – continuación de página anterior

j	β_j	$\beta_j - t_{0.975} s_j \sqrt{a_{jj}}$	$\beta_j + t_{0.975} s_j \sqrt{a_{jj}}$	$\overrightarrow{E} a_j$ (kJ/mol)	$\overleftarrow{E} a_j$ (kJ/mol)
6	1.83×10^{-2}	1.06×10^{-2}	3.55×10^{-2}	1.83×10^{-3}	1.67×10^{-1}
7	3.01	2.97	3.04	161.0	216.0
8	4.80×10^{-4}	3.85×10^{-4}	5.75×10^{-4}	5.90×10^{-2}	4.80×10^{-5}
9	5.83×10^{-2}	4.40×10^{-2}	7.27×10^{-2}	4.47	5.83×10^{-3}
10	1.75×10^{-1}	1.57×10^{-1}	1.94×10^{-1}	1.75×10^{-2}	11.40
11	1.52×10^{-1}	6.83×10^{-2}	2.35×10^{-1}	74.60	4.55
12	6.21×10^{-1}	5.98×10^{-1}	6.43×10^{-1}	6.21×10^{-2}	33.80
13	2.83×10^{-1}	2.64×10^{-1}	3.02×10^{-1}	3.67	190.0
14	4.61×10^{-2}	3.24×10^{-2}	5.98×10^{-2}	4.61×10^{-3}	21.50
15	2.43	2.41	2.46	140.0	292.0
16	6.28×10^{-3}	5.24×10^{-3}	7.31×10^{-3}	6.28×10^{-4}	2.69
17	6.26×10^{-4}	4.35×10^{-4}	8.17×10^{-4}	2.72×10^{-2}	5.25×10^{-2}
18	1.15×10^{-2}	1.12×10^{-2}	1.17×10^{-2}	7.87×10^{-1}	1.15×10^{-3}
19	3.34	3.32	3.37	56.80	3.34×10^{-1}

Así mismo, la Tabla 6.4 muestra que las correcciones β_j de las energías de activación son estadísticamente significantes, lo que quiere decir que las variaciones de los parámetros con respecto al valor inicial obtenido para el catalizador de $\text{SnO}_2\text{-NiO}$, son necesarias para describir los datos experimentales del catalizador de MoVTenbO . Lo anterior significa que el conjunto de parámetros es característico del catalizador de MoVTenbO , pues estos parámetros son esencialmente distintos a los obtenidos para el catalizador de $\text{SnO}_2\text{-NiO}$, pero describen el mismo mecanismo de reacción. Lo anterior sugiere que, de acuerdo con las pruebas estadísticas, el mecanismo de reacción puede extenderse partiendo del catalizador de $\text{SnO}_2\text{-NiO}$ al catalizador de MoVTenbO , si bien, esto es posible para dos formulaciones de óxidos de metales de transición, estudios futuros requerirían validar la extensión del mecanismo a otros catalizadores. Sin embargo, la característica de este mecanismo, desarrollada a partir de la existencia de dos especies de oxígeno podría facilitar dicha extensión, lo anterior se debe a que, en general los catalizadores de óxidos de metales de transición funcionan por la formación de dichas especies [15]. Por otro lado, es importante notar, que

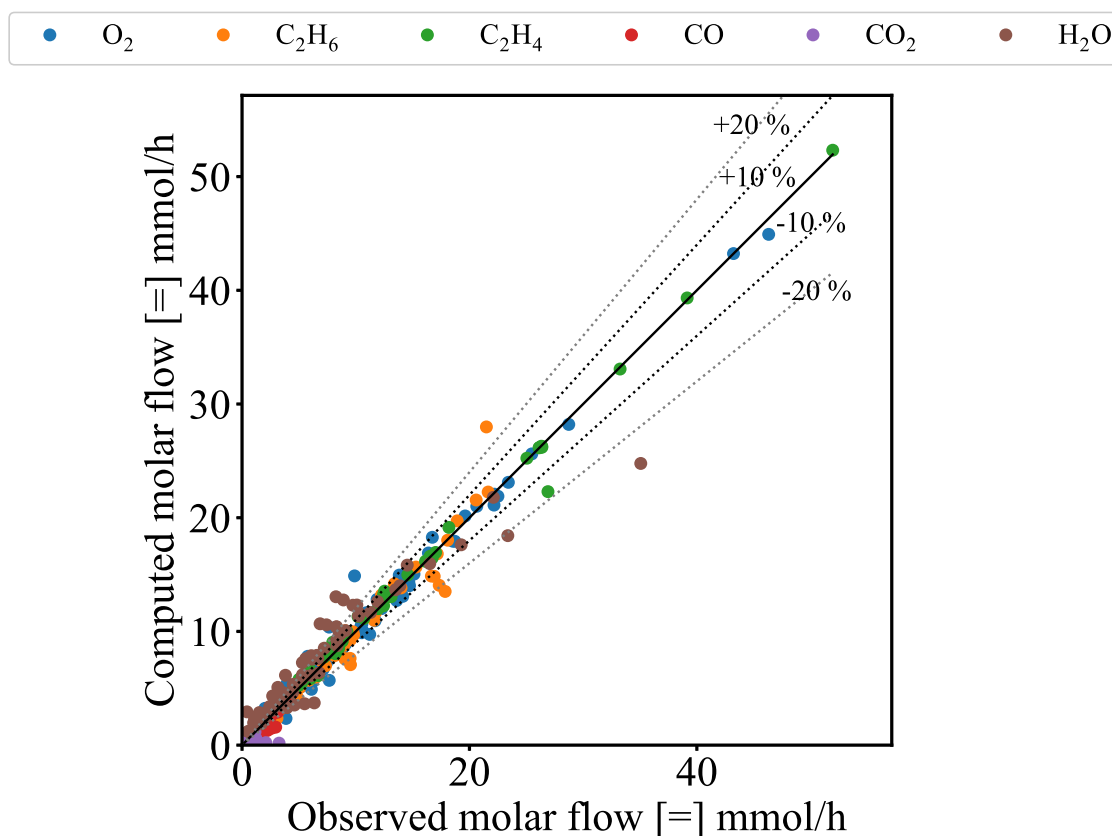


Figura 6.10 Diagrama de paridad del flujo molar observado de las especies principales en fase gas contra las predicciones de flujo molar para la base de datos de MoVTenbO en el rango de condiciones de operación de 673.15 a 753.15 K y relaciones $W/F_{0,C_2H_6}$ de 55 a 258 kg s mol^{-1} de C_2H_6 .

el conjunto de parámetros obtenido después del refinamiento, logra reproducir los flujos molares observados para CO, sin modificar los pasos elementales del mecanismo de reacción inicialmente probada para $\text{SnO}_2\text{-NiO}$. Lo anterior es relevante para robustecer la capacidad de extensión del mecanismo de reacción y es consistente con el comportamiento observado para el catalizador de MoVTenbO.

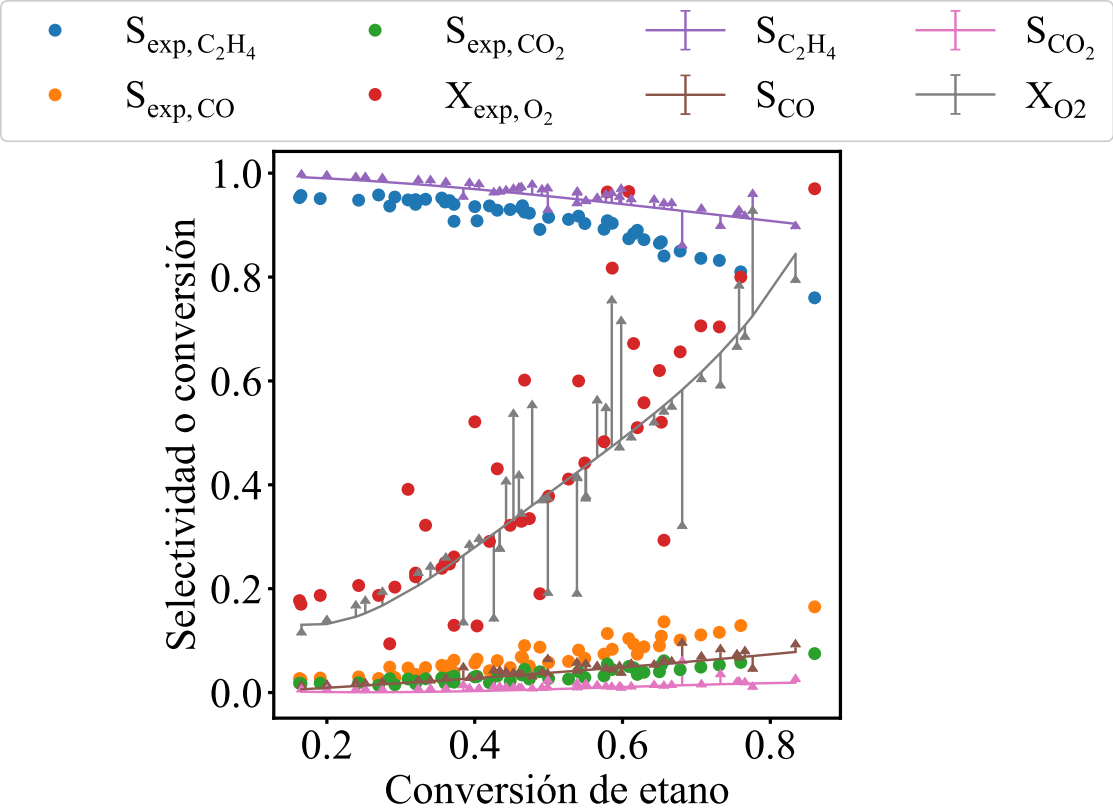


Figura 6.11 Comparación de la selectividad y conversión obtenidas a través de observaciones con las obtenidas a través de predicciones del modelo para la base de datos de MoVTaNbO en el rango de condiciones de operación de 673.15 a 753.15 K y relaciones $W/F_{0,C_2H_6}$ de 55 a 258 kg s mol⁻¹ de C₂H₆.

Tabla 6.5 Energías de activación y factores pre-exponenciales de los pasos limitantes de la hipótesis mecanística para los catalizadores de MoVTaNbO y SnO₂-NiO.

j	MoVTaNbO		SnO ₂ -NiO	
	$\overrightarrow{E} a_j$	$\overleftarrow{E} a_j$	$\overrightarrow{E} a_j$	$\overleftarrow{E} a_j$
	[kJ/mol]		[kJ/mol]	
	Continuación en la siguiente página			
4	97.2	0.0	99.9	0.0
7	161.0	216.0	100.0	298.0

Tabla 6.5 – continuación de página anterior

j	MoVTaNbO		SnO ₂ -NiO	
	$\overrightarrow{E} a_j$	$\overleftarrow{E} a_j$	$\overrightarrow{E} a_j$	$\overleftarrow{E} a_j$
	[kJ/mol]		[kJ/mol]	
11	74.6	4.55	55.4	12.4
13	3.67	190.0	1.40	252.0
15	140.0	292.0	1.01×10^{-2}	197.0
	$\overrightarrow{A}_j$	$\overleftarrow{A}_j$	$\overrightarrow{A}_j$	$\overleftarrow{A}_j$
	[Pa ⁻¹ s ⁻¹ or s ⁻¹]		[Pa ⁻¹ s ⁻¹ or s ⁻¹]	
4	1.37×10^{12}	5.59×10^8	6.15×10^{12}	4.01×10^8
7	2.24×10^{17}	3.11×10^{12}	1.04×10^{17}	3.11×10^{12}
11	6.21×10^{12}	2.72×10^{-2}	6.21×10^{12}	1.71×10^{-3}
13	6.21×10^{12}	2.32×10^{-2}	6.21×10^{12}	2.47×10^{-2}
15	6.21×10^{12}	9.21×10^1	6.21×10^{12}	2.49×10^{-2}

Los parámetros de los pasos limitantes son presentados en las Tablas 6.5, en donde se presentan también los inicialmente obtenidos para SnO₂-NiO. La lista completa de energías de activación se muestra en la Tabla 6.4 y la lista factores pre-exponenciales se muestra en la Tabla C.3. Los órdenes de magnitud son relativamente similares en los factores pre-exponenciales de los pasos limitantes, tal que se muestran en ambos catalizadores el valor límite de los factores pre-exponenciales hacia adelante, $\overrightarrow{A}_j$, para los pasos j=11, 13 y 15, como se discutió en la sección anterior y, al mismo tiempo sugiere que la frecuencia con la que se llevan a cabo los pasos de deshidrogenación de etano y de rompimiento de doble enlace de etileno suceden con aproximadamente la misma frecuencia para ambos catalizadores. Por otro lado, el factor $\overrightarrow{A}_4$ es cerca de 5 veces mayor para el SnO₂-NiO que para MoVTaNbO, mientras que las energías de activación $\overrightarrow{E} a_4$ de ca. 99.9 y 97.2 kJ/mol para SnO₂-NiO y MoVTaNbO, respectivamente, implican una contribución dos veces mayor a la constante cinética para MoVTaNbO a 500 K, mientras que a 750 K la contribución es relativamente la misma, por lo que se puede considerar que el catalizador de SnO₂-NiO es más activo que el catalizador de MoVTaNbO para la DHO-C₂, lo cual podría tener implicaciones importantes en las dimensiones de un reactor diseñado para la producción comercial de etileno, esto es, que si la tasa con la que se forma el etileno es mayor en la superficie de SnO₂-NiO, se

requerirá un reactor de menores dimensiones. De forma similar, una característica importante en el catalizador de MoVTenbO es que para el paso de rompimiento de doble enlace del etileno en donde, si bien el factor $\overrightarrow{A}_7$ es *ca.* dos veces mayor que el de SnO₂-NiO pero, la energía de activación $\overrightarrow{E}_{a7}$, *ca.* 100.0 y 161.0 kJ/mol para SnO₂-NiO y MoVTenbO, implica una contribución de 4 órdenes de magnitud menor en la constante cinética a 750 K para MoVTenbO, lo que indica que este paso se lleva con menor frecuencia, o mas lento, en la superficie del catalizador de MoVTenbO. Lo anterior sirve para explicar el predominio de la selectividad hacia etileno mostrada por el catalizador de MoVTenbO como se mostró en la Figura 6.11 donde se comparan las propiedades catalíticas obtenidas dentro del rango en donde se obtuvo la base de datos experimental para MoVTenbO. Y del mismo modo, tendrá implicaciones en el dimensionamiento de una unidad comercial donde, si bien, podría obtenerse un equipo de dimensiones menores usando un catalizador de SnO₂-NiO, la selectividad hacia etileno se vería comprometida.

Por otro lado, es importante notar que la energía de activación para la formación de CO₂, $\overrightarrow{E}_{a15}$, es mucho mayor para el catalizador de MoVTenbO (140.4 kJ/mol) que para el de SnO₂-NiO (1.01×10^{-2} kJ/mol), como se muestra en la Tabla 6.4 y en la Figura 6.12 y resulta en la limitación del consumo de CO para la formación de CO₂ lo cual, es consistente con la presencia de CO en fase gas en las observaciones experimentales. El valor de esta energía de activación, $\overrightarrow{E}_{a15}$, explica el porqué la formación de CO en la fase gas es observable en el catalizador de MoVTenbO y no en el catalizador de SnO₂-NiO, e indica que la afinidad de la superficie al CO₂, al igual que la estabilidad de las especies de oxígeno en la superficie, controlan la formación de CO en la fase gas.

Al mismo tiempo, esto se expone en la Figura 6.13, en donde se muestra que la distribución de especie en fase gas. Donde se sugiere que las especies relacionadas al H₂CO y HCO son relativamente más estables en la superficie que en la fase gas, de forma similar a lo obtenido para SnO₂-NiO (Figura 6.3). Así, al comparar la energía de activación requerida para la desorción de agua en la forma de H₂O,O.X para MoVTenbO (56.81 kJ/mol) de la Figura 6.12 se observa que esta energía es cerca de la mitad de la estimada para el catalizador de SnO₂-NiO (101.8 kJ/mol) como se mostró en la Figura 6.4. Por otro lado, se presenta que existe una mayor fracción de sitios ocupada por especies O₂.X, lo cual es resultado a la estabilidad de esta especie, como lo sugiere la energía de activación para la desorción de O₂.X, $\overleftarrow{E}_{a1}$ la cual, para MoVTenbO es de 220 kJ/mol como se muestra en la Figura 6.12 y es más del doble de la obtenida para SnO₂-NiO.

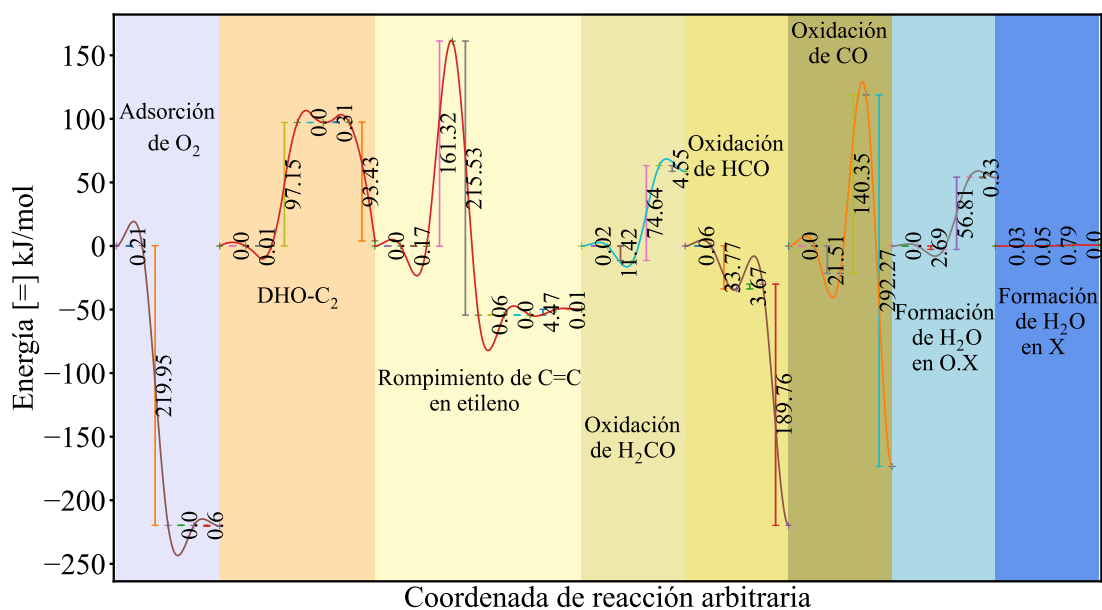


Figura 6.12 Energías de activación para el catalizador de MoVTenbO de los pasos elementales del mecanismo de reacción. Las líneas verticales indican la energía requerida para cada paso elemental.

Finalmente, los valores mostrados en la Tabla 6.6 muestran que los criterios de Boudart, de las Ecuaciones 5.26 y 5.27, son satisfechos de forma similar a la de los obtenidos en la Tabla 6.3 para SnO₂-NiO, esto es bajo las mismas características que limitan su aplicación a pasos elementales en donde exista formación y rompimiento de enlaces, como se discutió en la sección anterior. Del mismo modo, el conjunto de energías de activación y de factores pre-exponenciales presentaron consistencia termodinámica de acuerdo con la ley de Hess, como se muestra en la Figura 6.14. Así, la existencia de un conjunto de parámetros consistente fenomenológicamente a través de la termodinámica clásica, con la capacidad predictiva, como de validó con la prueba F y la prueba t y, cuyos parámetros son factores explicativos de las observaciones experimentales indica que la extensión del mecanismo de reacción es satisfecha para estos dos catalizadores. Lo anterior tiene implicaciones en la forma en la que se conceptualiza el sitio activo y en la forma en la que se describen las especies oxidantes en la superficie catalítica. Así mismo, es importante notar que el mecanismo de reacción fue resultado de definir los pasos elementales siguiendo consistentemente el carácter electrofílico y nucleofílico de las especies de oxígeno formadas en la superficie.

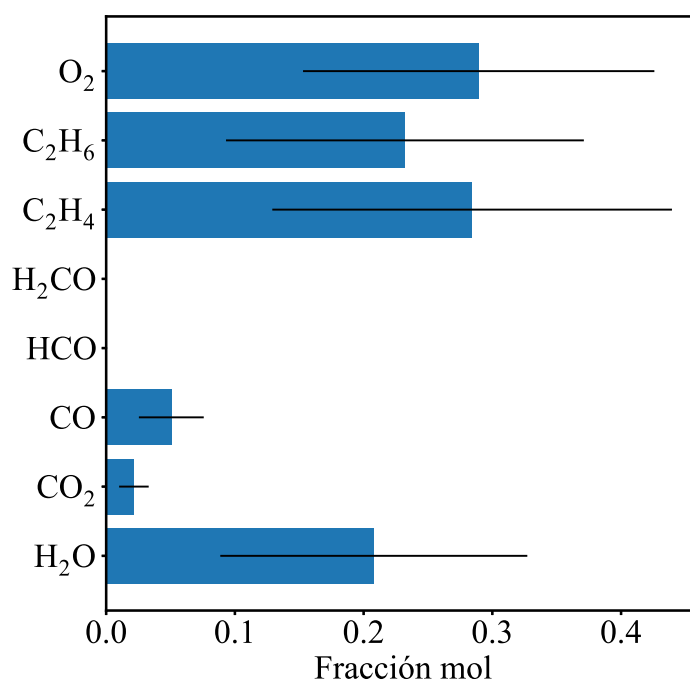


Figura 6.13 Distribución de las predicciones de fracción mol de especies en fase gas para el catalizador de MoVTenbO en el rango de condiciones de operación de 673.15 a 753.15 K y relaciones $W/F_{0,C_2H_6}$ de 55 a 258 kg s mol⁻¹ de C₂H₆.

Tabla 6.6 Cambios de entalpía y entropía para la formación de adsorbatos en la superficie del catalizador de MoVTenbO.

i_s		ΔH_{is} (kJ/mol)	ΔS_{is} (J/mol/K)	Gas Ref.	S_{gas}^0 (J/mol/K)
1	O ₂ .X	-219.7	-158.1	O ₂	205.2
2	O.X	-0.6	2.3	O	161.1
3	C ₂ H ₆ ,O.X	0.0	-131.4	C ₂ H ₆	229.2
4	C ₂ H ₅ ,O.X	-93.10	187.3	C ₂ H ₅ (radical)	250.52
5	C ₂ H ₄ ,O ₂ .X	-0.2	-131.4	C ₂ H ₄	219.3
6	H ₂ CO.X	0.1	104.8	H ₂ CO	218.8
7	H ₂ CO,O.X	4.5	111.2	H ₂ CO	218.8
8	H ₂ CO,O ₂ .X	-11.4	-115.7	H ₂ CO	218.8

Continuación en la siguiente página

Tabla 6.6 – continuación de página anterior

i_s		ΔH_{is} (kJ/mol)	ΔS_{is} (J/mol/K)	Gas Ref.	S_{gas}^0 (J/mol/K)
9	HCO,O.X	-33.7	-124.8	HCO (radical)	224.7
10	CO ₂ ,O.X	-21.5	-101.1	CO ₂	213.8
11	H ₂ O.X	-2.7	-119.0	H ₂ O	188.8
12	H ₂ O,O.X	0.0	-79.4	H ₂ O	188.8
13	OH.X	0.8	84.2	OH (radical)	183.7
14	OH,O.X	56.5	145.1	OH (radical)	183.7

Si bien, lo anterior muestra que el mecanismo de reacción es extensible entre catalizadores base Ni y los base MoV. Uno de los factores que introduce incertidumbre en la comparación de catalizadores es el rango de condiciones de reacción en las cuales los catalizadores fueron evaluados. Por tal motivo, se presenta la Figura 6.15, donde se evalúa el modelo bajo las condiciones de operación usadas para la obtención de la base de datos experimental de SnO₂-NiO, con lo que se corrobora el predominio de la selectividad hacia etileno en ambos rangos de condiciones de reacción. Los resultados anteriores muestran que el mecanismo de reacción propuesto en la primera aproximación expuesto en este trabajo es fuerte en términos estadísticos y fenomenológicos, además de conciliar el problema de extensión de mecanismo de reacción partiendo del catalizador de SnO₂-NiO al catalizador de MoVTenbO. Sin embargo, una de las desventajas de esta aproximación es que no se define el sitio activo de forma precisa, esto es, no existe una definición clara de que es X en el mecanismo de reacción de la Tabla 5.1. Por otro lado, los avances en la elucidación de los pasos elementales sugieren que, particularmente para el catalizador de MoVTenbO, la conceptualización del sitio activo es relativamente más compleja como se muestra en la siguiente sección.

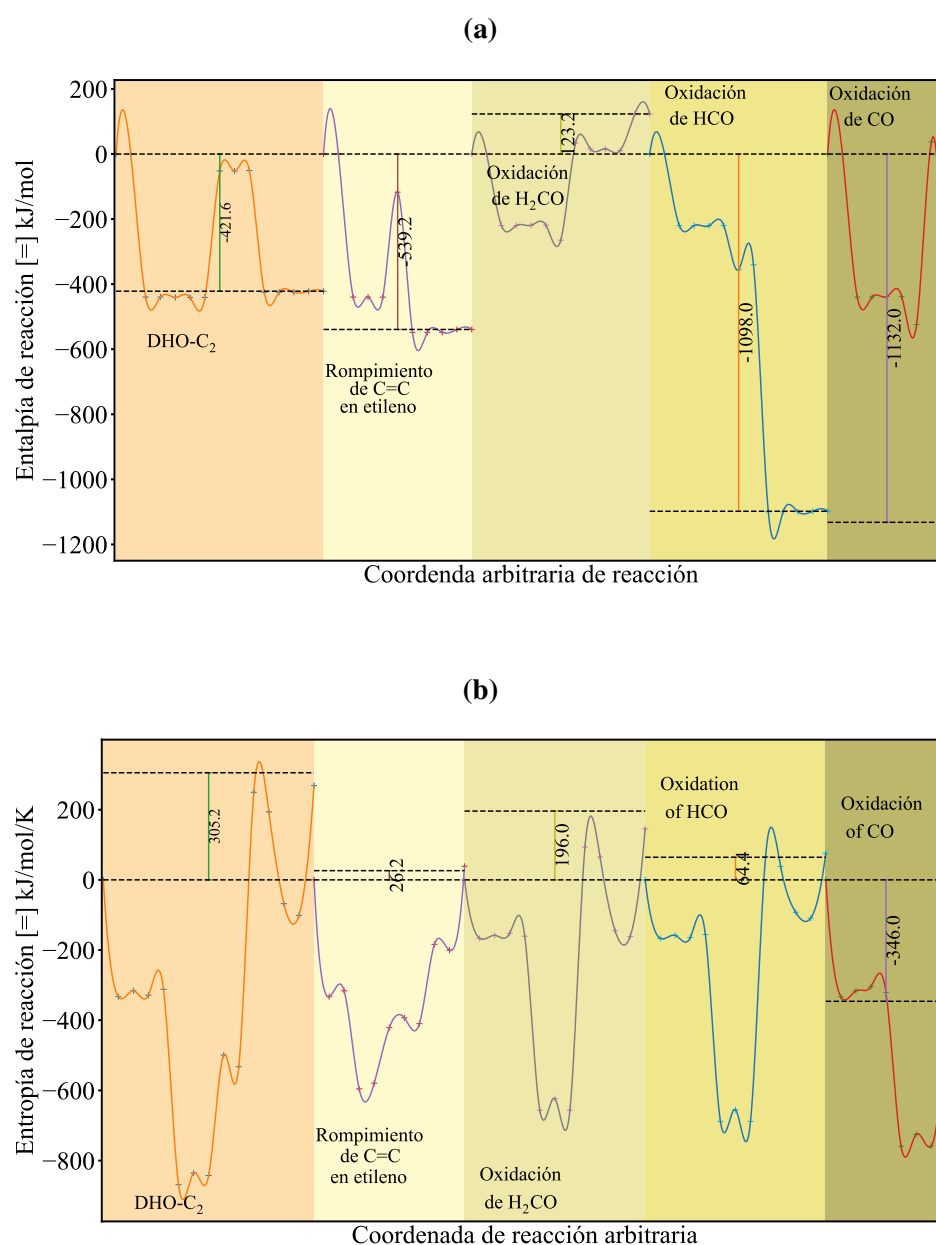


Figura 6.14 Prueba de consistencia termodinámica para los parámetros del modelo cinético de DHO-C₂ y oxidación de etileno para el catalizador de MoVTaNbO para cada ruta de reacción. Cada bloque agrupa los pasos elementales requeridos en cada ruta de reacción. a) Entalpía de reacción y b) Entropía de reacción.

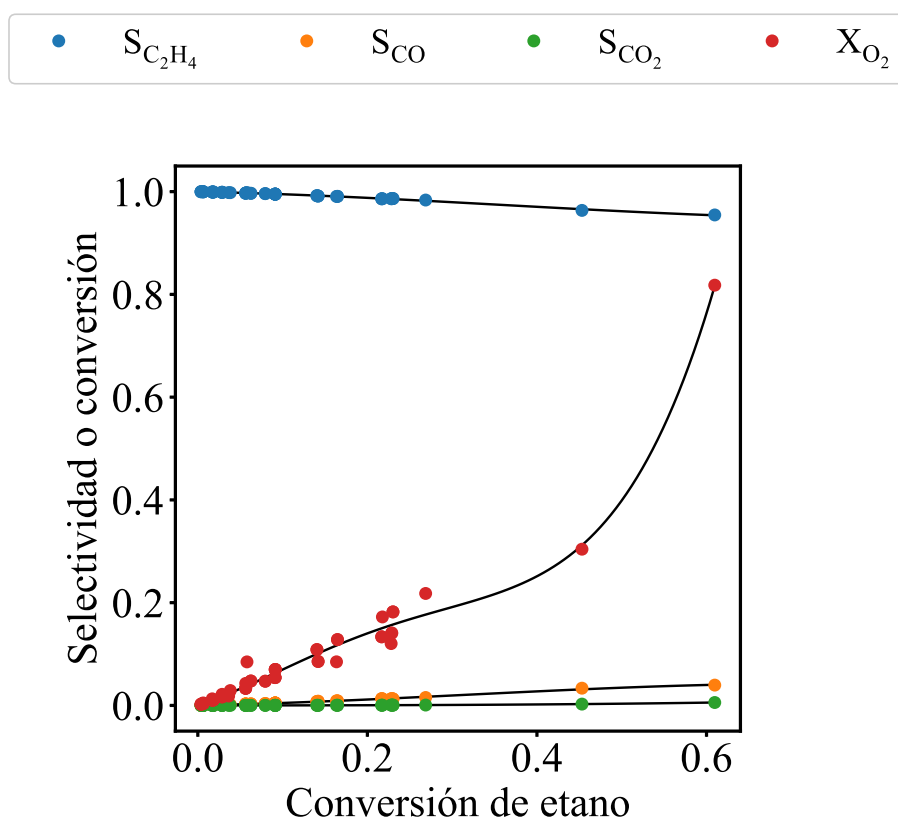


Figura 6.15 Comportamiento de la selectividad y conversión obtenidas a través de predicciones del modelo para el catalizador de MoVTenbO en el rango de condiciones de operación de 603.15 a 753.15 K y relaciones $W/F_{0,C_2H_6}$ de 4.86 a 53.13 kg s mol⁻¹ de C₂H₆

6.2. Segunda aproximación

Esta sección se presentan los resultados obtenidos tras aplicar una conceptualización alternativa al sitio activo basada en un modelo de superficie usado en cálculos *ab initio* para los pasos de DHO-C₂ sobre una superficie que describe la fase M1 y el plano 001 del catalizador de óxidos multimetalícos de MoVTaNbO [1] ya que, como se ha validado en estudios experimentales, el plano 001 de la fase M1 tiene las contribuciones más importantes a la DHO-C₂ [81]. En este sentido los resultados presentados aquí son descriptivos del catalizador de MoVTaNbO. Así mismo, el mecanismo de reacción evaluado en esta aproximación obedece a los resultados obtenidos a través de cálculos *ab initio* usando la DFT [1], de tal forma que los pasos elementales están guiados por los estados de reactivos, productos y estados de transición que fueron estables bajo la formulación ocupada sobre el modelo de superficie mostrado en la Figura 2.5. Estos resultados sugirieron que la DHO-C₂ se desarrolla en un conjunto particular de átomos de metales, en donde cada átomo de metal tiene una función, como se mencionó en la sección 5.2. Por otro lado, los pasos de oxidación de etileno consistieron, como una aproximación inicial, a los propuestos macroscópicamente usando el formalismo de Eley-Rideal [62]. Es importante mencionar que las aproximaciones iniciales del refinamiento de los parámetros fueron equivalente a tomar los parámetros obtenidos directamente de los cálculos *ab initio* para el caso de los pasos de la DHO-C₂, mientras que para los pasos de oxidación de etileno los parámetros iniciales fueron equivalentes a los publicados en la literatura [62].

6.2.1. Adecuabilidad del modelo

Al igual que en la primera aproximación abordada en este trabajo, la adecuabilidad del modelo se evaluó a través del diagrama de paridad, de la prueba F y de la prueba t. En general, el diagrama de paridad de la Figura 6.16 mostró que el modelo describe adecuadamente las observaciones experimentales, ya que en general las predicciones del modelo se alinean con las observaciones. Lo anterior se logra verificar con la prueba F, en donde el valor de F_{calc} es de *ca.* 1204.9 que, comparado con el valor de F_{tab} de 1.71, indica que el modelo predice con significativa estadística los datos experimentales y que las desviaciones tienen mayor contribución por el error experimental [41]. Del mismo modo el modelo puede predecir las propiedades catalíticas macroscópicas del catalizador de MoVTaNbO como se muestra en la Figura 6.17, en donde el modelo logra describir la tendencia de los valores de selectividad

y conversión experimental. Sin embargo, la prueba t resultó en que algunos parámetros no fueron estadísticamente significativos como se muestra en la Tabla 6.7. Para explicar lo anterior, se tiene que observar que la definición de los parámetros β_h se realizó en términos de correcciones como se describió en las ecuaciones 5.19 a 5.22. Así, algunos parámetros del modelo, *i.e.*, $\overrightarrow{E}a_j$, $\overrightarrow{A}_j$, $\overleftarrow{E}a_j$ y $\overleftarrow{A}_j$, no tuvieron una corrección que afectara significativamente las predicciones del modelo, por lo cual no existe un rango de valores en la prueba t que describan cambios significantes de las predicciones con la variación del parámetro. Esto no significa que el parámetro cinético, energía de activación o factor pre-exponencial, no sea significativo, dado que, sin esos parámetros la secuencia de pasos elementales no es consistente con los estados estables encontrados a través de los cálculos DFT. Lo anterior es esperado ya que los parámetros obtenidos por cálculos *ab initio* para reacciones de oxidación sobre óxidos de metálicos tienden a errores de *ca.* 0.2 eV (19.3 kJ/mol) [82] y, así mismo se observa que la mayor parte de las correcciones no sobrepasan el 20 % lo cual indica que las aproximaciones iniciales son adecuadas para este tipo de sistemas y, del mismo modo, implica que los parámetros refinados son consistentes con los parámetros iniciales, lo que los hace consistentes con el nivel de teoría de la DFT.

Sin embargo, es necesario notar que existen parámetros con correcciones superiores, *i.e.*, $\overrightarrow{A}_1$, $\overrightarrow{E}a_2$, los cuales son parámetros relacionados a la adsorción disociativa de O₂ y a la adsorción de etano. La corrección de $\overrightarrow{A}_1$ es atribuida a que el paso de adsorción disociativa de O₂ es resultado del agrupamiento de dos pasos, el de adsorción asociativa y el de la disociación en la superficie. Lo anterior es resultado de que, el presente mecanismo, no requiere la definición explícita de la disociación secuencial del O₂ en la superficie, como se describió en el mecanismo de la primera aproximación mostrado en la Tabla 5.1, sin embargo, esto se debe a que la oxidación de etileno se agrupo en pasos macroscópicos que no permiten hacer la distinción entre el oxígeno electrófilico, resultante de la adsorción asociativa del O₂, y el del oxígeno nucleofílico, que resulta de la disociación de esta especie. Lo cual se espera ser explorado en trabajos futuros cuando se tenga información al mismo nivel fundamental de la oxidación de etileno [1]. Por otro lado, la energía de activación de desorción de etano, $\overrightarrow{E}a_2$, es el parámetro con mayor corrección, que en términos energéticos corresponde a *ca.* de 30 kJ/mol, lo cual si bien rebasa las desviaciones reportadas en la literatura para sistemas similares [82], estas se encuentran cerca de los valores esperados. Del mismo modo, se ha reportado en la literatura que una de las limitantes de la DFT, particularmente en la formulación de funcionales, es la descripción de las fuerzas en el rango de Van der Waals [83], que es el rango dentro del que se encuentra la adsorción de etano. En particular, el parámetro inicial, $\overrightarrow{E}a_2^*$ se encuentra dentro del rango de las fuerzas de van der Waals correspondientes a interacciones dipolo-dipolo ($\sim$ 0.6 - 2.0 kJ/mol), mientras que el valor corregido, $\overrightarrow{E}a_2$,

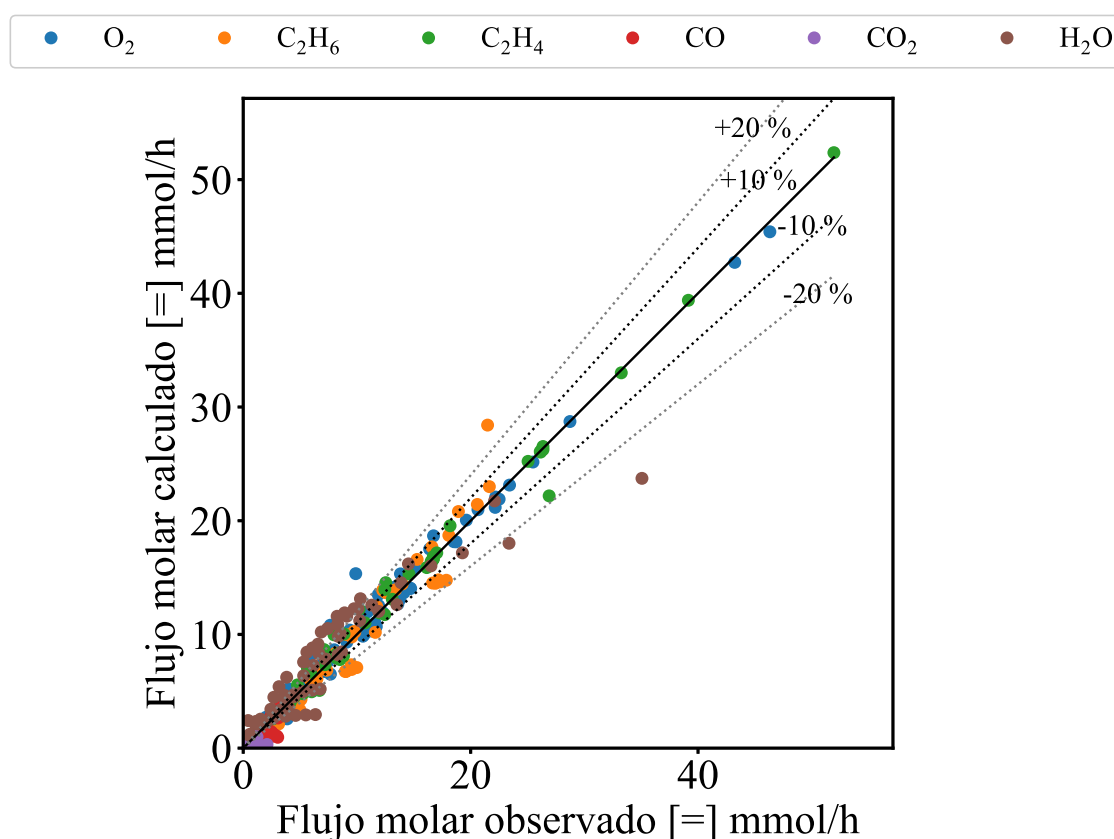


Figura 6.16 Diagrama de paridad del flujo molar observado de las especies principales en fase gas contra las predicciones de flujo molar para MoVTenNbO usando la segunda aproximación de mecanismo de reacción en el rango de condiciones de operación de 673.15 a 753.15 K y relaciones $W/F_{0,C_2H_6}$ de 55 a 258 kg s mol⁻¹ de C₂H₆.

se encuentra dentro del rango de puentes de hidrógeno a interacciones hidrofóbicas (~ 20 kJ/mol) [84]. La adsorción de etano puede asociarse analógicamente a estos dos tipos de interacciones que pueden deberse a la interacción del etano con el oxígeno adsorbido a manera que resulte en la formación de puentes de hidrógeno entre el etano y el oxígeno de la superficie o al fenómeno hidrofóbico desde la perspectiva del cambio de medio, *e.g.*, de fase gas a la adsorbida en la superficie lo cual, para interacciones hidrofóbicas resulta en procesos exotérmicos que se acompañan de la pérdida de entropía.

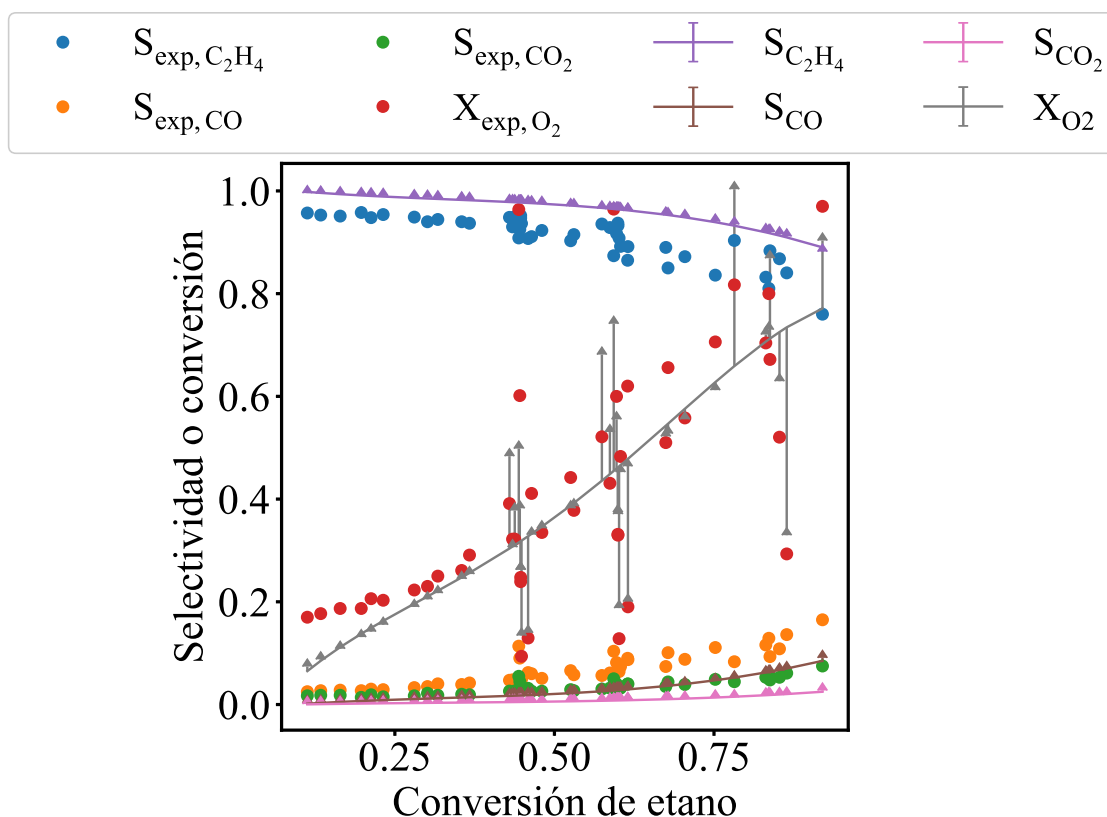


Figura 6.17 Comparación de la selectividad y conversión obtenidas a través de observaciones con las obtenidas a través de predicciones del modelo para MoVTaNbO usando la segunda aproximación de mecanismo de reacción en el rango de condiciones de operación de 673.15 a 753.15 K y relaciones $W/F_{0,C_2H_6}$ de 55 a 258 kg s mol^{-1} de C_2H_6 .

Tabla 6.7 Resultados del análisis de regresión y parámetros refinados del modelo para la segunda hipótesis mecanística.

h	β_h	$\beta_h - t_{0.975} s_h \sqrt{a_{hh}}$	$\beta_h + t_{0.975} s_h \sqrt{a_{hh}}$	Parameter †	
1	0.91	0.89	0.93	$\overrightarrow{E} a_3$	158.80
2	1.0			$\overrightarrow{E} a_5$	28.04
3	0.95	0.95	0.95	$\overrightarrow{E} a_6$	132.51
4	0.95	0.91	0.99	$\overrightarrow{E} a_7$	124.83
Continuación en la siguiente página					

Tabla 6.7 – continuación de página anterior

h	β_h	$\beta_h - t_{0.975} s_h \sqrt{a_{hh}}$	$\beta_h + t_{0.975} s_h \sqrt{a_{hh}}$	Parameter $\dagger$	
5	1.0			$\overrightarrow{A}_1$	4.20×10^9
6	1.04	1.01	1.07	$\overrightarrow{A}_2$	5.39×10^5
7	1.15	1.14	1.17	$\overrightarrow{A}_3$	1.22×10^{14}
8	1.0			$\overrightarrow{A}_5$	4.67×10^{15}
9	0.98	0.7	1.26	$\overrightarrow{A}_6$	5.26×10^2
10	0.96	0.79	1.14	$\overrightarrow{A}_7$	5.12×10^2
11	1.00			$\overrightarrow{A}_8$	5.91×10^{13}
12	1.00			$\overrightarrow{A}_9$	2.82×10^{12}
13	1.00			$\overrightarrow{A}_{10}$	3.60×10^{18}
14	1.09	1.06	1.12	$\overleftarrow{E} a_1$	193.37
15	11.19	11.10	11.30	$\overleftarrow{E} a_2$	33.57
16	1.0			$\overleftarrow{E} a_8$	40.99
17	1.0			$\overleftarrow{E} a_9$	35.57
18	1.0			$\overleftarrow{E} a_{10}$	120.0
19	0.84	0.79	0.88	$\overleftarrow{A}_1$	7.55×10^{25}
$\dagger Ea_j$ kJ/mol					
$\dagger A_j$ Pa ⁻¹ s ⁻¹ or s ⁻¹					

El modelo propuesto en esta segunda aproximación muestra resultados similares en la distribución de especies en la superficie a los obtenidos por la primera aproximación (Figura 6.5), de tal forma que la Figura 6.18 muestra que los sitios activos están principalmente conformados por sitios oxidados. Si bien, el modelo actual no permite discriminar entre la electrofilicidad o nucleofilicidad de las especies de oxígeno, la formación de oxígeno disociado en la superficie catalítica describiría la formación de especies de carácter nucleofílico como lo describe la reacción 2.1, lo cual es consistente con su intervención en los pasos elementales que describen la DHO-C₂ [32, 1]. Lo que sugiere que el modelo actual describe adecuadamente los pasos de DHO-C₂, mientras que los pasos de oxidación de etileno sigue una simplificación que no describe de forma consistente la participación de

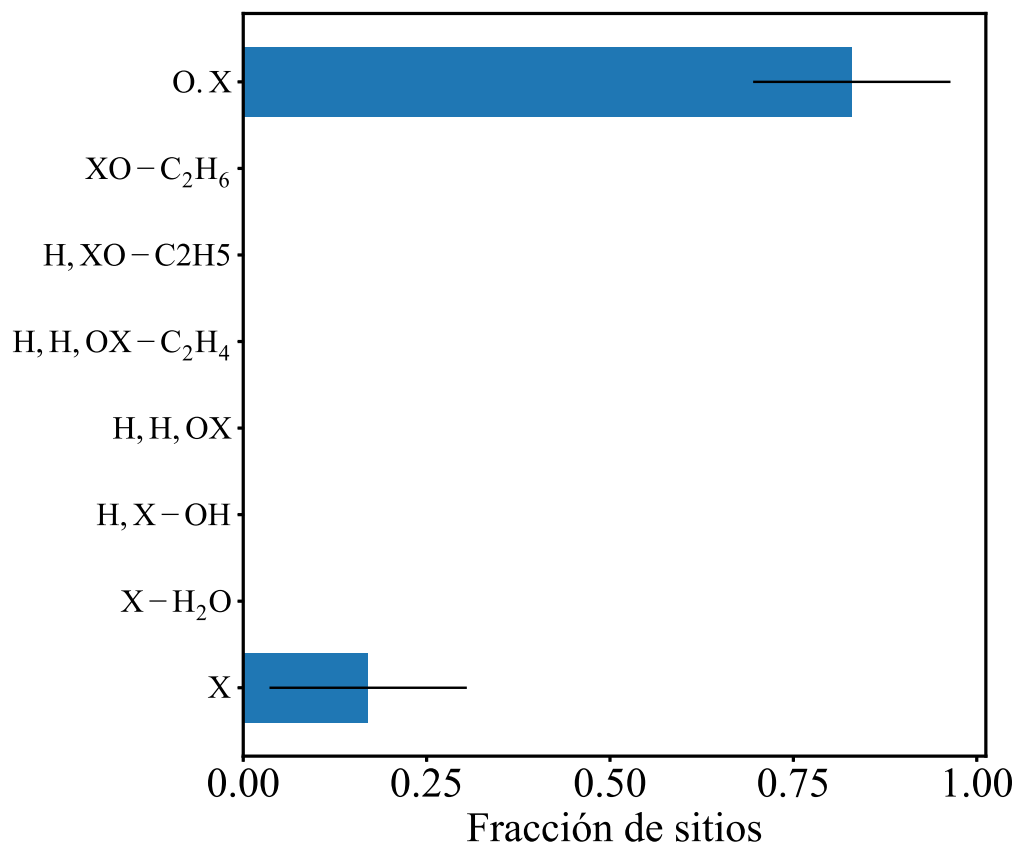


Figura 6.18 Distribución de las predicciones de fracción de especies adsorbidas para MoV-TeNbO usando la segunda aproximación de mecanismo de reacción en el rango de condiciones de operación de 673.15 a 753.15 K y relaciones $W/F_{0,C_2H_6}$ de 55 a 258 kg s mol⁻¹ de C₂H₆.

especies electrofílicas. En este sentido, se espera que en un trabajo futuro la intervención de las especies electrofílicas en la oxidación de etileno pueda ser revelada. Por otro lado, en comparación la distribución de especies en fase gas de la Figura 6.19 es relativamente similar al obtenido para la primera aproximación y en la que no existe descripción de intermediarios de la oxidación de etileno debido a que no están descritos en el mecanismo de reacción de esta aproximación, como se muestra en la Tabla 5.3.

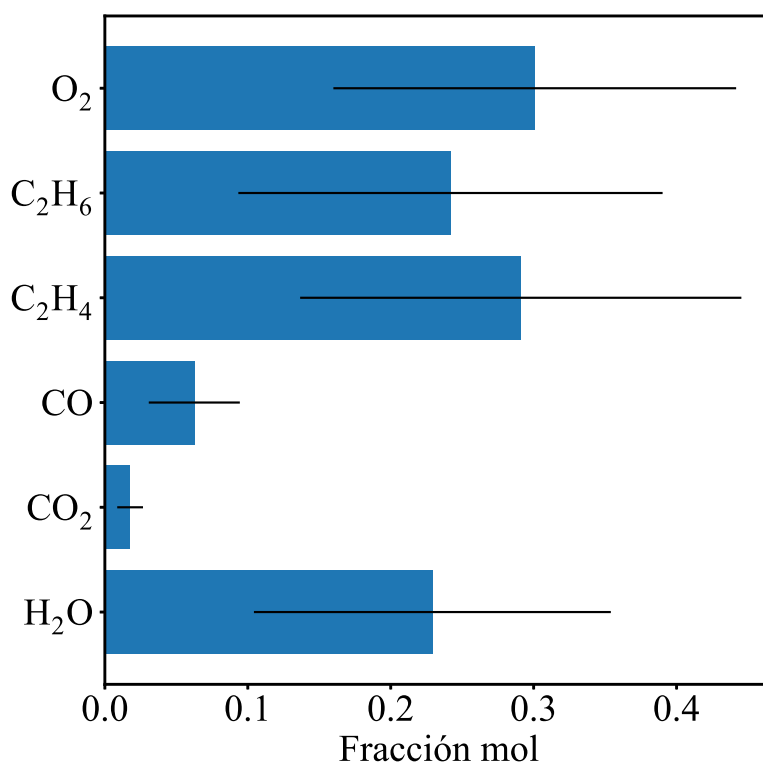


Figura 6.19 Distribución de las predicciones de fracción mol de especies en fase gas para MoVTaNbO usando la segunda aproximación de mecanismo de reacción en el rango de condiciones de operación de 673.15 a 753.15 K y relaciones $W/F_{0,C_2H_6}$ de 55 a 258 kg s mol⁻¹ de C₂H₆.

6.2.2. Parámetros del modelo

Las predicciones del modelo resultaron ser estadísticamente significativas usando un conjunto de parámetros que, fenomenológicamente resulta consistente con niveles de teoría fundamentales como la DFT. La comparación de los parámetros obtenidos se realizó para la energías de activación, como se muestra en la Figura 6.20 y, para factores pre-exponenciales, a través de la Figura 6.22. La comparación de las energías de activación se realizó con respecto a los valores iniciales, Figura 6.20B, con respecto a las energías de activación descritas en la Sección 6.1.3 para la primera aproximación, como se muestran en la Figura 6.20C y, con respecto a los obtenidos de un mecanismo que siguió el formalismo macroscópico de ER [62], como se muestra en la Figura 6.20D. La comparación de los parámetros refinados en esta aproximación con los parámetros iniciales obtenidos de los cálculos DFT sugieren que, el conjunto refinado sigue la tendencia de los valores iniciales y, por tal motivo, se considera

que estos valores refinados son consistentes con los valores iniciales. Por otro lado, para la comparación los parámetros definidos para el mecanismo de la primera aproximación, se debe de considerar que la primera aproximación definió los pasos de la DHO-C₂ a través de tres pasos elementales, mientras que esta segunda aproximación siguió un mecanismo donde la DHO-C₂ se define en 4 pasos elementales, por tal motivo la comparación de los parámetros no es directamente comparable. Sin embargo, y con el objetivo de explicar la diferencia entre estas dos aproximaciones, se puede comparar la energía de activación requerida para la primera deshidrogenación donde, para el segundo mecanismo se requieren 158.46 kJ/mol, mientras que para la primera aproximación se obtuvo que se requieren 97.2 kJ/mol. Lo anterior indica que existen discrepancias significantes con los valores corregidos para la primera aproximación y, ya que la metodología aplicada para encontrar los valores de la segunda aproximación tienen bases fundamentales mas sólidas basadas en la DFT, podemos discriminar entre conjuntos de parámetros y concluir que la corrección de los parámetros del método UBI-QEP tiene limitaciones fenomenológicas, aunque sean consistentes con la termodinámica clásica. Lo anterior implica que, para encontrar un conjunto de parámetros cinéticos fenomenológicamente consistentes, las restricciones impuestas por la termodinámica clásica son necesarias pero no suficientes.

Por otro lado, se pueden comparar los perfiles de energía de activación de los obtenidos en la segunda aproximación, Figura 6.20A, con el obtenido usando el formalismo macroscópico de ER [62], mostrado en la Figura 6.20D. Esta comparación nos permite observar la perdida de información que existe con los modelos cinéticos basados en formalismos macroscópicos en donde, la ausencia de parámetros de los pasos de reacción inversa no permite la descripción completa del perfil de energía de activación, y del mismo modo, impide la evaluación de consistencia termodinámica, así mismo, se muestran desviaciones importantes con respecto a los valores obtenidos con la segunda aproximación, lo cual permite cuestionar la significancia fenomenológica de los esquemas macroscópicos. Estas desviaciones, se pueden observar con facilidad en la Figura 6.21, en donde la barra de error muestra la desviación, en términos absolutos de 20 kJ/mol para interacciones químicas fuertes y de 30 kJ/mol para interacciones dentro del rango de las fuerzas de Van der Waals, como se espera de acuerdo con lo reportado en la literatura [82, 83]. En la Figura 6.21 se hace evidente que las desviaciones de las energías de activación son, en general, significantes para la primera aproximación y para el modelo basado en el formalismo de ER, en donde, este último no permite una comparación completa debido a la ausencia de parámetros. Por otro lado, se observa que en general, los parámetros refinados de esta segunda aproximación, satisfacen las desviaciones esperadas.

Así mismo, las restricciones termodinámicas de las ecuaciones 5.28 y 5.29, impuestas en el análisis de regresión permitieron, en términos generales que, los parámetros de las ecuaciones de velocidad y en pseudo equilibrio de la ruta de reacción para la DHO-C₂ satisficieron las restricciones de consistencia termodinámica como se muestra en las Figuras 6.20 y 6.22. Estas Figuras muestran la comparación de los perfiles de energía de activación y cambio de entropía para los parámetros iniciales y los parámetros refinados, en donde se muestra que la tendencia inicial es conservada, lo cual indica que los parámetros resultantes son consistentes con los parámetros obtenidos por cálculos *ab initio*. Así mismo, se puede destacar que los parámetros de formación de agua, en general, no fueron cambiados durante el análisis de regresión y sugieren que la liberación de agua de la fase adsorbida es un proceso predominantemente exotérmico, esto es que desde la formación y migración de especies OH en la superficie, se genera energía como se muestra en los perfiles de energías de activación de la Figura 6.20. Lo anterior es contrastante con los obtenido por la primera aproximación donde la formación de agua podía llevarse a cabo en un proceso con poca demanda energética a través de especies H₂O.X y un proceso con demanda energética moderada ($\vec{E} a_{19} = 56.81$ kJ/mol) a través de la especie H₂O,O.X. Por otro lado, la primera deshidrogenación de etano muestra ser la etapa con mayor demanda de energía en los pasos de la DHO-C₂, lo que es consistente con la literatura [32, 80, 67]. Así mismo, la energía de activación que describe la oxidación de la superficie ($\vec{E} a_1 = 193.08$ kJ/mol) es un valor similar al obtenidos por la primera aproximación de este trabajo ($\vec{E} a_1 = 219.95$ kJ/mol). Mientras que la comparación de las energías de activación para los pasos de la DHO-C₂ tienen diferencias importantes, donde el predicho por la segunda aproximación es cerca de 1.5 veces mayor que el obtenido con la primera aproximación y, en general no guardan la proporción con las energías de activación de los pasos de oxidación de etileno esto es, la energía para la oxidación de etileno ($\vec{E} a_6$ y $\vec{E} a_7$) es mayor que la presentada por la primera deshidrogenación de etano ($\vec{E} a_3$), lo cual es atribuido a la simplificación tomada para describir la oxidación de etileno.

Del mismo modo, la comparación de los factores pre-exponenciales en general muestran consistencia con los parámetros iniciales, como se puede ver a través de sus contribuciones al cambio de entropía en la Figura 6.22. Por otro lado, la corrección en el cambio de entropía asociado a $\vec{A}_1$ es significativo ya que, la corrección resulta en el cambio de -52.23 a 27.09 J/K/mol lo cual indica que la reacción se favorece hacia los productos. Sin embargo, esta corrección es atribuida a que la adsorción disociativa de O₂ se consideró en un sólo paso, mientras que la forma natural de describirla es a través de la adsorción asociativa, seguida de la disociación. Lo cual implica que el agrupamiento de estos pasos involucra errores en el parámetro. Del mismo modo, el cambio de entropía asociado a $\vec{A}_3$ implica que la

formación del estado de transición en la primera deshidrogenación de etano es relativamente más frecuente a la que se obtuvo a través de los cálculos *ab initio*.

Por otro lado, la Figura 6.23 indica que las energías de activación y factores pre-exponenciales de los pasos de DHO- C_2 son consistentes con la termodinámica clásica, lo cual, del mismo modo que la primera aproximación, fue esperado debido a la imposición de las restricciones 5.28 y 5.29 basadas en la ley de Hess.

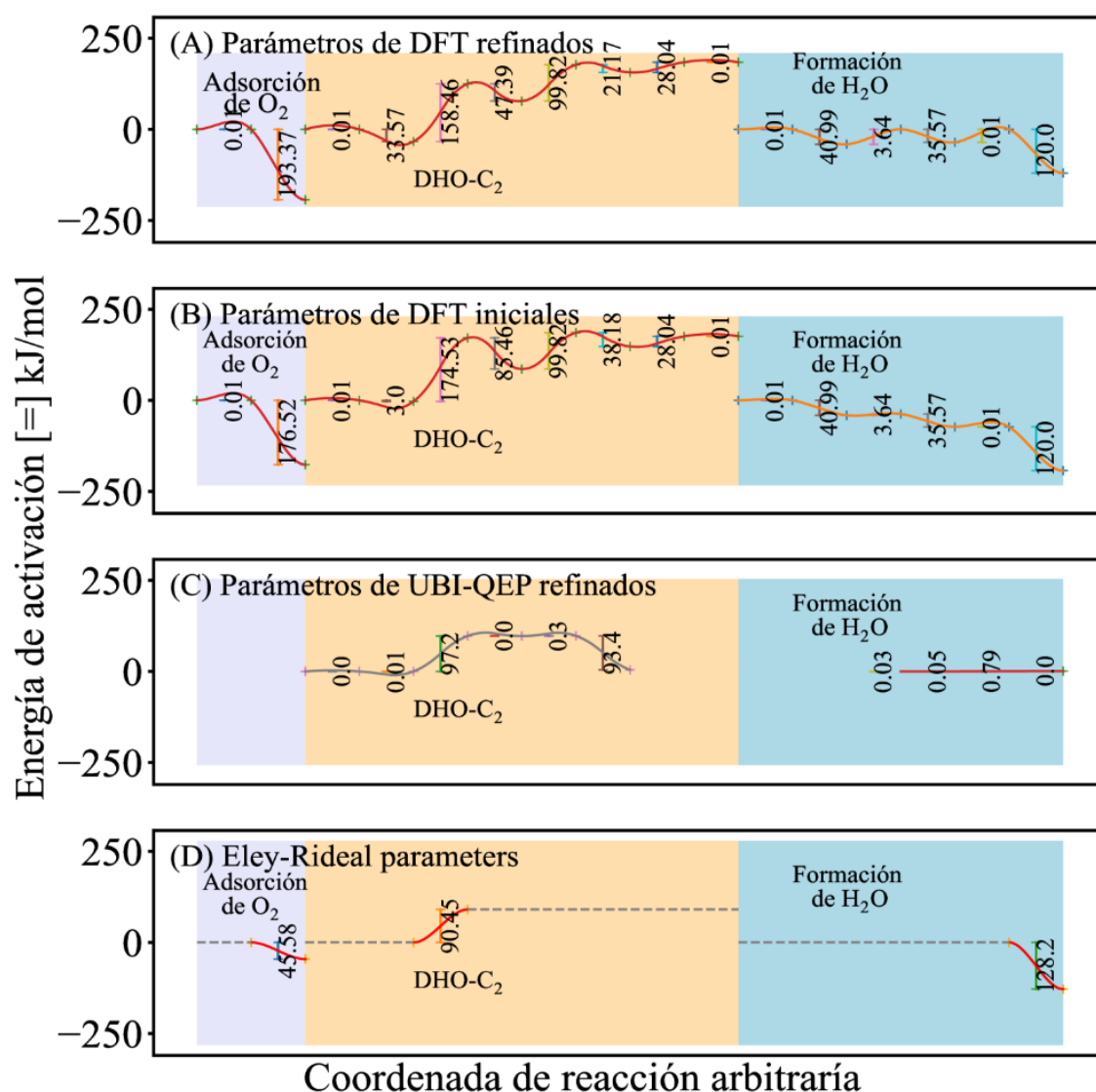


Figura 6.20 Perfil de energías de activación para el catalizador de MoVTenbO. a) parámetros refinados por análisis de regresión, b) parámetros iniciales obtenidos a través de cálculos *ab initio*, c) parámetros obtenidos usando la primera aproximación y, d) parámetros del mecanismo basado en ER

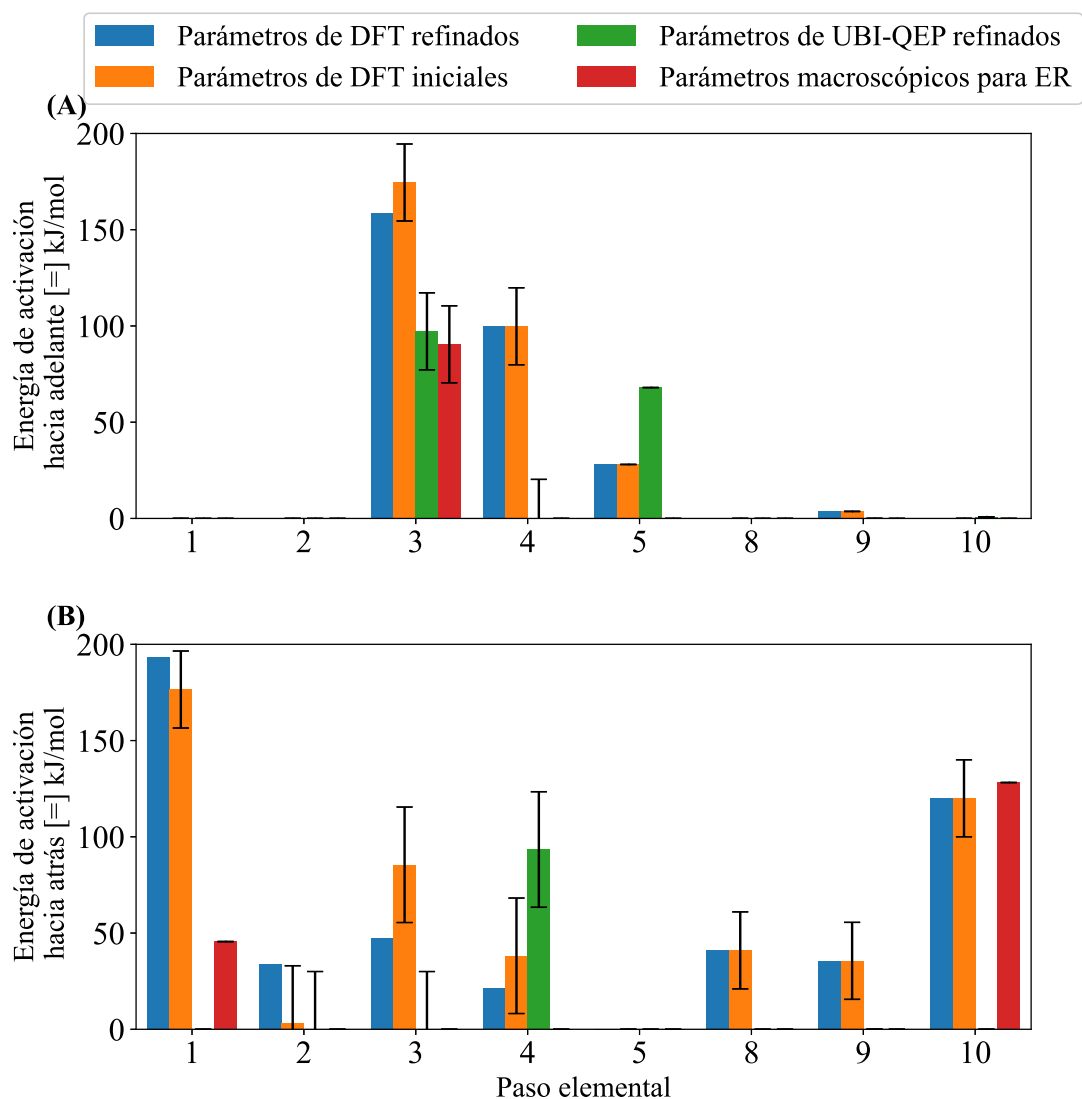


Figura 6.21 Comparación de las energías de activación para el catalizador de MoVTenbO. A) energías de activación de los pasos hacia adelante, B) energías de activación de los pasos hacia atrás.

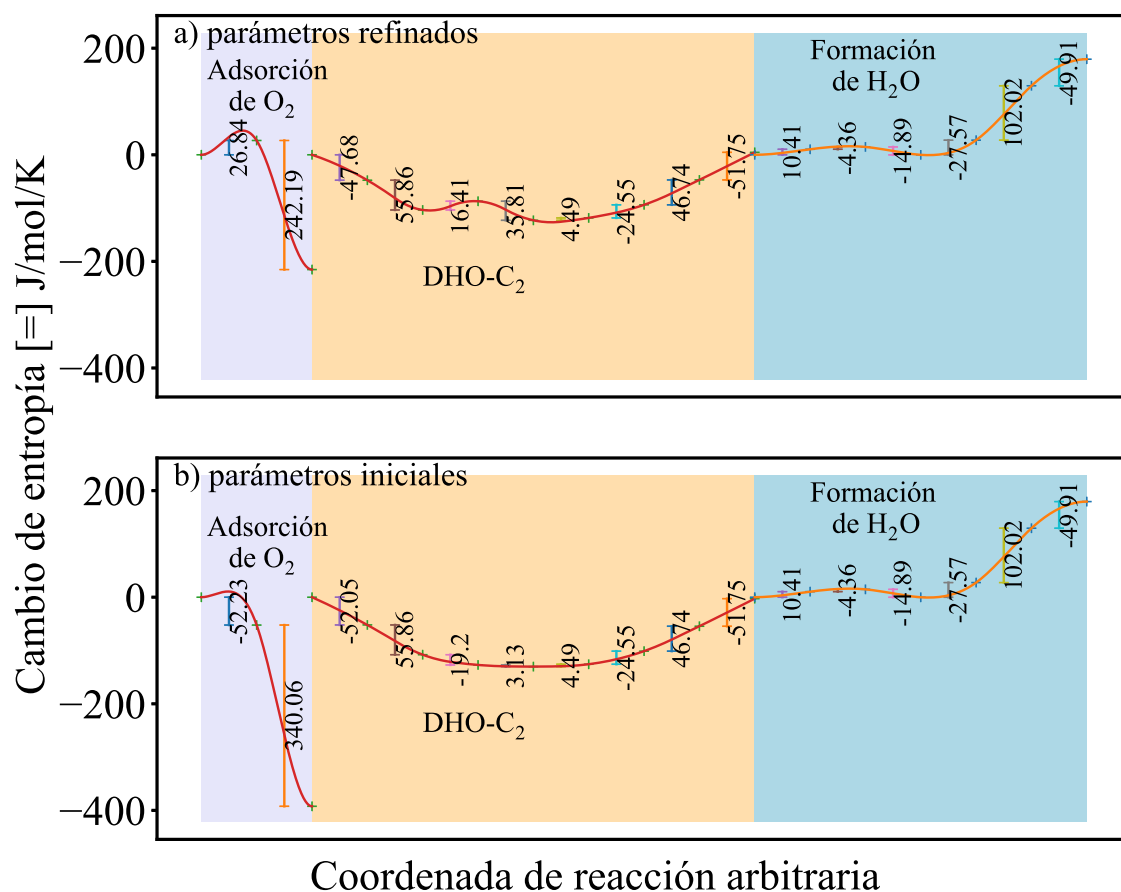


Figura 6.22 Comparación de los cambios de entropía asociados a los factores pre-exponenciales. a) parámetros refinados por análisis de regresión, b) parámetros iniciales obtenidos a través de cálculos *ab initio*.

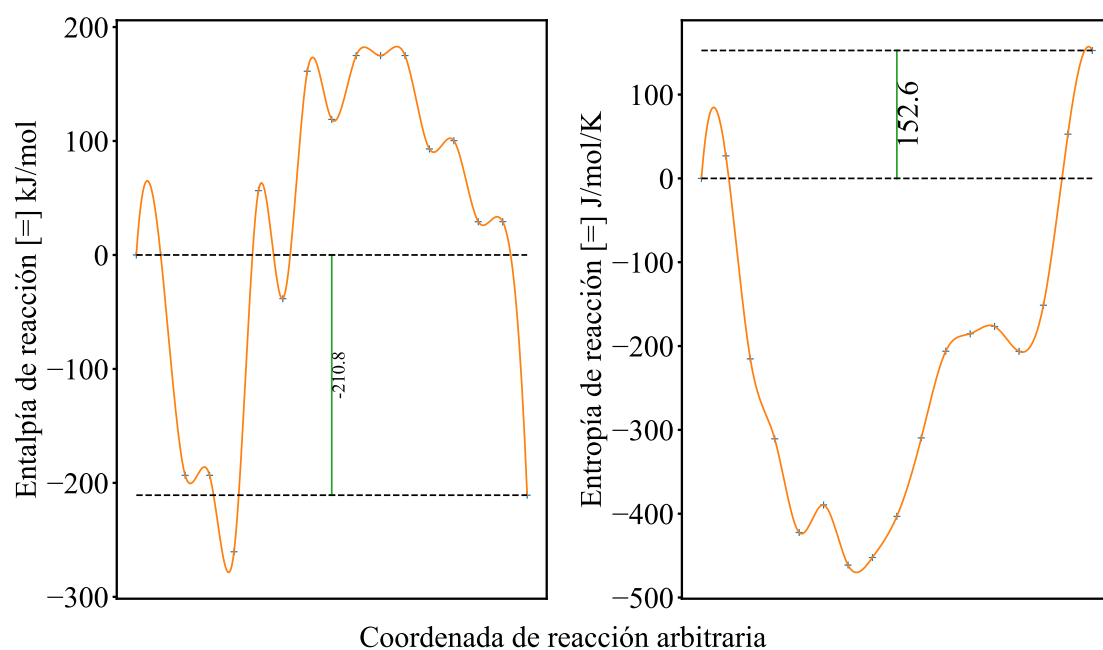


Figura 6.23 Cambio de entalpía y entropía asociados a las energías de activación y factores pre-exponenciales de la ruta de reacción de la DHO-C₂ después del análisis de regresión para el catalizador de MoVTaNbO.

Capítulo 7

Conclusiones

En esta tesis se presentó el planteamiento de dos mecanismos de reacción basados en la información microscópica de la literatura [1, 54, 68, 80]. La primera se desarrolló a partir de la descripción de la naturaleza electrofílica y nucleofílica de las especies de oxígeno que se generan en la superficie del catalizador, lo cual dio origen a los pasos elementales para describir la deshidrogenación de etano para producir etileno y la oxidación de etileno que resulta en CO y CO₂. Los pasos elementales de esta aproximación se plantearon de forma coherente con la formación de intermediarios reportados en la literatura, esto es, satisfaciendo la presencia de los intermediarios estables que se han validado en investigaciones previas [54, 68, 80]. La segunda aproximación se desarrolló utilizando información particular de la superficie de la fase M1 para el catalizador de MoVTaNbO, obtenida de cálculos *ab initio*, en donde, a partir de los estados estables de reactivos, de transición y de productos validados en la literatura [1], se definió un conjunto de átomos como sitio activo.

Los resultados mostraron que, si bien el modelo UBI-QEP es considerado una aproximación de bajo costo computacional para determinar los parámetros energéticos de un modelo cinético [35, 63, 6, 5] y, describe la tendencia experimental de la formación de etileno sobre la superficie de un catalizador de SnO₂-NiO, las predicciones de la formación de CO y CO₂ resultan poco satisfactorias. Considerando que el rango de valores de β_j obtenidos para el catalizador de SnO₂-NiO se encuentran en el rango de 1×10^{-4} a 6.0 y que, valores de β_j cercanos a 1 indicarían que los parámetros iniciales son adecuados, se puede concluir que el uso de análisis de regresión para refinar los parámetros energéticos es necesario para lograr que el modelo prediga adecuadamente los datos experimentales. Lo que indica que el modelo UBI-QEP requiere de correcciones significantes para describir datos experimentales. Lo anterior, es relativamente esperado, pues la fisicoquímica usada para el modelo UBI-QEP se

basó en Ni, por lo que los valores de β_j están asociados a las correcciones propias del modelo UBI-QEP y al cambio de comportamiento asociado al promotor de Sn. Así, tras el análisis de regresión, el modelo describió adecuadamente las observaciones experimentales bajo criterios estadísticos y fenomenológicos, de los cuales, la consistencia termodinámica del conjunto de parámetros del modelo, atribuye confianza en la hipótesis del primer mecanismo de reacción y en las predicciones del modelo. Estas predicciones permitieron determinar un conjunto de condiciones de operación prometedoras para mejorar la selectividad del sistema de reacción consisten en relaciones de alimentación $F_{O_2}/F_{C_2H_6}$ menores a 1 y en tiempos de retención menores cerca de valores de $W/F_{C_2H_6}$ menores a 5 kg_{cat} s /mol.

Por otro lado, las correcciones obtenidas para SnO₂-NiO fueron usadas como aproximación inicial de los parámetros β_j^* para evaluar la extensión de la hipótesis de mecanismo de reacción para el catalizador de MoVTenbO. Como resultado, la estimación de las correcciones β_j para el catalizador de MoVTenbO, permitió describir adecuadamente las observaciones experimentales, bajo los mismos criterios estadísticos y fenomenológicos que los impuestos para SnO₂-NiO. Así mismo, el análisis del sistema bajo condiciones experimentales usadas para el SnO₂-NiO exhibió que el catalizador de MoVTenbO es, en general, más selectivo hacia etileno. Se encontró que el predominio en la selectividad hacia etileno es resultado de las energías de activación de los pasos limitantes para la primera deshidrogenación de etano y para el rompimiento del doble enlace de etileno, así como la estabilidad que tiene el oxígeno adsorbido en el catalizador de MoVTenbO. Además, se mostró que la hipótesis mecanística es capaz de describir la ausencia de CO en la fase gas para el caso de SnO₂-NiO, mientras que para el caso de MoVTenbO la misma hipótesis predijo la formación de CO en fase gas.

La segunda aproximación de este trabajo mostró que los parámetros obtenidos por cálculos *ab initio*, no describen satisfactoriamente los datos experimentales, la falta de capacidad predictiva se atribuyó a las limitaciones de la DFT relacionadas con la descripción de sistemas con energías dentro del rango de las fuerzas de Van der Waals, como lo sugirió la energía de activación de desorción de etano, el cual fue el parámetro que requirió mayor corrección con un valor de β_{15} de *ca.* 11.19. Sin embargo, se debe notar que esta corrección fue, en términos absolutos, de *ca.* 30 kJ/mol, lo cual se encuentra dentro del rango esperado para este tipo de rangos de energía [83]. Por otro lado, los demás parámetros obtenidos por cálculos *ab initio* tienen desviaciones β_h cercanas a 1, lo cual implica que los parámetros iniciales se encuentran cerca de los valores experimentales. Lo anterior era esperado por dos factores, el primero relacionado a la definición del sitio activo, el cual siguió consistentemente el modelo de superficie usado para los cálculos *ab initio* y, el segundo factor, relacionado con el

nivel fundamental de la DFT, que en comparación con los resultados obtenidos del modelo UBI-QEP, los cuales son indirectos debido a que la extensión del mecanismo se realizó basándose en los parámetros obtenidos para $\text{SnO}_2\text{-NiO}$ y, requirieron mayores correcciones pues este modelo se considera que es una aproximación menos rigurosa [35, 63]. Por otro lado, la comparación de los modelos propuestos para la primera aproximación y la segunda aproximación no puede realizarse de forma directa, ya que las conceptualizaciones del sitio activo es diferente en ambas aproximaciones y, por lo tanto, resultan en mecanismos de reacción distintos. Sin embargo, pueden compararse considerando equivalencias en los pasos elementales, por ejemplo, mientras el paso $j=4$ de la primera aproximación es equivalente al paso $j=3$ de la segunda aproximación, ya que estos pasos describen la primera deshidrogenación de etano. La comparación de estos pasos mostró que las desviaciones de la primera aproximación con respecto al valor obtenido por cálculos *ab initio* son importantes y, en particular, tienden a tener valores cercanos a los obtenidos en aproximaciones macroscópicas como modelos basados en el formalismo ER. Si bien, el conjunto de parámetros para la primera aproximación, como los obtenidos para la segunda aproximación, satisfacen los criterios termodinámicos, se puede concluir que estas restricciones, definidas por la Ley de Hess, son necesarias para robustecer la base fenomenológica del conjunto de parámetros pero no son suficientes para satisfacer las desviaciones esperadas con respecto a los valores teóricos. Esto es asequible con los parámetros obtenidos por cálculos *ab initio*, pues las desviaciones esperadas son conocidas, mientras que las aproximaciones del modelo UBI-QEP son multifactoriales, entre las cuales se pueden destacar las formulaciones del modelo UBI-QEP, las cuales pueden variar, dependiendo de las consideraciones usadas, así como, el uso de estos valores para extrapolarlos a formulaciones de catalizadores con promotores, lo cual impide tener desviaciones definidas, como las tienen las formulaciones basadas en cálculos *ab initio*. En este sentido, la segunda aproximación resulta ser un esquema prometedor para extender este tipo de cálculos y modelar la cinética de la oxidación de etileno, lo cual es algo que se encuentra trabajando en el grupo de investigación.

Capítulo 8

Bibliografía

- [1] J. G. Rivera, M. A. Purino, J. F. Durán, C. Alvarado, A. Hernandez, M. K. Sabbe, and C. O. Castillo-Araiza, “Multiscale analysis of the m1 movnbteo catalyst for ethylene production via selective ethane oxidation: From atomistic calculations to the industrial reactor,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 506, p. 159252, 2025.
- [2] T. Ren, M. Patel, and K. Blok, “Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternative processes,” *Energy*, vol. 31, no. 4, pp. 425–451, 2006.
- [3] J. Chen, P. Bollini, and V. Balakotaiah, “Oxidative dehydrogenation of ethane over mixed metal oxide catalysts: Autothermal or cooled tubular reactor design?,” *AIChE Journal*, vol. 67, no. 6, pp. 1–13, 2021.
- [4] Linde, “EDHOX™ technology,” 2020.
- [5] A. H. Motagamwala and J. A. Dumesic, “Microkinetic Modeling : A Tool for Rational Catalyst Design,” *Chemical Reviews*, vol. 121, no. 2, pp. 1049–1076, 2020.
- [6] J. A. Dumesic, “The Microkinetics of heterogeneous catalysis,” 1993.
- [7] A. Alamdari, R. Karimzadeh, and S. Abbasizadeh, “Present state of the art of and outlook on oxidative dehydrogenation of ethane: Catalysts and mechanisms,” *Reviews in Chemical Engineering*, 2019.
- [8] C. Alvarado-Camacho, J. Poissonnier, J. Thybaut, and C. O. Castillo, “Unravelling the redox mechanism and kinetics of a highly active and selective Ni-based material during the oxidative dehydrogenation of ethane,” *Reaction Chemistry and Engineering*, 2021.
- [9] B. Solsona, P. Concepción, B. Demicol, S. Hernández, J. J. Delgado, J. J. Calvino, and J. M. López Nieto, “Selective oxidative dehydrogenation of ethane over SnO₂-promoted NiO catalysts,” *Journal of Catalysis*, vol. 295, pp. 104–114, 2012.
- [10] G. Che-Galicia, R. Quintana-Solórzano, R. Ruiz-Martínez, J. S. J. Valente, and C. O. Castillo-Araiza, “Kinetic modeling of the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over a MoVTaNbO catalytic system,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 252, pp. 75–88, sep 2014.

- [11] J. S. Valente, H. Armendáriz-Herrera, R. Quintana-Solórzano, P. Del Ángel, N. Nava, A. Massó, and J. M. López Nieto, "Chemical, structural, and morphological changes of a MoVTaNb catalyst during oxidative dehydrogenation of ethane," *ACS Catalysis*, vol. 4, no. 5, pp. 1292–1301, 2014.
- [12] J. S. Valente, R. Quintana-Solórzano, H. Armendáriz-Herrera, G. Barragán-Rodríguez, and J. M. López-Nieto, "Kinetic study of oxidative dehydrogenation of ethane over MoVTaNb mixed-oxide catalyst," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 53, no. 5, pp. 1775–1786, 2014.
- [13] A. Tullo H., "Shell and Linde to develop new ethylene route," 2020.
- [14] J. C. Védrine, "The role of redox, acid-base and collective properties and of crystalline state of heterogeneous catalysts in the selective oxidation of hydrocarbons," *Topics in Catalysis*, vol. 21, no. 1-3, pp. 97–106, 2002.
- [15] J. C. Védrine and I. Fechete, "Heterogeneous partial oxidation catalysis on metal oxides," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 19, no. 10, pp. 1203–1225, 2016.
- [16] A. Bielański and J. Haber, "Oxygen in Catalysis on Transition Metal Oxides," *Catalysis Reviews*, vol. 19, pp. 1–41, jan 1979.
- [17] P. Botella, A. Dejoz, M. C. Abello, M. I. Vázquez, L. Arrúa, and J. M. López Nieto, "Selective oxidation of ethane: Developing an orthorhombic phase in Mo-V-X (X = Nb, Sb, Te) mixed oxides," *Catalysis Today*, vol. 142, no. 3-4, pp. 272–277, 2009.
- [18] H. Zhu, D. C. Rosenfeld, M. Harb, D. H. Anjum, M. N. Hedhili, S. Ould-Chikh, and J. M. Basset, "Ni-M-O (M = Sn, Ti, W) Catalysts Prepared by a Dry Mixing Method for Oxidative Dehydrogenation of Ethane," *ACS Catalysis*, vol. 6, no. 5, pp. 2852–2866, 2016.
- [19] B. Solsona, J. M. López Nieto, S. Agouram, M. D. Soriano, A. Dejoz, M. I. Vázquez, and P. Concepción, "Optimizing Both Catalyst Preparation and Catalytic Behaviour for the Oxidative Dehydrogenation of Ethane of Ni–Sn–O Catalysts," *Topics in Catalysis*, vol. 59, pp. 1564–1572, oct 2016.
- [20] E. Heracleous and A. A. Lemonidou, "Ni-Nb-O mixed oxides as highly active and selective catalysts for ethene production via ethane oxidative dehydrogenation. Part I: Characterization and catalytic performance," *Journal of Catalysis*, vol. 237, no. 1, pp. 162–174, 2006.
- [21] Z. Skoufa, G. Xantri, E. Heracleous, and A. A. Lemonidou, "A study of Ni-Al-O mixed oxides as catalysts for the oxidative conversion of ethane to ethylene," *Applied Catalysis A: General*, vol. 471, pp. 107–117, 2014.
- [22] E. Heracleous and A. A. Lemonidou, "Ni-Me-O mixed metal oxides for the effective oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene - Effect of promoting metal Me," *Journal of Catalysis*, vol. 270, no. 1, pp. 67–75, 2010.
- [23] L. T. Weng and B. Delmon, "Phase cooperation and remote control effects in selective oxidation catalysts," *Applied Catalysis A, General*, vol. 81, no. 2, pp. 141–213, 1992.

-
- [24] B. M. Reddy, "Redox Properties of Metal Oxides," in *Metal Oxides: Chemistry and Applications* (J. Fierro, ed.), ch. 8, pp. 215–236, Boca Raton: CRC Press, aug 2005.
- [25] R. K. Grasselli, "Site isolation and phase cooperation: Two important concepts in selective oxidation catalysis: A retrospective," *Catalysis Today*, vol. 238, pp. 10–27, 2014.
- [26] P. Botella, E. García-González, J. M. López Nieto, and J. M. González-Calbet, "MoV-TeNbO multifunctional catalysts: Correlation between constituent crystalline phases and catalytic performance," *Solid State Sciences*, vol. 7, no. 5, pp. 507–519, 2005.
- [27] M. Hävecker, S. Wrabetz, J. Kröhnert, L. I. Csepei, R. Naumann D'Alnoncourt, Y. V. Kolen'Ko, F. Girgsdies, R. Schlögl, and A. Trunschke, "Surface chemistry of phase-pure M1 MoVTeNb oxide during operation in selective oxidation of propane to acrylic acid," *Journal of Catalysis*, vol. 285, no. 1, pp. 48–60, 2012.
- [28] D. Melzer, G. Mestl, K. Wanninger, A. Jentys, M. Sanchez-Sanchez, and J. A. Lercher, "On the Promoting Effects of Te and Nb in the Activity and Selectivity of M1 MoV-Oxides for Ethane Oxidative Dehydrogenation," *Topics in Catalysis*, vol. 63, no. 19-20, pp. 1754–1764, 2020.
- [29] R. K. Grasselli, J. D. Burchington, D. J. Buttrey, P. DeSanto, C. G. Lugmair, A. F. Volpe, and T. Weingand, "Multifunctionality of active centers in (amm)oxidation catalysts: From Bi-Mo-Ox to Mo-V-Nb-(Te, Sb)-Ox," *Topics in Catalysis*, vol. 23, no. 1-4, pp. 5–22, 2003.
- [30] E. Thorsteinson, T. Wilson, F. Young, and P. Kasai, "The oxidative dehydrogenation of ethane over catalysts containing mixed oxides of molybdenum and vanadium," *Journal of Catalysis*, vol. 52, no. 1, pp. 116–132, 1978.
- [31] S. Ishikawa, X. Yi, T. Murayama, and W. Ueda, "Catalysis field in orthorhombic Mo₃VO_x oxide catalyst for the selective oxidation of ethane, propane and acrolein," *Catalysis Today*, vol. 238, pp. 35–40, 2014.
- [32] L. Annamalai, Y. Liu, S. Ezenwa, Y. Dang, S. L. Suib, and P. Deshlahra, "Influence of Tight Confinement on Selective Oxidative Dehydrogenation of Ethane on MoVTeNb Mixed Oxides," *ACS Catalysis*, vol. 8, no. 8, pp. 7051–7067, 2018.
- [33] P. Concepción, S. Hernández, and J. M. Nieto, "On the nature of active sites in MoVTeO and MoVTeNbO catalysts: The influence of catalyst activation temperature," *Applied Catalysis A: General*, vol. 391, no. 1-2, pp. 92–101, 2011.
- [34] J. C. Védrine, "Heterogeneous partial (Amm)oxidation and oxidative dehydrogenation catalysis on mixed metal oxides," *Catalysts*, vol. 6, no. 2, 2016.
- [35] M. Saliccioli, M. Stamatakis, S. Caratzoulas, and D. G. Vlachos, "A review of multiscale modeling of metal-catalyzed reactions: Mechanism development for complexity and emergent behavior," *Chemical Engineering Science*, vol. 66, no. 19, pp. 4319–4355, 2011.
- [36] M. Maestri and A. Cuoci, "Coupling CFD with detailed microkinetic modeling in heterogeneous catalysis," *Chemical Engineering Science*, vol. 96, pp. 106–117, 2013.

- [37] I. Chorkendorff and J. W. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. Wiley, oct 2017.
- [38] D. Y. Murzin and T. Salmi, “Kinetic Modeling,” in *Catalytic Kinetics* (D. Y. Murzin and T. B. T. C. K. S. E. Salmi, eds.), pp. 665–721, Amsterdam: Elsevier, 2016.
- [39] R. J. Madon and M. Boudart, “Experimental criterion for the absence of artifacts in the measurement of rates of heterogeneous catalytic reactions,” *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, vol. 21, no. 4, pp. 438–447, 1982.
- [40] D. E. Mears, “Tests for Transport Limitations in Experimental Catalytic Reactors,” *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, vol. 10, no. 4, pp. 541–547, 1971.
- [41] A. Constantinides and N. Mostoufi, “Linear and Nonlinear Regression Analysis,” in *Numerical Methods for Chemical Engineers with MATLAB Applications*, no. November, ch. 7, pp. 1–11, USA: Pearson, 2004.
- [42] G. F. Froment, K. B. Bischoff, and J. De Wilde, *Chemical Reactor Analysis and Design*. USA: Wiley, 3 ed., 2010.
- [43] M. A. Vannice, S. H. Hyun, B. Kalpakci, and W. C. Liauh, “Entropies of Adsorption in Heterogeneous Catalytic Reactions,” *Journal of Catalysis*, vol. 56, pp. 358–362, 1979.
- [44] E. Heracleous and A. A. Lemonidou, “Ni-Nb-O mixed oxides as highly active and selective catalysts for ethene production via ethane oxidative dehydrogenation. Part II: Mechanistic aspects and kinetic modeling,” *Journal of Catalysis*, vol. 237, no. 1, pp. 175–189, 2006.
- [45] G. Che-Galicia, R. S. Ruiz-Martínez, D. Rios-Morales, J. A. Ayala-Romero, and C. O. Castillo-Araiza, “Kinetic and reactor performance of a Ni-based catalyst during the production of ethene,” *Chemical Engineering Communications*, vol. 205, no. 3, pp. 372–386, 2018.
- [46] S. Al-Ghamdi, M. Volpe, M. M. Hossain, and H. De Lasa, “VOx/c-Al₂O₃ catalyst for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene: Desorption kinetics and catalytic activity,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 450, pp. 120–130, 2013.
- [47] G. Che-Galicia, R. S. Ruiz-Martínez, F. López-Isunza, and C. O. Castillo-Araiza, “Modeling of oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene on a MoVTeNbO/TiO₂ catalyst in an industrial-scale packed bed catalytic reactor,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 280, no. November, pp. 682–694, 2015.
- [48] A. A. H. Elbadawi, M. S. Ba-Shammakh, S. Al-Ghamdi, S. A. Razzak, M. M. Hossain, and H. I. de Lasa, “Phenomenologically based kinetics of ODH of ethane to ethylene using lattice oxygen of VOx/Al₂O₃–ZrO₂ catalyst,” *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 117, pp. 733–745, 2017.
- [49] R. Quintana-Solórzano, G. Barragán-Rodríguez, H. Armendáriz-Herrera, J. M. López-Nieto, and J. S. Valente, “Understanding the kinetic behavior of a Mo-V-Te-Nb mixed oxide in the oxydehydrogenation of ethane,” *Fuel*, vol. 138, pp. 15–26, 2014.

-
- [50] P. J. Donaubauer, D. M. Melzer, K. Wanninger, G. Mestl, M. Sanchez-Sanchez, J. A. Lercher, and O. Hinrichsen, "Intrinsic kinetic model for oxidative dehydrogenation of ethane over MoVTeNb mixed metal oxides: A mechanistic approach," *Chemical Engineering Journal*, vol. 383, no. October 2019, p. 123195, 2020.
- [51] A. B. Mhadeshwar, H. Wang, and D. G. Vlachos, "Thermodynamic consistency in microkinetic development of surface reaction mechanisms," *ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints*, vol. 48, no. 2, pp. 514–515, 2003.
- [52] C. A. A. Gärtner, A. C. C. VanVeen, and J. A. A. Lercher, "Oxidative dehydrogenation of ethane: Common principles and mechanistic aspects," *ChemCatChem*, vol. 5, no. 11, pp. 3196–3217, 2013.
- [53] F. Dong, S. Heinbuch, Y. Xie, E. R. Bernstein, J. J. Rocca, Z.-c. Wang, X.-l. Ding, and S.-g. He, "CC Bond Cleavage on Neutral VO₃ (V₂O₅)_n Clusters," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, pp. 1057–1066, jan 2009.
- [54] F. Dong, S. Heinbuch, Y. Xie, J. J. Rocca, E. R. Bernstein, Z.-C. Wang, K. Deng, and S. He, "Experimental and Theoretical Study of the Reactions between Neutral Vanadium Oxide Clusters and Ethane, Ethylene, and Acetylene," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, pp. 1932–1943, feb 2008.
- [55] E. Shustorovich and H. Sellers, "The UBI-QEP method: A practical theoretical approach to understanding chemistry on transition metal surfaces," *Surface Science Reports*, vol. 31, no. 1-6, pp. 1–119, 1998.
- [56] E. Shustorovich, "Coadsorption, promotion, and poisoning effects: Analytic modeling based on bond-order conservation," *Surface Science*, vol. 175, no. 3, pp. 561–578, 1986.
- [57] A. U. Nilekar, J. Greeley, and M. Mavrikakis, "A simple rule of thumb for diffusion on transition-metal surfaces," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 45, no. 42, pp. 7046–7049, 2006.
- [58] C. F. Goldsmith, "Estimating the thermochemistry of adsorbates based upon gas-phase properties," *Topics in Catalysis*, vol. 55, no. 5-6, pp. 366–375, 2012.
- [59] G. Kresse and J. Furthmüller, "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set," *Phys. Rev. B*, vol. 54, pp. 11169–11186, Oct 1996.
- [60] P. E. Blöchl, "Projector augmented-wave method," *Phys. Rev. B*, vol. 50, pp. 17953–17979, Dec 1994.
- [61] K. Lee, E. D. Murray, L. Kong, B. I. Lundqvist, and D. C. Langreth, "Higher-accuracy van der waals density functional," *Phys. Rev. B*, vol. 82, p. 081101, Aug 2010.
- [62] G. Che-Galicia, F. López-Isunza, E. Corona-Jiménez, and C. O. Castillo-Araiza, "The role of kinetics and heat transfer on the performance of an industrial wall-cooled packed-bed reactor: Oxidative dehydrogenation of ethane," *AIChE Journal*, vol. 66, no. 4, 2020.

- [63] M. Maestri, “Escaping the trap of complication and complexity in multiscale micro-kinetic modelling of heterogeneous catalytic processes,” *Chemical Communications*, vol. 53, no. 74, pp. 10244–10254, 2017.
- [64] D. G. Vlachos, “A Review of Multiscale Analysis: Examples from Systems Biology, Materials Engineering, and Other Fluid-Surface Interacting Systems,” *Advances in Chemical Engineering*, vol. 30, no. 05, pp. 1–61, 2005.
- [65] D. Y. Murzin and T. Salmi, “Complex Reactions,” in *Catalytic Kinetics*, pp. 153–219, Elsevier, 2016.
- [66] M. A. Vannice, *Kinetics of catalytic reactions*. 2005.
- [67] Z. Skoufa, E. Heracleous, and A. A. Lemonidou, “On ethane ODH mechanism and nature of active sites over NiO-based catalysts via isotopic labeling and methanol sorption studies,” *Journal of Catalysis*, vol. 322, pp. 118–129, 2015.
- [68] G. L. Dai, Z. H. Li, J. Lu, W. N. Wang, and K. N. Fan, “Deep oxidations in the oxidative dehydrogenation reaction of propane over V₂O₅(001): Periodic density functional theory study,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 1, pp. 807–817, 2012.
- [69] A. V. Zeigarnik and E. Shustorovich, “The UBI-QEP method: Mechanistic and kinetic studies of heterogeneous catalytic reactions,” *Russian Journal of Physical Chemistry B*, vol. 1, no. 4, pp. 330–356, 2007.
- [70] D. Murzin and T. Salmi, “Catalysis,” in *Catalytic Kinetics*, pp. 27–72, Elsevier, 2016.
- [71] S. Nakamura, “Hyperbolic Differential Equations,” in *Applied Numerical Methods with Software*, ch. 13, pp. 690–690, México: Pearson, 1st ed., 1991.
- [72] P. N. Brown, G. D. Byrne, and A. C. Hindmarsh, “VODE: A Variable-Coefficient ODE Solver,” *SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing*, vol. 10, pp. 1038–1051, sep 1989.
- [73] G. Centi, F. Cavani, and F. Trifirò, “New Aspects of the Mechanisms of Selective Oxidation and Structure/Activity Relationships,” pp. 363–495, 2001.
- [74] E. Moreno-Barrueta, C. Alvarado-Camacho, J. F. Durán-Pérez, A.-A. Morales-Pérez, and C. O. Castillo, “On the dynamics of the catalytic surface of a bimetallic mixed-oxide formulation during the oxidative dehydrogenation of ethane,” *Catalysis Today*, jul 2021.
- [75] H. Zhu, H. Dong, P. Laveille, Y. Saih, V. Caps, and J. M. Basset, “Metal oxides modified NiO catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene,” *Catalysis Today*, vol. 228, pp. 58–64, 2014.
- [76] G. Busca, “The Surface Acidity and Basicity of Solid Oxides and Zeolites,” pp. 247–318, aug 2005.
- [77] W. M. Haynes, D. R. Lide, and T. J. Bruno, *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 97 ed., 2017.

-
- [78] D. R. Burgess Jr, "Thermodynamic data," in *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69* (P. Linstrom and W. Mallard, eds.), Gaithersburg MD: National Institute of Standards and Technology, 2021.
- [79] C. A. Carrero, R. Schloegl, I. E. Wachs, and R. Schomaecker, "Critical literature review of the kinetics for the oxidative dehydrogenation of propane over well-defined supported vanadium oxide catalysts," *ACS Catalysis*, vol. 4, no. 10, pp. 3357–3380, 2014.
- [80] G. L. Dai, Z. P. Liu, W. N. Wang, J. Lu, and K. N. Fan, "Oxidative dehydrogenation of ethane over V₂O₅ (001): A periodic density functional theory study," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 10, pp. 3719–3725, 2008.
- [81] D. Melzer, P. Xu, D. Hartmann, Y. Zhu, N. D. Browning, M. Sanchez-Sanchez, and J. A. Lercher, "Atomic-Scale Determination of Active Facets on the MoVTaNb Oxide M1 Phase and Their Intrinsic Catalytic Activity for Ethane Oxidative Dehydrogenation," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 55, no. 31, pp. 8873–8877, 2016.
- [82] S. Bhandari, S. Rangarajan, C. T. Maravelias, J. A. Dumesic, and M. Mavrikakis, "Reaction Mechanism of Vapor-Phase Formic Acid Decomposition over Platinum Catalysts: DFT, Reaction Kinetics Experiments, and Microkinetic Modeling," *ACS Catalysis*, vol. 10, no. 7, pp. 4112–4126, 2020.
- [83] A. J. Cohen, P. Mori-s, and W. Yang, "Challenges for Density Functional Theory," pp. 289–320, 2012.
- [84] P. W. Atkins and J. De Paula, *Atkins' Physical chemistry*. Oxford SE - xxx, 1064 pages : color illustrations ; 28 cm: Oxford University Press Oxford, 8th ed ed., 2006.
- [85] P. T. Boggs, J. R. Donaldson, R. H. Byrd, and R. B. Schnabel, "Algorithm 676: ODRPACK: software for weighted orthogonal distance regression," *ACM Transactions on Mathematical Software*, vol. 15, pp. 348–364, dec 1989.
- [86] V. K. Shen, D. W. Siderius, W. P. Krekelberg, and H. W. Hatch, *NIST Standard Reference Simulation Website, NIST Standard Reference Database Number 173*. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 1 ed., 2017.
- [87] K. J. Laidler, "Reactions on Surfaces in Chemical Kinetics," ch. 7, Dorling Kindersley, India: Pearson, 13 ed., 1987.

Apéndice A

Datos experimentales

Esta sección describe la síntesis, caracterización y evaluación bajo régimen de control cinético de los catalizadores usados en este trabajo: $\text{SnO}_2\text{-NiO}$ y MoVTaNbO [10, 8]. Así mismo, se presentan los detalles sobre los sistemas experimentales y las características de los datos obtenidos en estos sistemas para el catalizador de MoVTaNbO [10] y el catalizador de $\text{SnO}_2\text{-NiO}$ [8].

A.1. Catalizadores

El catalizador de $\text{SnO}_2\text{-NiO}$ se sintetizó a través del método de evaporación usando $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y SnC_2O_4 como sales precursoras de las fases de NiO y SnO_2 , respectivamente, para obtener una relación de $\text{Ni/Sn}=20$. Las sales fueron disueltas en etanol y se usó ácido oxálico como aditivo siguiendo una relación molar de Ni/aditivo de 0.65, esto es, 500 mL de etanol por 5 g de ácido oxálico (99.5 % de pureza). El solvente fue evaporado a 60°C y el polvo fue secado a 120°C durante la noche, para posteriormente ser calcinado a 500°C por dos horas [8, 74, 9]. Este catalizador resultante se caracterizó en otros trabajos del grupo de investigación [8, 74], en donde el análisis por SEM-EDX reveló la distribución homogénea de Ni, Sn y O en la superficie y una relación de $\text{Ni}/(\text{Ni} + \text{Sn})$ de *ca.* 0.941, mientras que por XPS se obtuvo una relación de *ca.* 0.934. La similitud de estas dos relaciones con la esperada de 0.95 confirma la fiabilidad del método de síntesis [8]. Las características morfológicas obtenidas por análisis BET sugieren la formación de estructuras en forma de placa con una área superficial de *ca.* $78.6 \text{ m}^2/\text{g}$, volumen de poro promedio de $0.134 \text{ cm}^3/\text{g}$ y diámetro promedio de poro de 31.7 nm [8]. El espectro de DRX reveló que el tamaño de cristalito

promedio fue de *ca.* 8.96 nm y una constante de *lattice* de *ca.* 4.19 Å, compuesto principalmente por la fase cúbica de NiO y trazas de SnO₂ [8, 74]. Los espectros de XPS mostraron la presencia de especies de níquel de Ni⁰, Ni²⁺, Ni³⁺, y para estaño de Sn²⁺, mientras que las energías de enlace sugieren que el oxígeno se encuentra enlazado con mayor facilidad en los átomos de Sn que en los de Ni. Los experimentos de TPIE-O₂ mostraron que, en el rango de temperatura de 350 a 480 °C, el oxígeno en la superficie es predominantemente de carácter nucleofílico, mientras que a temperaturas superiores se observa el incremento de ¹⁶O¹⁸O, resultado del intercambio del oxígeno superficial con el oxígeno en la fase fluida, a lo cual se le atribuye el comportamiento electrofílico [24]. Por otro lado, la modificación de las propiedades ácidas a acidez débil se ha observado en los resultados de experimentos de TPD-NH₃ y se le ha atribuido a la presencia de la fase formada por SnO₂. Así mismo, los experimentos de TPR-H₂ mostraron dos picos, con máximos en 325 y 430 °C, en donde el primero se ha atribuido a la reducción del seno del NiO y el segundo a la reducción de la partícula del SnO₂, lo que sugiere que estas partículas son menos reducibles que el NiO [8, 9].

Por otro lado, el catalizador de MoVTeNbO estudiado en este trabajo fue sintetizado para tener una relación atómica nominal de 1:0.24:0.24:0.18 (Mo:V:Te:Nb) [10, 33, 11]. El método de síntesis consistió en la mezcla de dos soluciones acuosas a 80 °C. La primera de estas soluciones fue usada para disolver heptamolibdato de amonio tetrahidratado ((NH₄)₄Mo₇O₂₄·4H₂O) con 99 % de pureza, ácido telúrico (H₆O₆Te) con 98 % de pureza y metavanadato de amonio (NH₄VO₃) con 99.5 % de pureza. En la segunda solución se disolvió ácido oxálico con 98 % de pureza y oxalato de amonio con 99 % de pureza. Ambas soluciones fueron mezcladas bajo agitación constante y fueron enfriadas a temperatura ambiente. El pH de la mezcla se ajustó a 2.5 con una solución de ácido nítrico 1M y, posteriormente, se secó en un rotavapor a 50°C y 25 kPa. El polvo resultante se secó a 100 °C y se calcinó a 600 °C bajo flujo de nitrógeno por dos horas [10, 12]. La caracterización de los catalizadores de Mo-V principalmente mostraron la existencia de dos fases activas en el catalizador, M1 y M2, en donde se identificó que la fase activa a las oxidaciones selectivas y deshidrogenaciones asistidas con oxígeno son llevadas a cabo en la fase M1 [25]. En particular para el catalizador usado en estudiado en este trabajo, el patrón DRX mostró que la fase M1 era predominante. Mientras que la morfología fue descrita como placas y varas de *ca.* 1 μm de diámetro y composición homogénea. A través de espectroscopia Raman en formulaciones sin promover con Nb se observó la presencia de especies de oxígeno terminales, Mo=O y V=O, y la presencia de oxígenos puente en todos los metales, Me-O-Me. La comparación con la formulación con Nb permitió identificar la presencia de NbO₆ octaédrico, así como la existencia de oxígenos terminales en todos los átomos metálicos que componen la superficie, Me=O. De acuerdo

con los resultados del análisis con XPS, con la adición de Nb se incrementó la presencia de especies V^{4+} . Por otro lado, las propiedades ácidas fueron estudiadas con TPD-metanol y TPD- NH_3 , ambas técnicas confirmaron la disminución del carácter ácido en comparación del catalizador sin Nb. Por otro lado, los experimentos de TPIE- O_2 mostraron que en este catalizador el intercambio de oxígeno en la fase gas con el oxígeno superficial sucede a partir de los 399 °C, sin embargo, la señal asociada a la formación de $^{16}O^{18}O$ es siempre tres órdenes de magnitud menor que la de $^{16}O_2$, lo que indica que habría formación de oxígeno electrofílico, pero en todo el rango de temperatura hay predominio de oxígeno nucleofílico [33].

A.2. Datos experimentales

Los datos experimentales fueron obtenidos usando una unidad de reactor de flujo de Micromeritics Microactivity Effi operado de forma isotérmica y presión atmosférica, en donde fue empacado el catalizador de SnO_2 -NiO. Los reactivos fueron alimentados por medio de controladores de flujo de masa y la salida del reactor fue analizada usando cromatografía de gases con detector de conductividad térmica (TCD) y de ionización de flama (FID) y una columna HP-Plot Q. Los datos para el catalizador de SnO_2 -NiO se agrupan en dos bases de datos, ambas fueron obtenidas dentro del rango de temperatura de 330 a 480 °C y relaciones de $W/F_{C_2H_6,0}$ de 4.9 a 53 kg/ s/ mol. La primera considera datos obtenidos bajo conversiones de O_2 menores a la unidad, lo cual permite tener certidumbre de la masa de catalizador usada durante la reacción, por lo tanto, considerada en el análisis de regresión. Mientras que la segunda base de datos fue obtenida con conversión completa de O_2 y, en particular es usada para analizar el comportamiento cinético de forma cualitativa [74, 79].

Por otro lado, los datos cinéticos utilizados para el análisis cinético en el catalizador de MoVTenbO fueron obtenidos en un reactor tubular de cuarzo en el rango de temperatura de 400 a 480 °C y de 55 a 258 kg/ s/ mol de $W/F_{C_2H_6,0}$. Por otro lado el primer conjunto de experimentos consideró etano en la alimentación, mientras que un segundo conjunto de experimentos consideraron etileno y, dado que todos los experimentos se llevaron con conversiones incompletas de O_2 , todos los datos fueron usados en el análisis de regresión [10]. Es importante mencionar que, para todos los datos usados en el análisis de regresión, el régimen de control cinético fue confirmado a través de los criterios correspondientes [39], como se presenta en el Apéndice B.

Apéndice B

Criterios de cinética intrínseca

En esta sección se muestran los resultados de las pruebas de evaluación de control cinético para las bases de datos de los catalizadores de $\text{SnO}_2\text{-NiO}$ y MoVTeNbO usadas para análisis de regresión para el refinado de parámetros.

Los resultados completos para la evaluación del control cinético para la base de datos de $\text{SnO}_2\text{-NiO}$ se muestra en la figura B.1. En esta figura se presentan los valores obtenidos al aplicar los criterios presentados en la tabla B.1, las barras naranjas son los valores del lado derecho de la desigualdad, la barras azules son los valores del lado izquierdo de la desigualdad y la barra de error del rango de la totalidad de la base de datos. Así, en todos los casos se observa el cumplimiento de los criterios de control cinético para la base de datos de $\text{SnO}_2\text{-NiO}$.

Considerando la base de datos de MoVTeNbO , la aplicación de los criterios de control cinético se presenta en la Figura B.2. Los resultados son similares a los obtenidos para la base de datos de $\text{SnO}_2\text{-NiO}$ y por lo tanto, en todos los casos se cumplen los criterios de control cinético, lo cual asegura que los parámetros refinados son intrínsecos de la cinética de reacción.

Tabla B.1 Criterios de cinética intrínseca y sus valores extremos para la base de datos de SnO₂-NiO en el rango de condiciones de operación de 603.15 a 753.15 K y relaciones W/F_{0,C₂H₆} de 4.86 a 53.13 kg s mol⁻¹ de C₂H₆ y 1 atm.

	Criterio	A<B	A	B
1a	Régimen de flujo pistón	$8 < \frac{d_t}{d_p}$	8.0	1800.0
1b	Régimen de flujo pistón	$\frac{8}{B_0} \ln \left(\frac{1}{1-X_i} \right) < \frac{L}{d_p}$	206.17	1173.69
2	Caída de presión	$f_m \frac{\rho u^2}{d_p} < \frac{P_{tot}}{L}$	22.9×10^4	3.08×10^6
3	Limitación a la transferencia de masa externa	$\frac{r_{obs}}{k_g a_v C_i} < \frac{1}{20n}$	1.39×10^{-5}	0.05
4	Limitación a la transferencia de masa interna	$\frac{r_{obs}}{D_{i,eff} C_i} \left(\frac{d_p}{6} \right)^2 < \frac{1}{12n}$	1.43×10^{-5}	0.08
5	Limitación a la transferencia de calor externa	$\frac{r_{obs} -\Delta H_r d_p}{6h} < \frac{0.05 R_{gi} T_f}{Ea}$	2.66×10^{-2}	1.07
6	Limitación a la transferencia de calor interna	$\frac{r_{obs} -\Delta H_r d_p^2}{60 \lambda_p} < \frac{0.05 R_{gi} T_f}{Ea}$	1.18×10^{-7}	1.07
7	Limitación a la transferencia de calor radial	$\frac{r_{obs} -\Delta H_r (1-\varepsilon_b)(1-b) d_t^2}{60 \lambda_p} < \frac{0.05 R_{gi} T_f}{Ea}$	3.81×10^{-2}	1.07

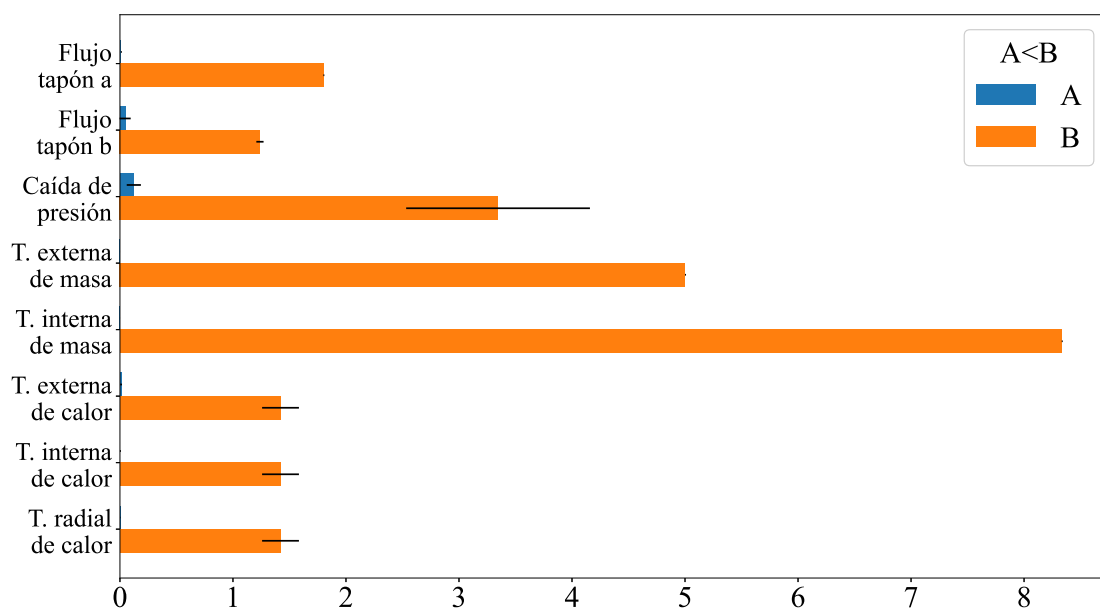


Figura B.1 Evaluación de control cinético para la base de datos de $\text{SnO}_2\text{-NiO}$ en el rango de condiciones de operación de 603.15 a 753.15 K y relaciones $W/F_{0,\text{C}_2\text{H}_6}$ de 4.86 a 53.13 kg s mol^{-1} de C_2H_6 .

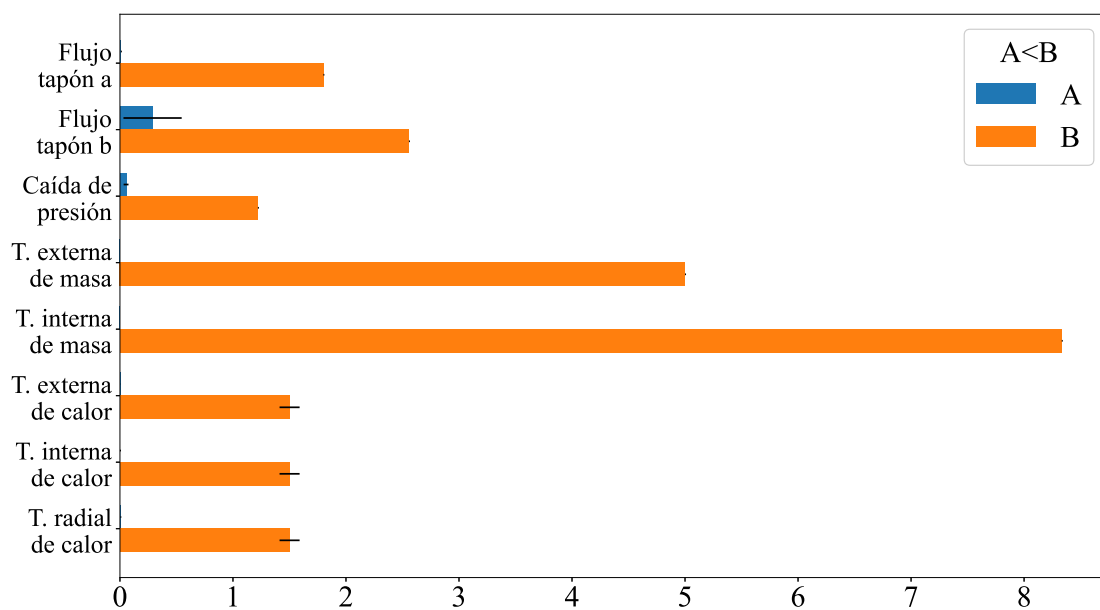


Figura B.2 Evaluación de control cinético para la base de datos de MoVTaNbO en el rango de condiciones de operación de 673.15 a 753.15 K y relaciones $W/F_{0,\text{C}_2\text{H}_6}$ de 55 a 258 kg s mol^{-1} de C_2H_6 .

Apéndice C

Formulaciones y modelos ocupados para la escala microscópica

En esta sección se proveen las formulaciones detalladas usadas para el cómputo de las primeras aproximaciones de los parámetros de los modelos cinéticos. En particular la primera aproximación presentada en este trabajo adopta el uso del modelo UBI-QEP usando en esquema de coadsorción para calcular el valor aproximado de las energías de activación, $\overrightarrow{E}a_j^*$ y $\overleftarrow{E}a_j^*$ y el valor aproximado de las entalpías de reacción de cada paso elemental, ΔH_j^* . Mientras que, se ocupan dos aproximaciones para el cálculo de los factores pre-exponenciales, $\overrightarrow{A}_j^*$ y $\overleftarrow{A}_j^*$, la primera aproximación se basa en el uso de formulaciones semi-empíricas y la segunda ocupa datos obtenidos a través de cálculos *ab-initio*.

C.1. Modelo UBI-QEP para esquema de co-adsorción

El modelo UBI-QEP para el esquema de co-adsorción es resumido en las ecuaciones C.1 a C.3.

$$Q_{AB,D} = n_1 Q'_{AB,D} + n_2 Q_{AB} \quad (C.1)$$

$$Q'_{AB,D} = Q_{AB} h \left[1 - \left(1 + \frac{4h^{-2}}{r} \right) \right] \quad (C.2)$$

$$r = \frac{Q_D}{Q_{AB}} \quad (C.3)$$

donde $Q_{AB,D}$ es el calor de adsorción y considera las interacciones vecinas, $Q'_{AB,D}$ es el calor de adsorción para una coordinación D-X-AB, donde X indica un sitio metálico, n_1 , n_2 y h , son constantes que dependen del número de coordinaciones y la simetría de superficie [55, 56]. En este trabajo se asume que el coadsorbato AB es coordinado sobre la cima de un sitio, tal que $n_1 = 1$, $n_2 = 0$ y $h = 4/7$, así la ecuación C.1 se reduce a C.4

$$Q_{AB,D} = Q'_{AB,D} \quad (C.4)$$

Así mismo, debido a la naturaleza del sistema estudiado, se considera que las especies de oxígeno son pre-adsorbidas, por lo que D en las ecuaciones C.1 a C.4 se refiere a las especies de oxígeno en la superficie, O.X y O₂.X. Las demás especies fueron tratadas como AB en las mismas ecuaciones. El cálculo de Q_{AB} fue tomado como el calor de adsorción, el cual es calculado con la formulación base del modelo UBI-QEP, es decir, sin considerar co-adsorción y siguiendo las reglas para la formulación para enlazamientos débiles, fuertes, homonucleares o formulaciones poliatómicas [55, 69]. Los valores obtenidos por el modelo UBI-QEP considerando al catalizador como la fase Ni(111) se muestran en la Tabla C.1. En esta tabla se describe el tipo de formulación ocupada y los valores resultantes de Q_{AB} , Q_D y $Q_{AB,D}$.

Los valores aproximados de las energías de activación y las entalpías de reacción y adsorción se presentan en la C.2. Es necesario mencionar que para evitar problemas de indeterminación durante el análisis de regresión los valores de energías de activación que resultan como 0 fueron fijados a un valor bajo que mantenga la noción de un paso sin barrera energética, *e.g.*, 0.1, como se sugiere en la literatura [85].

Las predicciones obtenidas con los valores de energías de activación y entalpías de reacción aproximados por el modelo UBI-QEP son presentados en la figura C.1. Esta figura muestra que los valores aproximados de los parámetros energéticos son capaces de predecir la tendencia de formación de etileno y agua, así como los de consumo de O₂ y etano, mientras que las predicciones de CO₂ no siguen la tendencia experimental.

De forma similar a los resultados principales. En la figura C.2 se presentan el perfil de energías de activación aproximado con el modelo UBI-QEP, donde se hace evidente que el

Tabla C.1 Calores de adsorción y formulación del modelo UBI-QEP usada para su cálculo

i_s	formulación	A	B	D	Q_{AB} [kJ/mol]	Q_D [kJ/mol]	$Q_{AB,D}$ [kJ/mol]
O ₂ .X	Débil			O ₂		105.89	
O.X	Fuerte			O		481.16	
C ₂ H ₆ ,O.X	Homonuclear	CH ₃	CH ₃	O	26.44	481.16	3.18
C ₂ H ₅ ,O.X	Poliatómica	C	C	O	78.48	481.16	21.05
C ₂ H ₄ ,O ₂ .X	Homonuclear	CH ₂	CH ₂	O ₂	26.48	105.89	9.00
H ₂ CO.X	Poliatómica	O	CH ₂		122.95		
H ₂ CO,O.X	Poliatómica	H	C	O	142.35	481.16	76.44
H ₂ CO,O ₂ .X	Poliatómica	C	O	O ₂	122.95	105.89	64.99
HCO,O.X	Poliatómica	C	O	O	145.95	481.16	54.32
CO ₂ ,O.X	Débil	C	O ₂	O	152.08	481.16	57.61
H ₂ O.X	Débil	OH	H		68.56		
H ₂ O,O.X	Débil	OH	H	O	68.56	481.16	16.88
OH.X	Fuerte	O	H		254.59		
OH,O.X	Fuerte	O	H	O	254.59	481.16	115.68

Tabla C.2 Tipo de paso elemental y sus parámetros energéticos calculados usando en modelo UBI-QEP.

j	Tipo	$\Delta H_j^*[\text{kJ/mol}]$	$\overrightarrow{E} a_j^*[\text{kJ/mol}]$	$\overleftarrow{E} a_j^*[\text{kJ/mol}]$
1	Adsorción	-105.89	0	105.89
2	Disociación	-358.03	0	358.03
3	Co-adsorción	-3.18	0	3.18
4	Dismutación	201.30	201.30	0
5	Dismutación	-30.52	0	30.52
6	Co-adsorción	-9.0	0	9.0
7	Dismutación	53.54	53.54	0
8	Desorción	122.95	122.95	0
9	Desorción	76.44	76.44	0
10	Co-adsorción	-64.99	0	64.99
11	Dismutación	492.32	492.32	0
12	Co-adsorción	-54.32	0	54.32
13	Dismutación	-22.86	12.97	35.83
14	Dismutación	-466.60	0	466.6
15	Co-desorción	57.61	57.61	0
16	Dismutación	-428.84	0	428.84
17	Dismutación	-40.53	43.38	83.91
18	Desorción	68.56	68.56	0
19	Co-desorción	16.88	16.88	0

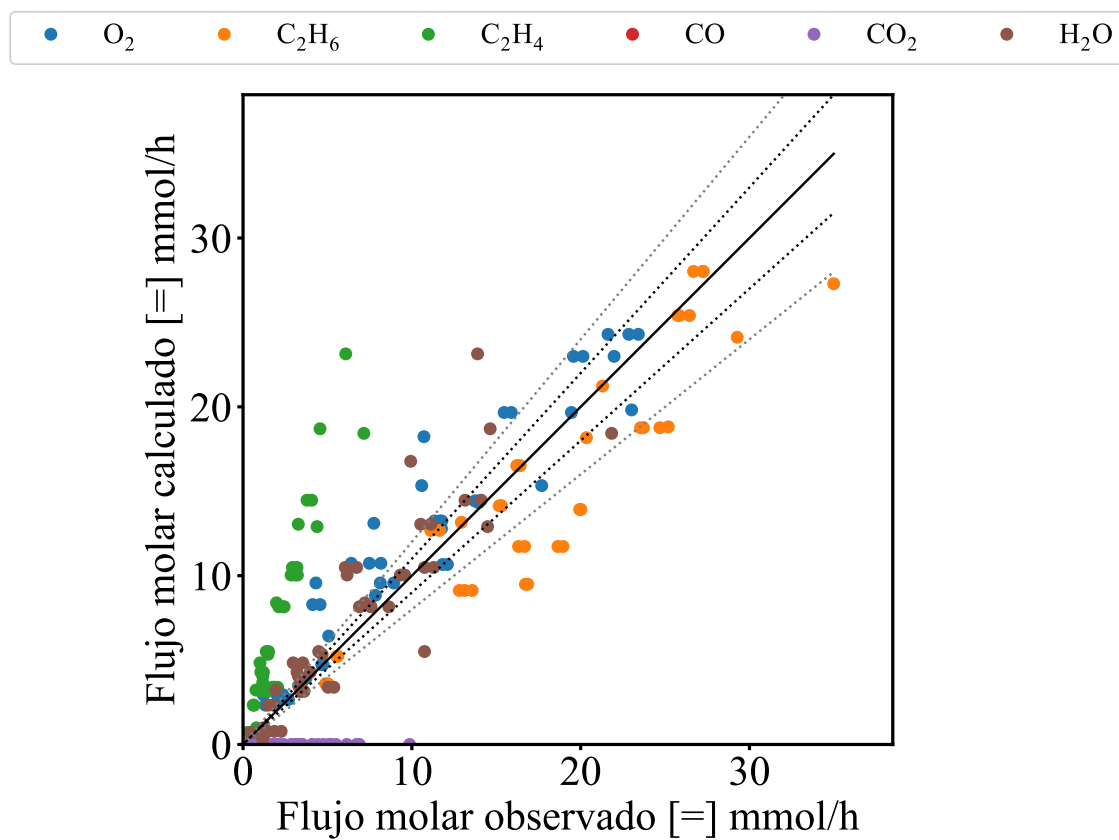


Figura C.1 Diagrama de Paridad del modelo con valores iniciales de los parámetros energéticos obtenidos usando el modelo UBI-QEP para un catalizador base níquel.

modelo UBI-QEP predice energías de activación prohibitivas para los pasos de oxidación total.

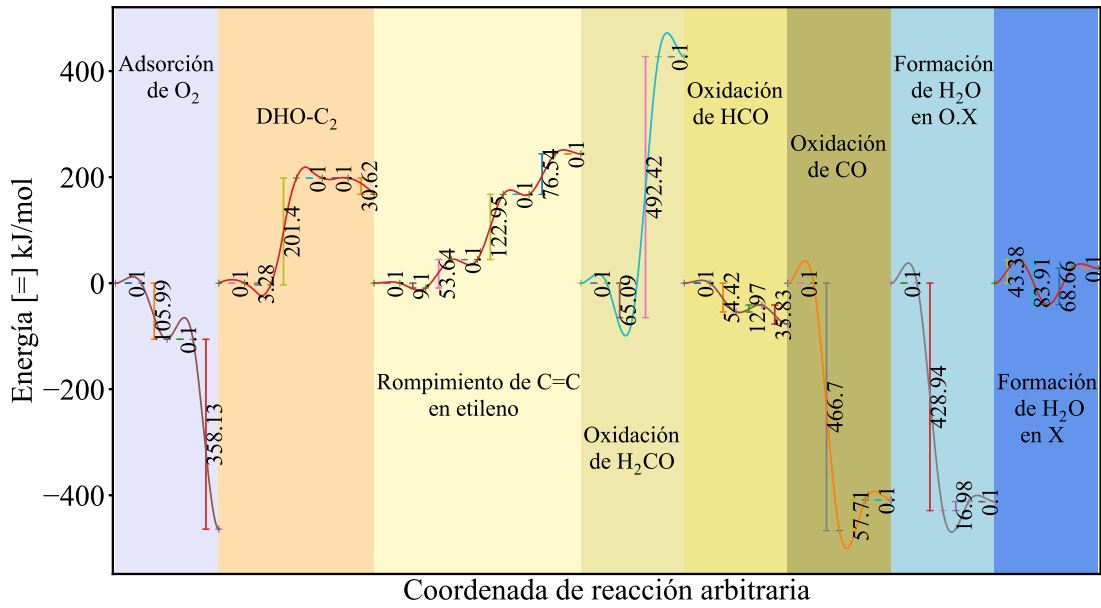


Figura C.2 Aproximación de las energías de activación usando el modelo UBI-QEP para un catalizador base níquel.

C.2. Formulación para la primera aproximación: UBI-QEP-TST

Las funciones de partición de los adsorbatos y especies en fase gas fueron definidas considerando las contribuciones rotacionales y traslacionales, ya que las contribuciones vibracionales y electrónicas son cercanas a la unidad [6, 37, 66]. Como resultado de lo anterior la función de partición de las i_g -especies en fase gas se calculó usando la ecuación C.5

$$Q_{ig}''' \approx q_{ig,r}''' q_{ig,r} \quad (C.5)$$

La ecuación C.5 está dada por unidad de volumen y donde las contribuciones traslacionales y rotacionales se calculan a través de las ecuaciones C.6 a C.8 [6, 37, 66, 42].

$$q_{ig,t}''' = \frac{(2\pi m_{ig} k_B T)^{3/2}}{h^3} \quad (C.6)$$

$$q_{ig,r} = \frac{8\pi^2 I_{ig} k_B T}{\sigma_{ig,r} h^2} \text{ (molécula líneal)} \quad (C.7)$$

$$q_{ig,r} = \frac{8\pi^2 \sqrt{8\pi^3 I_{ig,1} I_{ig,2} I_{ig,3}} (k_B T)^{3/2}}{\sigma_{ig,r} h^3} \text{ (molécula no líneal)} \quad (C.8)$$

El cálculo de las funciones de partición de los i_s -adsorbato, consideró la movilidad del adsorbato, la cual fue determinada a través del criterio mostrado en la expresión C.9 [58], en donde $E_{is,diff}$ es la energía de difusión de un adsorbato, la cual puede ser aproximada a través de la correlación de la ecuación C.10, donde ΔH_{is} es el cambio de entalpía de los pasos elementales de adsorción [57].

$$E_{is,diff} < 0.025 \text{ eV} \quad (C.9)$$

$$E_{is,diff} \approx -0.12 \Delta H_{is} - 0.02 \quad (C.10)$$

Con lo anterior, y para el caso de adsorbato inmóvil, esto es que no se satisface el criterio de la C.9, la frecuencia de los modos vibracionales resultantes de la pérdida de traslación en las cooredanda z, x y y se calculan usando las ecuaciones C.11 a C.13, donde m es la masa de la molécula enlazada a la superficie y l_x y l_y son los parámetros de lattice, que pueden ser obtenidos experimentalmente por XRD. Mientras que, por las pérdidas de modos rotacionales se calculan usando C.14 a C.16, donde I_A , I_B e I_C son los momentos de inercia de la contraparte fase gas [58], y pueden ser obtenidos de bases de datos, *e.g.*, NIST [86].

$$v_{t_z \rightarrow v} \approx \begin{cases} -470 \frac{\Delta h_{ads}}{m} - 139 (cm^{-1}) & \text{si X-H} \\ -850 \frac{\Delta h_{ads}}{m} + 223 (cm^{-1}) & \text{si X-C} \\ -1826 \frac{\Delta h_{ads}}{m} + 21 (cm^{-1}) & \text{si X-O} \end{cases} \quad (C.11)$$

$$v_{t_x \rightarrow v} = \frac{1}{l_x} \sqrt{\frac{E_{diff}}{2m}} \quad (C.12)$$

$$v_{t_y \rightarrow v} = \frac{1}{l_y} \sqrt{\frac{E_{diff}}{2m}} \quad (C.13)$$

$$v_{r_z \rightarrow v} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{E_{diff}}{2I_A}} \quad (C.14)$$

$$v_{r_x \rightarrow v} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{E_{diff}}{I_B}} \quad (C.15)$$

$$v_{r_y \rightarrow v} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{E_{diff}}{I_C}} \quad (C.16)$$

Con lo anterior la función de partición de los adsorbatos inmoviles se puede realizar combinando C.17 con la ecuación C.20. Por otro lado, cuando el criterio C.9 se satisface la función de partición de calcula con la combinación de la ecuación C.17 con un modo vibracional por la pérdida de traslación en z y las ecuaciones C.18, C.19 y C.21.

$$q_{v \leftarrow t, r} = \prod_{t, r} \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h v_{t, r}}{k_B T}\right)} \quad (C.17)$$

$$q_{2D, t} = \left(\frac{2\pi k_B T}{h^2}\right) l_x l_y \quad (C.18)$$

$$q_{r, libre} \approx \sqrt{\frac{8\pi^3 I_A k_B T}{\sigma^2 h^2}} \quad (C.19)$$

$$Q_{is} \approx q_{is, v \leftarrow t} q_{is, v \leftarrow r} \quad (C.20)$$

$$Q_{is} \approx q_{is,v \leftarrow t_z} q_{2D,t} q_{r,libre} \quad (C.21)$$

Por otro lado la función de partición de los estados de transición, $Q_j^\ddagger$ es aproximada como la multiplicación de las funciones de partición de los productos, lo cual es una buena aproximación cuando el paso elemental describe un paso de desorción o de formación de especies en fase gas [6]. En el caso contrario $Q_j^\ddagger$ es aproximada como el promedio aritmético de los productos y reactivos.

Tabla C.3 Conjunto de factores pre-exponenciales obtenidos después del análisis de regresión para los catalizadores de SnO₂-NiO y MoVTenbO.

j	SnO ₂ -NiO		MoVTenbO	
	$\overrightarrow{A}_j$ [Pa ⁻¹ s ⁻¹ o s ⁻¹]	$\overleftarrow{A}_j$ [Pa ⁻¹ s ⁻¹ o s ⁻¹]	$\overrightarrow{A}_j$ [Pa ⁻¹ s ⁻¹ o s ⁻¹]	$\overleftarrow{A}_j$ [Pa ⁻¹ s ⁻¹ o s ⁻¹]
1	7.40×10^{-1}	6.21×10^{12}	3.40×10^{-1}	6.21×10^{12}
2	1.01×10^{13}	6.21×10^{12}	8.19×10^{12}	6.21×10^{12}
3	5.36×10^0	6.21×10^{12}	8.85×10^0	6.21×10^{12}
4	6.15×10^{12}	4.01×10^8	1.37×10^{13}	5.59×10^8
5	6.21×10^{12}	1.00×10^{-2}	6.21×10^{12}	1.00×10^{-2}
6	3.79×10^0	6.21×10^{12}	8.36×10^0	6.21×10^{12}
7	1.04×10^{17}	3.11×10^{12}	2.24×10^{17}	3.11×10^{12}
8	6.21×10^{12}	1.97×10^2	6.21×10^{12}	2.07×10^2
9	6.21×10^{12}	4.63×10^1	6.21×10^{12}	9.54×10^1
10	2.90×10^1	6.21×10^{12}	5.57×10^1	6.21×10^{12}
11	6.21×10^{12}	0.00×10^0	6.21×10^{12}	3.00×10^{-2}
12	1.15×10^1	6.21×10^{12}	1.86×10^1	6.21×10^{12}
13	6.21×10^{12}	2.00×10^{-2}	6.21×10^{12}	2.00×10^{-2}
14	6.00×10^{-2}	6.21×10^{12}	3.20×10^2	6.21×10^{12}
15	6.21×10^{12}	2.00×10^{-2}	6.21×10^{12}	9.21×10^1
16	3.11×10^{12}	1.62×10^{21}	3.11×10^{12}	5.08×10^{21}
17	3.11×10^{12}	2.64×10^{16}	3.11×10^{12}	4.38×10^{16}
18	6.21×10^{12}	2.31×10^3	6.21×10^{12}	2.47×10^3
19	6.21×10^{12}	4.60×10^{-1}	6.21×10^{12}	1.62×10^0

C.3. Formulación para la segunda aproximación: *Ab initio*-TST

La segunda aproximación usada en este trabajo consiste en el uso de datos obtenidos a través de cálculos *ab initio* realizados por Rivera de la Cruz *et al.*, a través de cálculos *ab initio* [1]. Esencialmente, en este trabajo, se usan las propiedades microscópicas de los estados de transición y estados que describen reactivos, productos, intermediarios. De estos estados, eventualmente se obtienen propiedades termodinámicas microscópicas, *i.e.*, momentos de inercia, modos vibracionales, número de simetría, energía de punto cero (ZPE, por sus siglas en inglés) y energía electrónica E_{elec} . Estas propiedades son usadas para calcular las propiedades termodinámicas de cada especie y con ello los parámetros cinéticos de cada paso elemental. Este cálculo se puede hacer siguiendo diferentes formulaciones, *e.g.*, en la primera aproximación se formuló la función de partición. En la segunda aproximación, se siguió una formulación que inicia con el cálculo de la energía interna, U_i , a través de tres contribuciones: la contribución traslacional $U_{t,i}$ mostrada en la ecuación C.22, la contribución rotacional $U_{r,i}$ mostrada en la ecuación C.23 y la contribución vibracional $U_{v,i}$ mostrada en la ecuación C.24, con lo cual se escribe la ecuación C.25.

$$U_{t,i} = 1.5RT \quad (C.22)$$

$$U_{r,i} = 1.5RT \quad (C.23)$$

$$U_{v,i} = R \sum \frac{hcv_k}{k_B N_A \left(\exp \frac{hcv_k}{k_B N_A T} - 1 \right)} \quad (C.24)$$

$$U_i = U_{t,i} + U_{r,i} + U_{v,i} \quad (C.25)$$

A partir del cálculo de U_i , de la ZPE y de la E_{elec} se puede calcular la entalpía de un estado, o especie química, H_i siguiendo la ecuación C.26

$$H_i = ZPE + E_{elec} + U_i + RT \quad (C.26)$$

En donde, la energía vibracional debida al movimiento residual de una molécula en el cero absoluto de temperatura se calcula con la ecuación C.27.

$$ZPE = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} hv_k \quad (C.27)$$

Por otro lado, la entropía de cada estado, o especie química, S_i se calcula usando la ecuación C.28, a través de su contribución traslacional $S_{t,i}$, rotacional $S_{r,i}$ y vibracional $S_{v,i}$, las cuales se definen a partir de las ecuaciones C.29 a C.31, respectivamente.

$$S_i = S_{t,i} + S_{r,i} + S_{v,i} \quad (C.28)$$

$$S_{t,i} = R \left(\ln \frac{V}{N_A} \left(\frac{2\pi m_i k_B T}{h^2} \right)^{3/2} + \frac{5}{2} \right) \quad (C.29)$$

$$S_{r,i} = R \left(\ln \frac{\sqrt{\pi I_A I_B I_C}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} + \frac{3}{2} \right) \quad (C.30)$$

$$S_{v,i} = R \left(\sum \frac{hcv_k}{k_B N_A T \exp\left(\frac{hcv_k}{k_B N_A T} - 1\right)} - \ln \left(1 - \exp\left(\frac{-hcv_k}{k_B N_A T}\right) \right) \right) \quad (C.31)$$

Así, el cálculo del cambio de entropía de reacción, particularmente para cada paso elemental de reacción, se realiza a través de los valores calculados de cada entalpía y entropía de cada estado de transición, reactivo, intermediario o producto utilizando las ecuaciones C.32 y C.33.

$$\Delta H_j = H_{final} - H_{inicial} \quad (C.32)$$

$$\Delta S_j = S_{final} - S_{inicial} \quad (C.33)$$

En las ecuaciones C.32 y C.33, los valores de $H_{inicial}$ y $S_{inicial}$ son los valores del estado de reactivos, para obtener los parámetros para la reacción hacia adelante, y son los valores de los estados de productos cuando se calculan los parámetros para los parámetros del paso elemental hacia atrás, de tal forma que H_{final} y S_{final} son los valores para el estado de transición del paso elemental. Esta formulación tiene su contraparte con la ecuación de Arrhenius (ecuación 5.2), como se puede identificar en la ecuación C.34.

$$\vec{k}_j = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta \vec{S}_j^\ddagger}{R}\right) \exp(1) \exp\left(-\frac{\Delta \vec{H}_j^\ddagger}{RT}\right) \quad (\text{C.34})$$

Esta formulación tiene particularidades para tratar con pasos de adsorción-desorción, se considera que el proceso se lleva a cabo sin barrera energética, *i.e.*, $\vec{E}a_j \approx 0$, por lo que se puede considerar que $\Delta \vec{H}_j^\ddagger \approx 0$ y $\Delta \vec{S}_j^\ddagger \approx 0$ [37, 86, 87].

Los valores iniciales obtenidos con la formulación presentada en este apéndice se encuentran en la Tabla C.4. En esta tabla se indican los parámetros que serán refinados mediante análisis de regresión, así como aquellos que permanecerán fijos. Como se puede observar, las energías de activación fijadas tienden a ser bajas y, por lo tanto, se consideran procesos sin barrera energética. Por otro lado, los factores pre-exponenciales hacia atrás se mantuvieron constantes para evitar la sobreparametrización del modelo y evitar la duplicidad en el efecto de la variación del parámetro sobre la predicción, *i.e.*, al incrementar el valor de $\vec{A}_j$, se provoca la disminución de $\vec{A}_j$ cuando ambos parámetros se varían.

El uso de los parámetros mostrados en la Tabla C.4, da como resultado el diagrama de paridad de la Figura C.3, en donde se observa que no existe una descripción significativa de los datos experimentales. Lo anterior justifica el uso de metodologías para la corrección de los parámetros, como las mostradas en la Sección 5.4.

Tabla C.4 Valores iniciales de los parámetros del modelo cinética de la segunda aproximación obtenidos por cálculos *ab initio* [1].

j	$\overrightarrow{E} a_j^*$	$\overleftarrow{E} a_j^*$	$\overrightarrow{A}_j^*$	$\overleftarrow{A}_j^*$
	[kJ/mol]	[kJ/mol]	[Pa ⁻¹ s ⁻¹ o s ⁻¹]	[Pa ⁻¹ s ⁻¹ o s ⁻¹]
1	0.01*	176.52 [†]	3.12 × 10 ⁵ [†]	9.78 × 10 ³⁰ [†]
2	0.01*	3.0 [†]	3.19 × 10 ⁵ [†]	1.40 × 10 ¹⁶ *
3	174.53 [†]	85.46	1.68 × 10 ¹² [†]	2.46 × 10 ¹³
4	99.82	38.18	2.90 × 10 ¹³	8.82 × 10 ¹¹
5	28.04 [†]	0.01*	4.67 × 10 ¹⁵ [†]	3.30 × 10 ⁵ *
6	139.0 [†]		5.37 × 10 ² [†]	
7	132.0 [†]		6.82 × 10 ² [†]	
8	0.01 *	40.99 [†]	5.91 × 10 ¹³ [†]	1.00 × 10 ¹³ *
9	3.64 *	35.57 [†]	2.82 × 10 ¹² [†]	6.13 × 10 ¹¹ *
10	0.01 *	120 [†]	3.60 × 10 ¹⁸ [†]	4.12 × 10 ⁵ *
†	Parámetro a refinar por análisis de regresión			
*	Parámetro fijo			

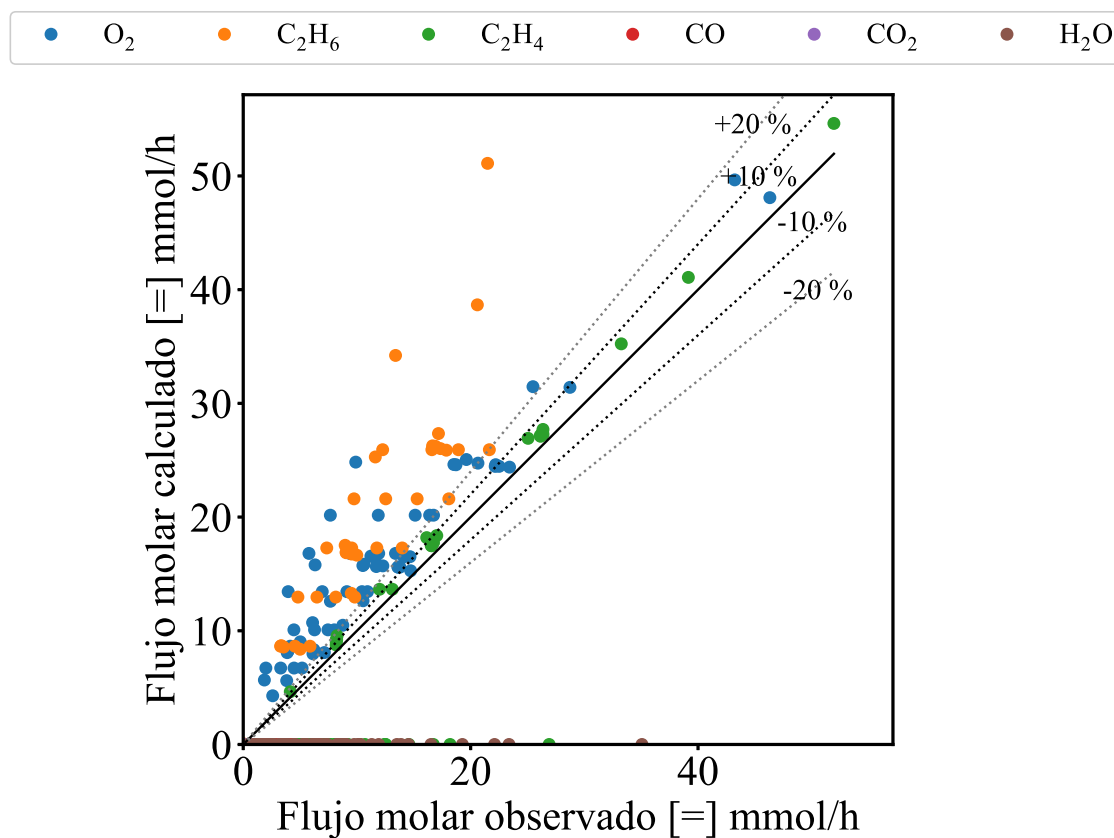


Figura C.3 Diagrama de Paridad del modelo con valores iniciales de los parámetros cinéticos de la Tabla C.4.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00099

Matrícula: 2192802736

Análisis Cinético de la
Deshidrogenación Oxidativa
de Etano: Mecanismo de
Reacción y Aproximaciones
Microscópicas.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 16:00 horas
del día 24 del mes de marzo del año 2025 en la Unidad
Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los
suscritos miembros del jurado:

DR. TOMAS VIVEROS GARCIA
DR. OSCAR OVALLE ENCINIA
DR. LEO ALVARADO PEREA
DR. VICTOR ALEJANDRO SUAREZ TORIELLO
DR. EDGAR RAMIREZ JIMENEZ
DR. JOSE ANTONIO COLIN LUNA

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de
Secretario el último, se reunieron a la presentación de la
Disertación Pública cuya denominación aparece al margen,
para la obtención del grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)

DE: JOSE FERNANDO DURAN PEREZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento
de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma
Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al
interesado el resultado de la evaluación y, en caso
aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISÓ

MTRA. ROSALIA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

Roman Linares Romero
DR. ROMAN LINARES ROMERO

PRESIDENTE

DR. TOMAS VIVEROS GARCIA

VOCAL

DR. OSCAR OVALLE ENCINIA

VOCAL

DR. LEO ALVARADO PEREA

VOCAL

DR. VICTOR ALEJANDRO SUAREZ TORIELLO

VOCAL

DR. EDGAR RAMIREZ JIMENEZ

SECRETARIO

DR. JOSE ANTONIO COLIN LUNA