

**Centro de Investigación Científica y de Educación  
Superior de Ensenada, Baja California**



---

**Maestría en Ciencias  
en Nanociencias**

---

**Deshidrogenación oxidativa suave de propano sobre  
catalizadores de Pt-Ir/Mg<sub>(x)</sub>-SBA-15**

Tesis  
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de  
Maestro en Ciencias

Presenta:

**Leonardo David Lara Moreno**

Ensenada, Baja California, México  
2020

Tesis defendida por  
**Leonardo David Lara Moreno**

y aprobada por el siguiente Comité

---

**Dr. Trino Armando Zepeda Partida**  
Codirector de tesis

---

**Dra. Perla Jazmín Sánchez López**  
Codirector de tesis

Miembros del comité

**Dr. Andrey Simakov**

**Dr. Santiago Camacho López**

**Dr. Sergio Fuentes Moyado**



---

**Dr. Sergio Fuentes Moyado**  
Coordinador del Posgrado en Nanociencias

---

**Dra. Rufina Hernández Martínez**  
Directora de Estudios de Posgrado

*Leonardo David Lara Moreno © 2020*

*Queda prohibida la reproducción parcial o total de esta obra sin el permiso formal y explícito del autor y director de la tesis.*

Resumen de la tesis que presenta **Leonardo David Lara Moreno** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Nanociencias.

### **Deshidrogenación oxidativa suave de propano sobre catalizadores de Pt-Ir/Mg<sub>(x)</sub>-SBA-15**

Resumen aprobado por:

---

**Dr. Trino Armando Zepeda Partida**  
Codirector de tesis

---

**Dra. Perla Jazmín Sánchez López**  
Codirector de tesis

En el presente trabajo se estudió el efecto de la incorporación de iridio sobre el desempeño catalítico de catalizadores de platino soportados en una SBA-15 modificada con magnesio, los cuales fueron evaluados en la reacción de la deshidrogenación oxidativa suave de propano, utilizando CO<sub>2</sub> como agente oxidante. El soporte elegido para la síntesis de los catalizadores fue un material mesoporoso de sílice, SBA-15, con un contenido de 2% en peso de magnesio. El magnesio fue incorporado simultáneamente con el silicio durante la síntesis de la SBA-15. El material obtenido se utilizó como soporte para la preparación de catalizadores a base de platino e iridio. La carga metálica nominal de Pt e Ir en los catalizadores fue de 1%, tanto en monometálicos como en bimetálicos. Los catalizadores bimetálicos se prepararon con diferente relación de carga metálica de Pt: Ir con la finalidad de determinar una posible sinergia entre estos metales. Finalmente, se estudió la influencia del soporte Mg-SBA-15, la relación metálica Pt:Ir y la sinergia de los componentes, sobre la deshidrogenación oxidativa suave de propano en presencia de CO<sub>2</sub>. El catalizador de iridio presentó la menor conversión de propano entre los materiales. Sin embargo, la incorporación de cantidades pequeñas de iridio al sistema catalítico de platino, resultó en una mejora importante del desempeño catalítico. Los resultados sugieren que la presencia de iridio favoreció la dispersión de la fase activa y que podría ocurrir un efecto sinérgico entre el platino e iridio. Esto fue más notorio para el catalizador con el menor contenido de iridio, el cual logró alcanzar el mayor grado de conversión de propano, en todo el intervalo de temperaturas. Los resultados de selectividad y rendimiento de la reacción mostraron que la presencia de iridio favoreció considerablemente la conversión de propano a propileno además de inhibir la formación de productos secundarios, los cuales se observaron en una proporción considerable sobre el catalizador a base de platino puro. La modificación del sistema catalítico con una baja proporción de iridio, resultó en la obtención de tasas de rendimiento de propeno elevadas, las cuales son bastante competitivas con lo reportado en la literatura.

**Palabras clave:** Catalizadores; Deshidrogenación de alcanos; Platino; Iridio; Dióxido de carbono.

Abstract of the thesis presented by **Leonardo David Lara Moreno** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Nanoscience.

### **Mild oxidative dehydrogenation of propane over Pt-Ir/Mg<sub>(x)</sub>-SBA-15 catalysts**

Abstract approved by:

---

**Dr. Trino Armando Zepeda Partida**  
Thesis codirector

---

**Dra. Perla Jazmín Sánchez López**  
Thesis codirector

In the present work, the effect of iridium incorporation on the catalytic performance of platinum catalysts supported in a magnesium modified SBA-15 was studied. These catalysts were evaluated in the reaction of Mild Oxidative Dehydrogenation of Propane, using CO<sub>2</sub> as oxidizing agent. The support chosen for the synthesis of catalysts was mesoporous silica, SBA-15, with 2%wt of magnesium. Magnesium was simultaneously incorporated with silica during the synthesis of SBA-15. That material was used as support for the preparation of platinum and iridium-based catalysts. The nominal metal loading of Pt and Ir in the catalysts was 1%wt in both monometallic and bimetallic cases. Bimetallic catalysts were prepared with different metal loading ratios of Pt:Ir, in order to carry out a study of synergy between these metals. Finally, the influence of the Mg-SBA-15 support, the Pt:Ir metal ratio and the synergy of the components on the Mild Oxidative Dehydrogenation of Propane in presence of CO<sub>2</sub> were studied. The iridium catalyst had the lowest propane conversion among the catalysts studied. However, the addition of small amounts of iridium to the platinum catalyst resulted in a significant improvement of catalytic performance. The results suggest that the presence of iridium favored a good dispersion of the active phase and that a synergistic effect could occur between platinum and iridium. This was more evident for the catalyst with the lowest iridium content, which achieved the highest conversion of propane, in the applied temperature range. Results of selectivity and yield of the reaction showed that the presence of iridium considerably favored the conversion of propane to propylene. Furthermore, under the iridium incorporation the formation of secondary products was inhibited, such as ethane and ethylene, which were observed in a considerable proportion on the platinum-based catalyst. Therefore, the modification of platinum catalytic systems with a low amount of iridium resulted in high propene yield rates which are competitive with results reported for this reaction.

**Keywords: Catalysts; Alkane dehydrogenation; Platinum; Iridium; Carbon dioxide.**

## Dedicatoria

**A mi hermano, Leonardo, *el amor fraternal es el amor más verdadero*,  
nunca podré agradecer lo suficiente todo lo que me has enseñado.  
A mis padres, Leonardo y Candelaria, por confiar, creer y apoyarme en  
cada decisión que he tomado.**

## Agradecimientos

Al Centro de Investigación Científica y Estudios Superiores de Ensenada (CICESE) y al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM, México (CNYN) por haber hecho posible el desarrollo exitoso de esta tesis a través de sus instalaciones, por el material proporcionado y el seguimiento administrativo impecable desde el inicio.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada mediante el programa 000276 – Maestría en Nanociencias.

Al proyecto CONACyT #117373 “Desarrollo de catalizadores de ultra bajo azufre” por haber hecho posible el financiamiento de la investigación.

A mis directores de tesis, Dr. Trino Zepeda y Dra. Perla Sánchez, por ser guías en conjunto y por su apoyo en todo momento, agradezco infinito su valioso tiempo.

Agradezco a la Universidad Autónoma Metropolitana y al grupo del Dr. Sergio Gómez por su apoyo para las pruebas catalíticas de este trabajo de investigación.

Al Dr. Sergio Jiménez y al Dr. Pablo Ruelas, las personas que detonaron el sueño de ser investigador.

Agradezco la asistencia técnica del Dr. Alfredo Solís, Dr. Miguel Estrada, Dr. Isidro Yocupicio, Dra. Elena Smolentseva, Dra. Yulia Kotolevich, Francisco Ruiz, Ing. Israel Gradilla y Jaime Mendoza.

Agradezco a todos los profesores que tuve en mi formación como maestro en ciencias durante el primer año de la maestría, en especial al Dr. Miguel Estrada, Dr. Andrey Simakov y al Dr. Hugo Borbón.

A mis amigos, a los viejos y los nuevos; a los kinis Alexis, Davids, Kike, Daniel, Tri, Lalo, Makio, Felipe, Tunko, Sheko y Son; a Alejandra y Lupita; a Wendy, Erick, Cecy, Paty y Abraham; a los tóxicos Carlos, Cristóbal, Cindy, Vane, Soto, German, Índigo y Laushan; a Lizeth, Fran, Edna, Daniela, Elena y a todo el equipo de CICE-Puede F.C. *“Unos amigos excelentes. Esa clase de amigos con que todo el mundo sueña pero nadie merece, y yo menos que nadie.”* Patrrick Rothfuss

A mi familia por todo su apoyo.

## Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatorias.....	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	viii
Lista de tablas.....	x
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1 Catalizadores.....	1
1.2 Propileno.....	2
1.3 Deshidrogenación oxidativa.....	3
Capítulo 2. Antecedentes.....	4
2.1 Antecedentes.....	4
2.2 Justificación.....	7
2.2.1 Deshidrogenación oxidativa.....	7
2.2.2 Catalizadores usados en deshidrogenación oxidativa.....	9
2.3 Propuesta de trabajo.....	13
2.4 Hipótesis.....	14
2.5 Objetivos.....	14
2.5.1 General.....	14
2.5.2 Particulares.....	14
Capítulo 3. Metodología.....	15
3.1 Síntesis.....	15
3.1.1 Síntesis del soporte.....	15
3.1.2 Síntesis de los catalizadores.....	15
3.2 Caracterizaciones fisicoquímicas.....	16
3.2.1 Plasma de acoplamiento inductivo.....	16
3.2.2 Fisorción de nitrógeno.....	16
3.2.3 Difracción de rayos X (XRD).....	16
3.2.4 Microscopía electrónica de Transmisión (TEM).....	17
3.2.5 Espectrofotometría de Ultravioleta-Visible (UV-Vis).....	17
3.2.6 Reducción a temperatura programada (TPR).....	17

3.3 Actividad catalítica .....	18
Capítulo 4. Resultados y discusión.....	19
4.1 Caracterizaciones fisicoquímicas.....	19
4.1.1 Plasma de acoplamiento inductivo.....	19
4.1.2 Fisorción de nitrógeno a -196 °C.....	20
4.1.3 Difracción de rayos X .....	22
4.1.4 TEM.....	24
4.1.4.1 Morfología.....	24
4.1.4.2 Dispersión metálica .....	27
4.1.5 Ultravioleta-Visible .....	32
4.1.6 Reducción a temperatura programada .....	34
4.2 Actividad catalítica .....	35
Capítulo 5. Conclusiones .....	40
Literatura citada .....	41
Anexo .....	49



## Lista de figuras

Figura	Página
1 Diagrama de avance de reacción para una reacción sin catalizar (línea roja) y para una reacción catalizada (línea azul). .....	2
2 Principales productos de propileno. ....	4
3 Esquema del procedimiento de síntesis para la incorporación de Mg a materiales mesoporosos del tipo SBA-15 (Li et al., 2017). ....	11
4 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno. Gráfica interior (A) corresponda a la distribución de diámetro de poro para los materiales calculados a partir del método BJH. ....	21
5 Patrones de difracción de rayos X de (A) bajo ángulo y (B) ángulo amplio para Mg-SBA-15, Pt, Ir, Pt <sub>0.5</sub> Ir <sub>0.03</sub> y Pt <sub>0.4</sub> Ir <sub>0.1</sub> . ....	23
6 Micrografías de TEM del soporte Mg-SBA-15. ....	24
7 Imágenes TEM de Pt/Mg-SBA-15. ....	25
8 Imágenes TEM de Ir/Mg-SBA-15. ....	25
9 Imágenes TEM de Pt <sub>0.5</sub> Ir <sub>0.03</sub> /Mg-SBA-15. ....	26
10 Imágenes TEM de Pt <sub>0.4</sub> Ir <sub>0.1</sub> /Mg-SBA-15. ....	26
11 Mapeo elemental de magnesio en Mg-SBA-15 por STEM-EDS. ....	27
12 Mapeo elemental de Pt/Mg-SBA-15. A) Micrografía electrónica. B) Análisis de rayos X en línea (la señal roja corresponde a la cantidad de magnesio y la señal azul a la cantidad de platino). Un análisis de dispersión metálica es presentado en C) y D) para platino y magnesio respectivamente.....	28
13 Dispersión metálica en el catalizador de Ir/Mg-SBA-15. ....	29
14 A) Micrografía electrónica en campo claro de Ir/Mg-SBA-15. Análisis de rayos X en línea (la señal azul corresponde a la cantidad de iridio y la señal roja a la cantidad de magnesio). Un análisis de dispersión metálica es presentado en C) y D) para iridio y magnesio respectivamente. ....	30
15 Mapeo elemental de Pt <sub>0.4</sub> Ir <sub>0.1</sub> por STEM-EDS. A) Imagen electrónica, B) magnesio, C) platino y D) iridio. ....	31
16 Mapeo elemental de la sección delimitada por el recuadro azul del catalizador Pt <sub>0.5</sub> Ir <sub>0.03</sub> .....	31
17 Análisis de dispersión de rayos X en zonas del catalizador Pt <sub>0.5</sub> Ir <sub>0.03</sub> . Señal azul corresponde a platino y señal roja a iridio. ....	32
18 Espectro UV-Vis de los catalizadores Pt, Ir, Pt <sub>0.5</sub> Ir <sub>0.03</sub> y Pt <sub>0.4</sub> Ir <sub>0.1</sub> . ....	33

19	Perfiles de H <sub>2</sub> -TPR del soporte (Mg-SBA-15) y catalizadores (Pt, Pt <sub>0.5</sub> Ir <sub>0.03</sub> , Pt <sub>0.4</sub> Ir <sub>0.1</sub> e Ir). .....	35
20	Conversión de propano (%) en la reacción de deshidrogenación oxidativa de propano con CO <sub>2</sub> . .....	36
21	Rendimiento a propileno en función de la temperatura durante la reacción de deshidrogenación oxidativa de propano con CO <sub>2</sub> . .....	38

## Lista de tablas

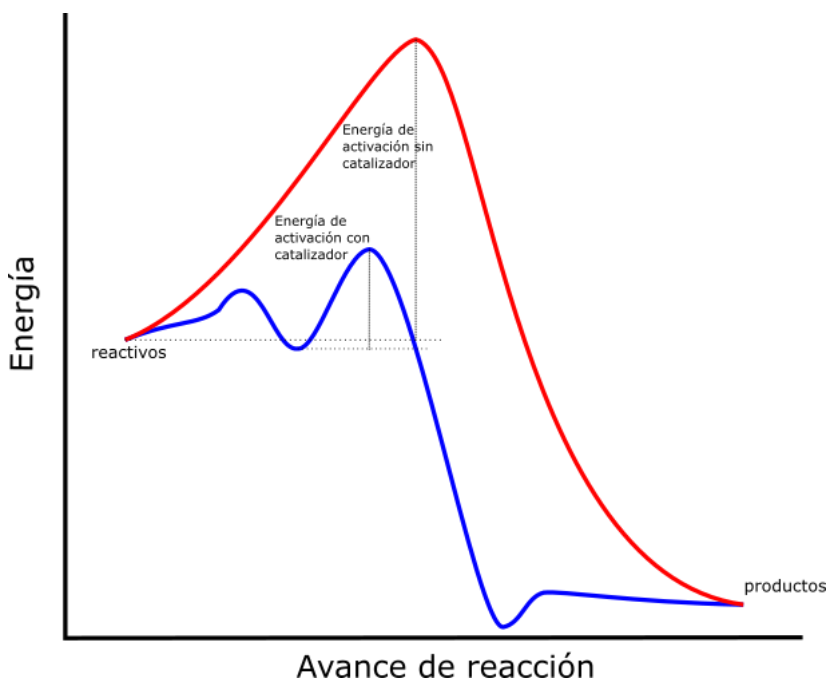
Tabla		Página
1	Procesos comerciales de deshidrogenación de alcanos ligeros (Sattler et al., 2014). .....	6
2	Sistemas catalíticos para la ODH de propano con CO <sub>2</sub> . .....	12
3	Porcentaje metálico real en los materiales sintetizados. El soporte usado fue 2%Mg-SBA-15 en todos los casos. ....	19
4	Nomenclatura utilizada para los catalizadores sintetizados. ....	20
5	Propiedades texturales de los catalizadores y soporte (Mg-SBA-15) obtenidas a partir del análisis por fisisorción de nitrógeno. ....	22
6	Conversión, selectividad y rendimiento de los materiales catalíticos evaluados en el intervalo de temperaturas de 500-650 °C en ODH. ....	37
7	Propiedades texturales de los materiales Mg <sub>(x)</sub> -SBA-15 (x= 1, 2, 3, 5%wt) obtenidas a partir del análisis por fisisorción de nitrógeno. ....	49
8	Composición química de los materiales xMg-SBA-15 (x= 1, 2, 3, 5%wt) obtenidas a partir del análisis por ICP-OES. ....	50

## Capítulo 1. Introducción

---

### 1.1 Catalizadores

A lo largo de su historia el ser humano se ha valido del uso de técnicas y tecnologías, como sociedad buscando siempre mejorar sus actividades cotidianas, industriales e incluso antropogénicas. El uso de catalizadores para la obtención de productos de alto valor agregado no es excepción de esto. La mayoría de los procesos industriales, de alguna u otra forma, utilizan un catalizador. La industria textil, farmacéutica, alimenticia y la energética son solo algunos ejemplos de industrias que obtienen productos generados a partir de un proceso catalítico. Un catalizador se puede definir como un material que provee una ruta de reacción alternativa de menor energía para que se lleve a cabo la reacción química (Figura 1). Se busca que el catalizador se desempeñe de la forma más ideal posible, siendo activo, selectivo y estable. En lo que a *estabilidad* se refiere, se busca que el catalizador no sufra cambios durante el proceso; posea alta resistencia térmica y mecánica, siendo propiedades fundamentales para su uso a escala industrial. Dependiendo de las condiciones de reacción, es posible que aparezcan productos secundarios o que el producto deseado se consuma para dar lugar a otro producto de menor valor agregado, es aquí donde entra el término de *selectividad* al intentar que se forme solo el producto deseado, de entre todos los posibles. Por último, al referirnos a una *actividad catalítica* debemos hablar de velocidad de reacción, la cual es dependiente de las condiciones de reacción como temperatura, presión, concentración de reactivos, etc. En pocas palabras, la velocidad de reacción es la velocidad en el cual se transforma un reactivo, o la velocidad con la que aparece un producto durante la reacción. Un catalizador “activo” es aquel que incrementa la velocidad con la que ocurre esta transformación sin modificar la concentración en el equilibrio.



**Figura 1.** Diagrama de avance de reacción para una reacción sin catalizar (línea roja) y para una reacción catalizada (línea azul).

## 1.2 Propileno

Los carbohidratos, o hidratos de carbono, por décadas han sido ampliamente estudiados debido al uso que se les da a sus múltiples derivados, los cuales son usados con frecuencia para la generación de energía y síntesis de diversos materiales, haciendo posible la producción de polímeros o plásticos. La principal fuente de obtención de carbohidratos ligeros ha sido mediante procesos de craqueo catalítico de petróleo. Entre los carbohidratos ligeros más importantes a nivel industrial se encuentra el propileno o propeno, este es el precursor químico primario para la generación de una amplia variedad de productos para distintas industrias químicas que van desde la industria del plástico, fabricación de farmacéuticos, textiles y tintas hasta el reciente uso que se la ha dado en la industria del tipo automotriz y de la construcción, provocando así una alta demanda global de propileno incrementando drásticamente su precio en el mercado. Para afrontar esta problemática, recientemente se ha despertado el interés en buscar tecnologías novedosas y de alto rendimiento.

### 1.3 Deshidrogenación oxidativa

La deshidrogenación oxidativa es una de las alternativas más atractivas para la conversión de parafinas a olefinas. En nuestro caso de estudio, se refiere a la deshidrogenación oxidativa de propano para la producción de propileno. El propano se puede encontrar de forma natural (una mezcla de gases de hidrocarburos ligeros de origen natural), y se considera como una materia prima de bajo costo para poder llevar a cabo esta reacción. Esta alternativa se ha implementado a escala industrial, utilizando principalmente catalizadores a base de platino o de estaño, cuyos procesos están patentados como *Catofin* y *Oleflex*. Sin embargo, para realizar la deshidrogenación oxidativa de propano se requieren altas cantidades de energía, y aun así no se alcanzan altas conversiones. Llevar a cabo la reacción de deshidrogenación oxidativa puede ayudar a superar las limitaciones que presenta la deshidrogenación directa si se elige bien un sistema catalítico con un agente oxidante que permita una oxidación suave (o selectiva) sin llegar a producir óxidos de carbono.

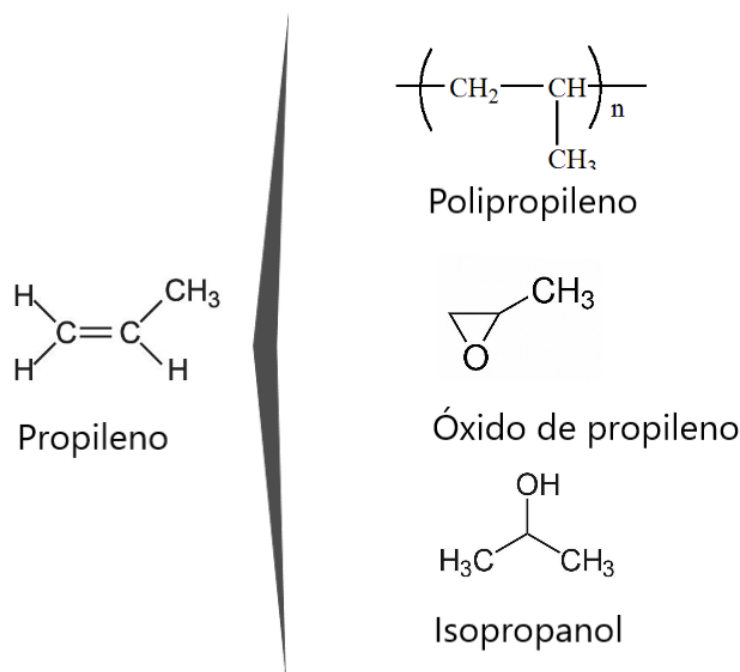
Estas reacciones de deshidrogenación oxidativa se llevan a cabo principalmente vía oxidación directa, utilizando  $O_2$  como agente oxidante. Aunque el uso de este agente oxidante es efectivo, el rendimiento hacia la obtención del producto de interés no es alto debido a altos porcentajes de CO y  $CO_2$  como productos de la deshidrogenación oxidativa, evidencia de una oxidación completa. Otros agentes oxidantes que se suelen usar en reacciones de oxidación suave son el NO,  $SO_2$  y  $CO_2$ . El dióxido de carbono presenta la capacidad de ser un agente oxidante no agresivo, con la contraparte de ser difícil, más no imposible, su activación en una superficie catalítica para participar en una reacción química. Aquí yace el reto principal en este campo, ya que adaptar el uso de  $CO_2$  como reactivo en un proceso industrial tan importante como la deshidrogenación de alcanos ligeros podría cambiar la perspectiva que se tiene de este gas de efecto invernadero al aprovechar la alta concentración con la que se encuentra en la atmósfera de la tierra.

Por todo lo anterior, la propuesta de un material novedoso que permita la dispersión metales para incrementar su efectividad como catalizadores en la reacción de deshidrogenación oxidativa suave de propano en presencia de dióxido de carbono es el tema principal de este trabajo de tesis.

## Capítulo 2. Antecedentes

### 2.1 Antecedentes

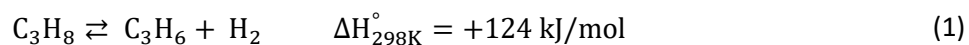
Las olefinas son hidrocarburos que presentan un par de átomos de carbono unidos por un doble enlace y que, por su reactividad, son utilizados en múltiples procesos químicos. De entre las olefinas de mayor interés se encuentra el propileno,  $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$ , del cual se logran obtener numerosos productos de alto valor agregado. Por ejemplo, el polipropileno se usa en la fabricación de plásticos y de uno de los productos derivados de él, el acrilonitrilo, se obtienen fibras poliméricas destinadas a la industria textil. Otro derivado de gran importancia es el óxido de propileno, conocido como reactivo universal, usado como materia prima para la producción de polioles y glicoles, los cuales son utilizados en la fabricación de refrigerantes, farmacéuticos, productos de limpieza y cosméticos por mencionar algunos. Por último, también tenemos al isopropanol, que además de usarse en la elaboración de pinturas y tintas, también es un compuesto muy importante en la industria farmacéutica. Éstos son solo algunos de los derivados más importantes del propileno, resumidos en la Figura 2, cuya demanda alcanzó los 103 millones de toneladas en el año 2012, incrementando anualmente alrededor del 5% durante los últimos años. (Maddah, 2018).



**Figura 2.** Principales productos de propileno.

Convencionalmente, el propileno es producido en su mayoría por la industria petroquímica como subproducto del proceso de refinación de petróleo por craqueo en fase de vapor y craqueo catalítico fluidizado. Sin embargo, la alta demanda energética de estos procesos y el agotamiento de reservas de petróleo aunado a la creciente demanda de propileno han obligado a búsqueda de nuevas alternativas para la producción de este importante compuesto.

La deshidrogenación de propano (PDH por sus siglas en inglés, *Propane Dehydrogenation*) se ha posicionado como la alternativa principal para la producción de propileno, ya que, al utilizar propano como materia prima, se considera como un proceso factible debido a la alta disponibilidad en los últimos años. La reacción de deshidrogenación de propano, Ecuación 1, es una reacción endotérmica, la cual está limitada por el equilibrio, y para llevarse a cabo se temperaturas relativamente altas (>600 °C) para obtener un rendimiento considerable. Debido a estas condiciones aparecen reacciones paralelas indeseadas en el proceso de PDH que llevan al craqueo térmico, polimerización y formación de coque, los cuales causan la desactivación de los catalizadores. Como respuesta, la implementación de catalizadores de alta selectividad hacia el propileno y que detengan la formación de coque es necesaria para llevar el proceso a escalas industriales (Ricca et al., 2017).



Actualmente existen cuatro procesos patentados para la producción comercial de olefinas vía deshidrogenación catalítica, presentados en la Tabla 1, entre los que destacan *Catofin* y *Oleflex*, y actualmente son usados a nivel industrial en plantas de deshidrogenación de propano. Estas tecnologías operan en condiciones de temperaturas cercanas a 650 °C, esto con la finalidad de reducir la aparición de reacciones indeseadas, como la formación de coque. En el proceso de *Catofin* se usan catalizadores a base de óxidos de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), mientras que *Oleflex* se utiliza el platino (Pt) como componente activo. Dependiendo de la composición de la alimentación y las condiciones del proceso, se suelen alcanzar conversiones de propano de entre 32-55% con una selectividad hacia el propileno no mayor al 90% (Maddah, 2018).



**Tabla 1.** Procesos comerciales de deshidrogenación de alcanos ligeros (Sattler et al., 2014).

	<b>Catofin</b>	<b>Oleflex</b>	<b>Linde DHP</b>	<b>STAR</b>
<b>Diseño del reactor</b>	Reactor adiabático de lecho fijo	Reactor lecho móvil	Reactor isotérmico de lecho fijo	Reactor adiabático DH
<b>Tipo de catalizador</b>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt/Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Pt/Sn en Zirconia	Pt/Sn en ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
<b>Regeneración</b>	Aire de oxidación	Aire de oxidación	Aire de oxidación	Aire de oxidación y reducción en H <sub>2</sub>
<b>Operación</b>	Ciclos alternados para reacción y regeneración	Promotor alcalino	Cíclico	Cíclico
<b>Temperatura (°C)</b>	590-650	550-620	-	550-590
<b>Presión (bar)</b>	0.3-0.5	2-5	>1	<600
<b>Tiempo de ciclo (min)</b>	15-30	-	540 h	5-6
<b>Conversión (%)</b>	48-65	25	30	40
<b>Selectividad (%)</b>	82-87	89-91	30	89
<b>Modo de calentamiento</b>	Calor formado en la regeneración	Calentador entre reactores	Calentamiento para el reactor	Calentamiento en el reactor DH

El platino soportado en alúmina es un catalizador ampliamente utilizado para las reacciones de refinación del petróleo, esto por su alta actividad en la ruptura de enlaces C-H (Sheintuch et al., 2016). A pesar de que los catalizadores a base de platino son ampliamente utilizados para la reacción de deshidrogenación de alcanos, presentan una rápida desactivación, la razón principal es debido a la deposición de coque sobre la superficie del catalizador envenenando los sitios activos. Existen varias estrategias que buscan mejorar el comportamiento catalítico a base de platino, para ello se propone la incorporación de un segundo metal al sistema catalítico y/o la modificación del soporte. A la fecha, el sistema catalítico platino-estaño es el más estudiado, se ha demostrado que la incorporación de este segundo metal mejora el desempeño de catalizadores de platino en la PDH, inhibiendo parcialmente la desactivación catalítica y mejorando la selectividad hacia la producción de propileno (Fan et al., 2015; Li et al., 2017; Ruelas-Leyva et al., 2018; Qiu et al., 2019). Sin embargo, a pesar de una disminución importante sobre el depósito de coque, la desactivación del catalizador sigue siendo un problema en estos catalizadores, por consiguiente, el tiempo de vida útil es corto. (Iglesias-Juez et al., 2010).

Otra estrategia interesante para la mejora de los catalizadores a base de platino para la reacción de PHD es el uso de soportes novedosos con estructuras y propiedades distintas al soporte alúmina que se usa

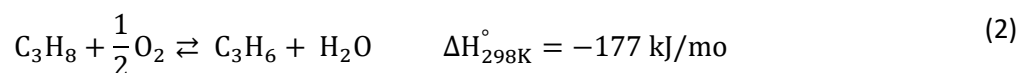
tradicionalmente. Los soportes deben ser termoestables, debido a las condiciones severas que sufre el catalizador durante la reacción catalítica y durante los procesos de regeneración. Además, se busca que los soportes alternos a la alúmina posean una alta área superficial con una distribución uniforme del tamaño de poro, propiedades importantes para favorecer una alta dispersión de las partículas del catalizador sobre la superficie. (Zhang et al., 2015).

Respecto a la deshidrogenación de propano a escala industrial, la investigación que se realiza en torno a este tema se centra en: i) la optimización de las tecnologías actuales, buscando obtener catalizadores novedosos más selectivos, estables y de bajo costo, ii) la implementación de un proceso de oxidación posterior a la deshidrogenación del alcano; iii) la **deshidrogenación oxidativa**, haciendo uso de un agente oxidante para obtener una olefina y agua como producto secundario; iv) la implementación de reactores de membrana para obtener altas conversiones a temperaturas bajas. (Cavani y Trifirò, 1995).

## 2.2 Justificación

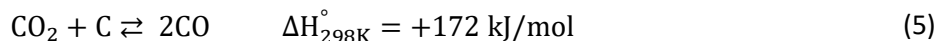
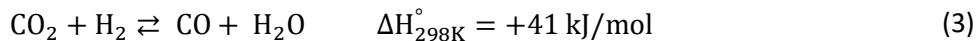
### 2.2.1 Deshidrogenación oxidativa

La deshidrogenación oxidativa (ODH por sus siglas en inglés, oxidative dehydrogenation) es una reacción que se ha estudiado exhaustivamente en los últimos años, centrándose en el estudio de catalizadores efectivos para la obtención de altos rendimientos de propileno. Las ventajas de este proceso radican en disminuir las limitaciones termodinámicas que tiene la deshidrogenación no oxidativa, operar a temperaturas bajas y evadir la frecuente regeneración del catalizador, lo que conlleva a que sea un proceso más efectivo y económico. Sin embargo, la deshidrogenación oxidativa de propano (Ecuación 2) es una reacción exotérmica, por lo que libera calor, mismo que debe ser removido del sistema de reacción para evitar problemas de formación de productos no deseados o el depósito de coque sobre la superficie del catalizador que provocaría la desactivación catalítica o cambios importantes en su selectividad. (Cavani y Trifirò, 1995).



Sin embargo, el propano puede reaccionar con el oxígeno y producir alcoholes, cetonas, aldehídos y productos de combustión. Para evitar esto, se busca una oxidación más eficiente, de alta selectividad, conocida como *oxidación suave*, la cual consiste en el uso de un agente oxidante alternativo al oxígeno para la obtención de un producto de interés limitando la oxidación completa. El uso de  $O_2$  en esta reacción lleva a la combustión de cantidades significativas de hidrocarburos y producción de óxidos de carbono ( $CO$  y  $CO_2$ ), esto debido a su alto poder como oxidante. Para evitar estos problemas se puede recurrir al uso de otros agentes oxidantes para la ODH como óxido nitroso ( $N_2O$ ), dióxido de azufre ( $SO_2$ ) y dióxido de carbono ( $CO_2$ ). El  $N_2O$  como oxidante suave ha demostrado ser efectivo en procesos de deshidrogenación de etilbenceno. Sin embargo, presenta los inconvenientes de ser un gas ligeramente tóxico con efectos adversos a la salud (Shiju et al., 2005). El uso de dióxido de azufre como agente oxidante no es atractivo debido a que puede formar productos tóxicos y corrosivos como sulfuros de carbono, ácido sulfhídrico, sulfuros de carbonilo y benzotiofenos. Con base en estas observaciones, el  $CO_2$  es el agente oxidante más viable para la ODH. (Sun, Qin y Wang, 2002; Ansari y Park, 2012).

En las ecuaciones 3-9 se presentan las reacciones principales que resultan de la interacción del  $CO_2$  con el propano. Dependiendo del catalizador que se utilice, se puede favorecer ciertas rutas de reacción y la aparición de reacciones paralelas. La deshidrogenación directa del propano (Ecuación 1) se autolimita con el incremento de la conversión de propano, desplazando el equilibrio químico hacia los reactantes (Choi et al., 2017). Sin embargo, el hidrógeno producido (Ecuación 1) puede reaccionar con el  $CO_2$  presente durante la reacción, dando lugar a la reacción inversa de desplazamiento de vapor de agua (RWGS por sus siglas en inglés, *Reverse Water Gas Shift*) como se indica en la Ecuación 3. Esta reacción acelera la formación de los productos de deshidrogenación obtenidos durante el proceso de la Ecuación 1 (Krylov, Mamedov y Mirzabekova, 1995; Bustamante et al., 2004; Chen et al., 2010). Por otro lado, está demostrado que el  $CO_2$  puede participar en una deshidrogenación oxidativa directa del propano, como se indica en la Ecuación 4. Además, la presencia de  $CO_2$  ayuda a estabilizar el catalizador, esto debido a la eliminación de coque por medio de la reacción inversa de Boudouard (Ecuación 5). (Krylov et al., 1995). Si la reacción se lleva a altas temperaturas se pueden presentar algunas reacciones competitivas, tal como el reformado en seco de propano (Ecuación 6), lo que produce gas de síntesis ( $CO:H_2$ ). (Michorczyk y Ogonowski, 2003). Otras reacciones que se pueden presentar según el catalizador que se utilice son el craqueo de propano (Ecuación 7), además de reacciones de hidrogenólisis (Ecuación 8-9), las cuales disminuyen la selectividad hacia la obtención de propileno, dando lugar a la formación de otros hidrocarburos. (Atanga et al., 2018).



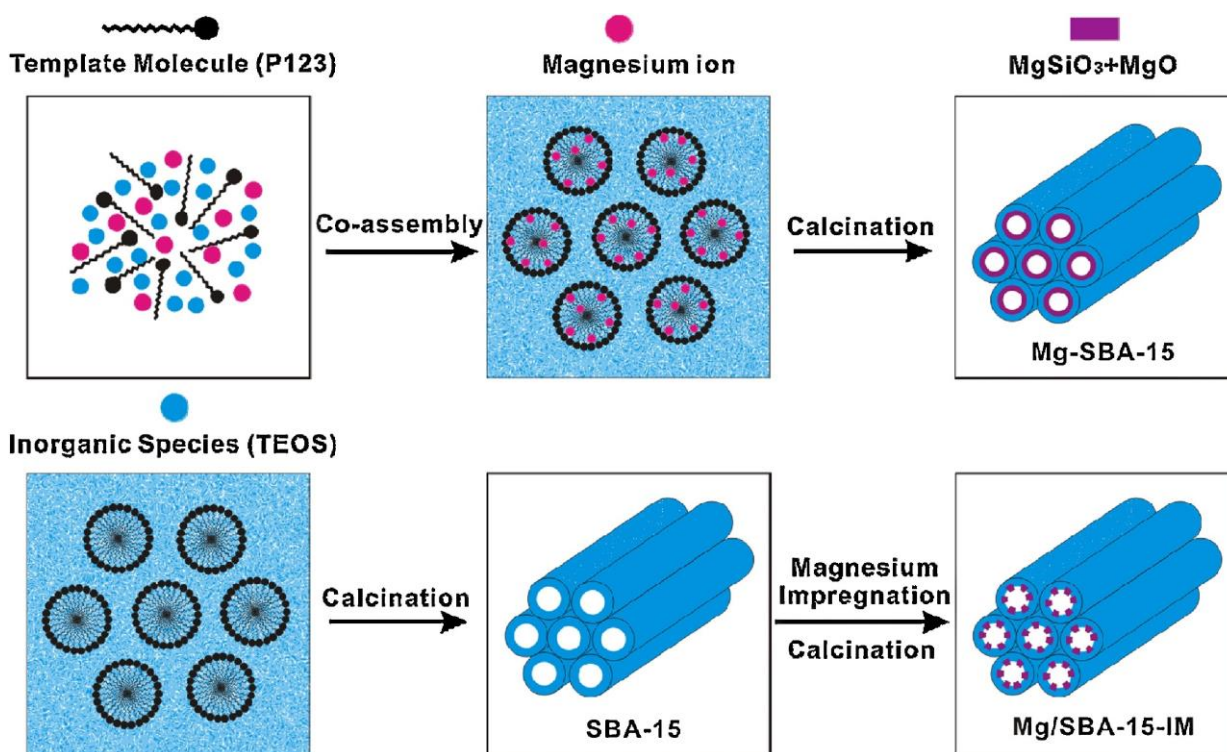
### 2.2.2 Catalizadores usados en deshidrogenación oxidativa

El objetivo en la preparación de un catalizador con potencial aplicación a escala industrial es obtener un sistema catalítico que presente alta actividad, selectividad y estabilidad del material. Para ello se busca que la fase activa, ya sea metal u óxido metálico, este suficientemente dispersa sobre un soporte, idealmente es deseable el uso de un soporte que tenga una gran área superficial específica, incrementando la dispersión de los componentes activos y, por ende, aumente la actividad catalítica. El soporte no solo es dispersor de la fase activa, sino también, puede contribuir a la actividad y selectividad catalítica, incluso puede interactuar con algunos de las especies químicas involucradas. (Díaz Velásquez, Rodríguez y Carballo, 2011).

Los soportes más utilizados para la preparación de catalizadores para la deshidrogenación catalítica no oxidativa y oxidativa de alcanos son la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), el dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) y las zeolitas (D'ippolito et al., 2012; Dinse et al., 2009; Feng et al., 2014). En años recientes, se ha demostrado que la sílice

mesoporosa tipo SBA-15 tiene un alto potencial de aplicación en catálisis, esto gracias a su estructura ordenada y bien definida, a su alta área superficial específica y a las propiedades de acidez que presenta este material, además de la facilidad que tiene este material para ser modificado mediante la incorporación de heteroátomos, tales como Ti, Al, Zr, Mg, Fe, entre otros. Esto permite un buen confinamiento y estabilización de la fase activa, característica necesaria para obtener una alta dispersión y prevenir problemas de aglomeración y sinterización de la fase activa, además de proveer resistencia térmica y mecánica al catalizador (Li et al., 2017). Así mismo, se han realizado estudios donde se ha modificado la estructura de los soportes mediante la adición de metales alcalinos y alcalinotérreos, y se ha probado su desempeño en la reacción de ODH (Carrero et al., 2014). Entre los aditivos utilizados para la preparación de catalizadores para la ODH se encuentra el magnesio (Mg). Por ejemplo, se ha reportado que la incorporación de Mg incrementa la dispersión y estabilidad de partículas de platino, lo que resultó en una mejora notable sobre el desempeño catalítico (J. Shi et al., 2014).

El grupo de investigación liderado por el profesor Li y colaboradores en 2017, estudió catalizadores de platino y estaño soportados en un material SBA-15 modificado con Mg. Los autores prepararon dos series de materiales, en la primera serie implementaron el método de preparación de la SBA-15 con la incorporación simultánea de Mg a la red durante la misma síntesis, llevando a cabo una sola calcinación para la obtención del soporte SBA-15 modificada con óxido de magnesio. Adicionalmente, prepararon un soporte Mg/SBA-15 utilizando una ruta convencional, la cual consiste en incorporar el magnesio mediante el método de impregnación (Figura 3). Los catalizadores preparados sobre el soporte SBA-15 modificado con Mg por el método de impregnación mostraron un bloqueo parcial de los canales mesoporosos disminuyendo considerablemente el área superficial y el tamaño de los poros de la SBA-15. Además, los autores encontraron que el mejor desempeño catalítico fue sobre el catalizador preparado sobre un soporte con un contenido de Mg de 2% en peso, el cual fue incorporado simultáneamente durante la síntesis de la SBA-15. Además, reportaron que las especies de Mg disminuyeron la formación de coque depositado sobre la fase activa y aumentó la interacción del estaño con el soporte, estabilizando el catalizador.



**Figura 3.** Esquema del procedimiento de síntesis para la incorporación de Mg a materiales mesoporosos del tipo SBA-15 (Li et al., 2017).

La mayoría de los sistemas catalíticos que se utilizan para la ODH involucran un óxido metálico como catalizador de la reacción, sin embargo, la selectividad hacia propileno sigue siendo baja cuando se lleva a cabo sobre óxidos metálicos, esto se debe a que las olefinas formadas reaccionan con facilidad sobre la superficie del óxido metálico. En la Tabla 2 se presentan los catalizadores más utilizados para la ODH utilizando oxígeno como medio oxidante (Ansari y Park, 2012; Shi et al., 2018).

**Tabla 2.** Sistemas catalíticos para la ODH de propano con CO<sub>2</sub>.

Catalizador	T (°C)	Concentración	Selectividad	Rendimiento C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Referencia
		C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (%)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (%)	(%)	
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	36	78	28	(Chen et al., 2010)
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -SiO <sub>2</sub>	550	38	77	29	(Takahara et al., 2005)
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	600	16	93	15	(Michorczyk and Ogonowski, 2003)
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5	600	99	3	3	(Ren et al., 2008)
ZnO/HZSM-5	600	86	19	16	(Ren et al., 2009)
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	600	32	73	23	(Xu et al., 2006)
Au-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -SiO <sub>2</sub>	600	15	66	10	(Nakagawa et al., 2003)
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MCM-41	550	17	95	16	(Takehira et al., 2004)
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>	600	42	43	18	(Li et al., 2007)
Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	650	5	55	3	(Solymosi et al., 2003)
Cr/SBA-1	650	25	85	21	(Michorczyk et al., 2010)

Por otro lado, el uso de iridio como catalizador o promotor ha sido poco estudiado en la reacción de ODH. Sin embargo, estudios teóricos y experimentales del uso de IrO<sub>2</sub> como catalizador para esta reacción, han demostrado que puede romper enlaces C-H a temperaturas menores a 130 °C. La activación de la ruptura de estos enlaces suele ser la etapa determinante, la cual limita la velocidad de reacción en los procesos catalíticos de oxidación parcial de alcanos ligeros. A pesar de esto, cálculos de teoría del funcional de la densidad (DFT) sugieren una baja selectividad hacia propileno sobre IrO<sub>2</sub> como catalizador, esto debido a que posee una alta disponibilidad de átomos de oxígeno en la superficie, lo que conlleva a una oxidación completa de los hidrocarburos (Martin et al., 2018).

En palabras de Cavani, Ballarini y Cericola (2007): “Es evidente que, en el futuro, los mayores esfuerzos serán dedicados grandes al estudio de catalizadores y/o reactores que sean capaces de mantener una alta selectividad hacia propileno en condiciones donde la conversión de propano sea alta”(p.126). En el año

2014, Sattler et al., después de presentar un análisis del panorama general de la deshidrogenación catalítica de hidrocarburos, concluyeron que: “Encontrar una combinación adecuada del catalizador y un agente oxidante será esencial en el desarrollo de un sistema de reacción efectivo para la deshidrogenación oxidativa de parafinas” (p.10647). Esto aunado a la hipótesis de que, si se logra adaptar el uso de CO<sub>2</sub> como oxidante suave en los procesos industriales actuales de deshidrogenación de hidrocarburos, podría contribuir hacia la obtención más efectiva y de mayor rendimiento de productos de alto valor agregado. Este tema es de grandes expectativas, dejando un gran reto a las investigaciones que se realizan en torno al tema (Ansari y Park, 2012).

### **2.3 Propuesta de trabajo**

En general podemos considerar que existe una necesidad para el desarrollo de catalizadores novedosos y eficientes para la obtención de propileno a través de la deshidrogenación oxidativa de propano, con la finalidad de contribuir a cubrir la demanda global. La deshidrogenación oxidativa de propano usando dióxido de carbono como agente oxidante es una excelente estrategia para aumentar la selectividad de las olefinas obtenidas, además de ser una estrategia atractiva para abatir su efecto invernadero contribuyendo a la disminución de este gas.

El sistema catalítico más estudiado es a base de platino-estaño, sin embargo, este sistema catalítico se utiliza a temperaturas altas, y se obtienen conversiones relativamente bajas. Por tanto, es necesario la búsqueda de catalizadores capaces de romper los enlaces C-H del alcano correspondiente y que además sean efectivos a bajas temperaturas, sean altamente selectivos y se obtengan altas conversiones. Una propuesta es el uso del sistema catalítico Pt dopado con Ir. Se espera que la incorporación de Iridio promueva una alta dispersión del sistema catalítico, por consiguiente, se incrementa su actividad catalítica.

Teniendo en cuenta lo anterior, en el presente trabajo se estudiará el desempeño de catalizadores a base de Pt e Ir soportados en óxido de silicio tipo SBA-15 modificada con magnesio. El magnesio será incorporado al soporte durante la síntesis de la SBA-15. Los catalizadores serán utilizados para la deshidrogenación oxidación suave de propano utilizando CO<sub>2</sub> como agente oxidante. Se espera encontrar un efecto sinérgico entre los metales.



## 2.4 Hipótesis

La incorporación de magnesio dentro de la red de la sílice mesoporosa SBA-15 promoverá la adsorción y activación del dióxido de carbono, mejorando su rol como soporte en catalizadores. La presencia de Ir podría tener un efecto sinérgico del Pt. Estos efectos deberán ser reflejados en la reacción de deshidrogenación oxidativa suave de propano.

## 2.5 Objetivos

### 2.5.1 General

Sintetizar catalizadores a base de platino e iridio soportados sobre una sílice mesoporosa tipo SBA-15 modificada con Mg, los cuales serán evaluados en la reacción de deshidrogenación oxidativa suave de propano, utilizando dióxido de carbono como agente oxidante.

### 2.5.2 Particulares

- Sintetizar soportes del tipo SBA-15 modificados con magnesio, el cual fue incorporado a la estructura durante la síntesis del soporte.
- Sintetizar catalizadores mono y bimetálicos a base de Pt e Ir sobre la superficie de la SBA-15 modificada con magnesio.
- Caracterizar las propiedades fisicoquímicas de los soportes y catalizadores.
- Evaluar de la actividad catalítica y selectividad de los catalizadores en la reacción de deshidrogenación oxidativa suave de propano haciendo uso de dióxido de carbono como agente oxidante.
- Establecer una relación entre la estructura de los catalizadores y la actividad catalítica.

## Capítulo 3. Metodología

---

### 3.1 Síntesis

Los métodos de síntesis que se usaron tanto para el soporte como para los catalizadores se basaron en el procedimiento seguido por Li et al., 2018.

#### 3.1.1 Síntesis del soporte

La incorporación de Mg a la red de la SBA-15 fue de forma simultánea durante la misma síntesis. Se utilizó el acetato de magnesio tetrahidratado ( $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich) y tetraetilorosilicato (TEOS,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , 98%, Sigma-Aldrich), como fuente de Mg y Si. Se usó el Pluronic P123 ( $\text{EO}_{20}\text{P}_{70}\text{EO}_{20}$ , Sigma-Aldrich) como agente director de la estructura hexagonal del material SBA-15. El P123 fue disuelto bajo agitación en un medio ácido ( $\text{pH} \sim 1$ ), posteriormente se añadieron los precursores de magnesio y silicio. La solución se dejó a  $40^\circ\text{C}$  bajo agitación constante durante 24 horas, posteriormente se llevó a un tratamiento hidrotermal en un autoclave a  $100^\circ\text{C}$  por 24 horas. Al finalizar, el material fue secado a  $80^\circ\text{C}$  por 12 horas, después fue calcinado a  $550^\circ\text{C}$  durante 6 horas, en ambos casos se utilizó una rampa de calentamiento de  $1^\circ\text{C min}^{-1}$ .

#### 3.1.2 Síntesis de los catalizadores

Para la síntesis de catalizadores fue mediante el método de impregnación de mojado incipiente. Los precursores de platino e iridio fueron  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich) y  $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , grado reactivo (Sigma-Aldrich) respectivamente. Estos fueron disueltos en el volumen de agua desionizada necesario para el llenado de poros del soporte. La solución preparada fue añadida gota a gota al soporte, mezclando continuamente para lograr la obtención de una muestra homogénea. Una vez impregnado el soporte, se sometió a una sonicación por 30 minutos, posteriormente se dejó reposar durante 12 horas a temperatura ambiente. Finalmente, los catalizadores fueron secados a  $80^\circ\text{C}$  por 12 horas y calcinados a  $500^\circ\text{C}$  durante 4 horas bajo flujo de aire, utilizando una rampa de calentamiento de  $1^\circ\text{C min}^{-1}$ .

## **3.2 Caracterizaciones fisicoquímicas**

La caracterización de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores es de suma importancia para poder dar explicación con bases comprobables los resultados de actividad y selectividad obtenidos.

### **3.2.1 Plasma de acoplamiento inductivo**

Para conocer el contenido metálico real en los materiales sintetizados se utilizó la técnica de espectroscopia con plasma de acoplamiento inductivo. Se utilizó un equipo de la marca Varian modelo VISTA-MPX ICP-OES. Los materiales pasaron por una digestión previa, disolviendo 10-15 mg de muestra en 1 mL de HNO<sub>3</sub>, 1 mL de HCl y 1 mL de HF, de las cuales se tomaron 0.4 mL para hacer disoluciones a 100 mL con H<sub>2</sub>O desionizada. Estas disoluciones entraban por bombeo al equipo donde fueron ionizadas con plasma generado por argón para su análisis elemental por el espectrómetro.

### **3.2.2 Fisisorción de nitrógeno**

Debido a que las reacciones catalíticas son fenómenos superficiales, es de suma importancia la medición del área superficial específica de los materiales, así como su volumen de poro y su diámetro de poro. Las propiedades texturales fueron obtenidas mediante el método de fisisorción de nitrógeno a -196 °C utilizando un equipo marca Micromeretics modelo TriStar 3000. Antes de cada experimento las muestras fueron desgasificadas a 300 °C bajo vacío durante 8 horas. El área superficial específica fue calculada utilizando el modelo Brunauer Emmett Teller (BET). El diámetro promedio de poro y volumen de poro fueron calculados en la isothermas de desorción utilizando el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH).

### **3.2.3 Difracción de rayos X (XRD)**

Para el estudio de las propiedades estructurales de los materiales y obtener evidencia sobre el arreglo hexagonal de la estructura de los poros se obtuvieron patrones de difracción de rayos X a bajo y a alto ángulo. Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron en un difractómetro de la marca Panalytical

modelo Aeris, equipado con una fuente de radiación de Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=0.154$  nm), y se utilizó un paso de 0.02 a un voltaje de 45 kV y corriente de 5 mA.

### **3.2.4 Microscopía electrónica de Transmisión (TEM)**

La caracterización de la morfología de los materiales sintetizados fue realizada por microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés), utilizando un equipo de la marca JEOL, modelo JEOL-JEM-2100F, el cual está equipado con la pieza polar UHR2F\_1\_10. Antes del análisis las muestras fueron dispersadas en isopropanol con sonicación por 10 minutos. Se tomaban de 1-3 gotas de esta muestra para depositarla en una rejilla de cobre para su análisis.

### **3.2.5 Espectrofotometría de Ultravioleta-Visible (UV-Vis)**

Las transiciones electrónicas de los metales fueron estudiadas por espectroscopía ultravioleta-visible en el modo reflectancia difusa, UV-Vis (DRS), utilizando un espectrofotómetro Cary 100 (Agilent Technologies). Las muestras fueron analizadas en el intervalo de longitud de onda entre 200-600 nm, con una resolución de 0.1 nm.

### **3.2.6 Reducción a temperatura programada (TPR)**

Los análisis de reducción a temperatura programa se obtuvieron usando una rampa de calentamiento de 20 °C por minuto hasta llegar a 650 °C, el flujo de gas hidrógeno fue de 80 ml/min con una concentración de 5% H<sub>2</sub> usando N<sub>2</sub> como gas de arrastre. Se llevaron a cabo en un equipo Quantachrome Chem BET Pulsar TPR/TPD, usando 30 mg del catalizador.

### 3.3 Actividad catalítica

La actividad catalítica se evaluó a presión atmosférica en un microreactor de flujo empacado de lecho fijo. El reactor se cargó con 100 mg de catalizador, el cual fue secado a 120 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C por minuto bajo un flujo de nitrógeno de 40 mL por minuto. Posteriormente, los catalizadores fueron reducidos a 400 °C durante 2 horas bajo un flujo de 60 mL por minuto de una mezcla de gases H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> al 30% de hidrógeno, la temperatura se alcanzó usando una rampa de calentamiento de 2.5 °C por minuto. Después, el reactor se enfrió a 200 °C, entonces el flujo de reducción fue cambiado por un flujo total 40 mL por minuto de una mezcla de gases de reacción, la cual estaba constituida por un 2.5% volumen de propano y 5% volumen de CO<sub>2</sub> y balance nitrógeno, manteniendo un valor de velocidad espacial (GHSV) de 2500 h<sup>-1</sup>. Los gases permanentes fueron analizados en línea en un cromatógrafo de gases marca Shimadzu modelo 12-A, el cual está equipado con una columna empacada TDX-01 y con un detector de conductividad térmica. Los hidrocarburos fueron analizados en línea en otro cromatógrafo de gases equipado con una columna empacada Porapak Q y un detector de ionización de flama.

La conversión (X), el rendimiento (Y) y la selectividad (S) fueron calculadas mediante las ecuaciones 10, 11 y 12 respectivamente.

$$X_p (\% \text{ mol}) = \frac{[C_3H_8]_i - [C_3H_8]_f}{[C_3H_8]_i} \times 100 \quad (10)$$

$$Y_{propileno} (\% \text{ mol}) = \frac{\text{moles de propileno obtenido}}{\text{moles de propileno esperados}} \times 100 \quad (11)$$

$$S_{propileno} (\% \text{ mol}) = \frac{[C_3H_6]_f}{[C_3H_8]_i - [C_3H_8]_f} \times 100 \quad (12)$$

Donde [C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>]<sub>i</sub> y [C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>]<sub>f</sub> denotan la cantidad de propano inicial y final, respectivamente. [C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]<sub>f</sub> corresponde al número de moles de propileno a la salida del reactor. Los moles de propileno esperados se refiere a la cantidad teórica de moles si solo hubiese ocurrido la reacción (4) y todo el propano se convierte a propileno.

## Capítulo 4. Resultados y discusión

---

La síntesis de materiales de esta tesis consistió en la obtención de una sílice mesoporosa del tipo SBA-15 modificada con magnesio, el cual fue incorporado durante la síntesis de la SBA-15. Los materiales obtenidos se utilizaron como soporte para la preparación de catalizadores a base de platino e iridio. El soporte elegido para la síntesis de los catalizadores fue una SBA-15 con un contenido del 2% en peso de magnesio (ver Anexo). Se buscó que la carga metálica de Pt e Ir en los catalizadores fuera de 1% en ambos casos, tanto monometálicos, como bimetálicos. Los catalizadores bimetálicos se prepararon con diferente relación de carga metálica de Pt: Ir (0.8: 0.2, 0.6: 0.4), con la finalidad de realizar un estudio de una posible sinergia entre estos metales. Finalmente, se estudió la influencia del soporte 2%Mg-SBA-15, la carga metálica Pt:Ir y la sinergia de los componentes sobre la deshidrogenación oxidativa suave de propano en presencia de CO<sub>2</sub>.

### 4.1 Caracterizaciones fisicoquímicas

#### 4.1.1 Plasma de acoplamiento inductivo

La Tabla 3 muestra los resultados obtenidos por el análisis químico realizado mediante espectrofotometría de plasma de acoplamiento inductivo, la cual se realizó para determinar el porcentaje metálico real en cada muestra.

**Tabla 3.** Porcentaje metálico real en los materiales sintetizados. El soporte usado fue 2%Mg-SBA-15 en todos los casos.

Muestra	%SiO <sub>2</sub>	%Mg	%Pt	%Ir
1%Pt	98.42	1.1	0.48	-
0.8%Pt-0.2%Ir	98.28	1.2	0.49	0.03
0.6%Pt-0.4%Ir	98.48	1.1	0.35	0.07
1%Ir	98.89	0.74	-	0.37
Soporte	98.8	1.2	-	-

Los resultados de composición química de las muestras exhiben una carga metálica menor a la esperada en todos los catalizadores. Un porcentaje menor de magnesio al esperado por los cálculos en la síntesis

del soporte (es decir, se estimó una incorporación de 2% en peso de Mg), lo que nos sugiere que una parte del magnesio no se incorporó a la red del soporte y otra proporción quedó disuelta en la solución, la cual fue eliminada durante el proceso de lavado. Para los catalizadores se esperaba tener una carga metálica del 1% en peso, la diferencia con los porcentajes esperados se podría deber a una deficiente incorporación de los metales por el método de impregnación incipiente. Como se muestra en los catalizadores bimetalicos, ambos presentan un contenido de iridio muy bajo (menor a 0.37 correspondiente al material monometálico de iridio), evidenciando que el método de coimpregnación elegido para estos no fue apropiado. En resumen, se logró incorporar alrededor de 1% en peso de Mg a la estructura SBA-15, sin embargo, al soportar Ir observamos una modificación en el contenido de Mg (de 1.2% a 0.74%), lo que nos sugiere que una fracción de Mg pudo ser lixiviado durante el proceso de incorporación de los componentes. Por otro lado, la incorporación de Pt por el método seleccionado fue más consistente, logrando obtener una carga metálica calculada cercana al 1%, 0.8% y 0.6%. Como nos sugieren los resultados de composición química la incorporación de estos metales (Pt-Ir) a Mg-SBA-15 fue compleja, sin embargo, los catalizadores obtenidos satisfacen para cumplir los objetivos planteados, que es estudiar el efecto sinérgico entre los metales Pt e Ir sobre la reacción de la deshidratación oxidativa de propano. En la Tabla 4, se presenta la nomenclatura utilizada en el desarrollo de esta tesis.

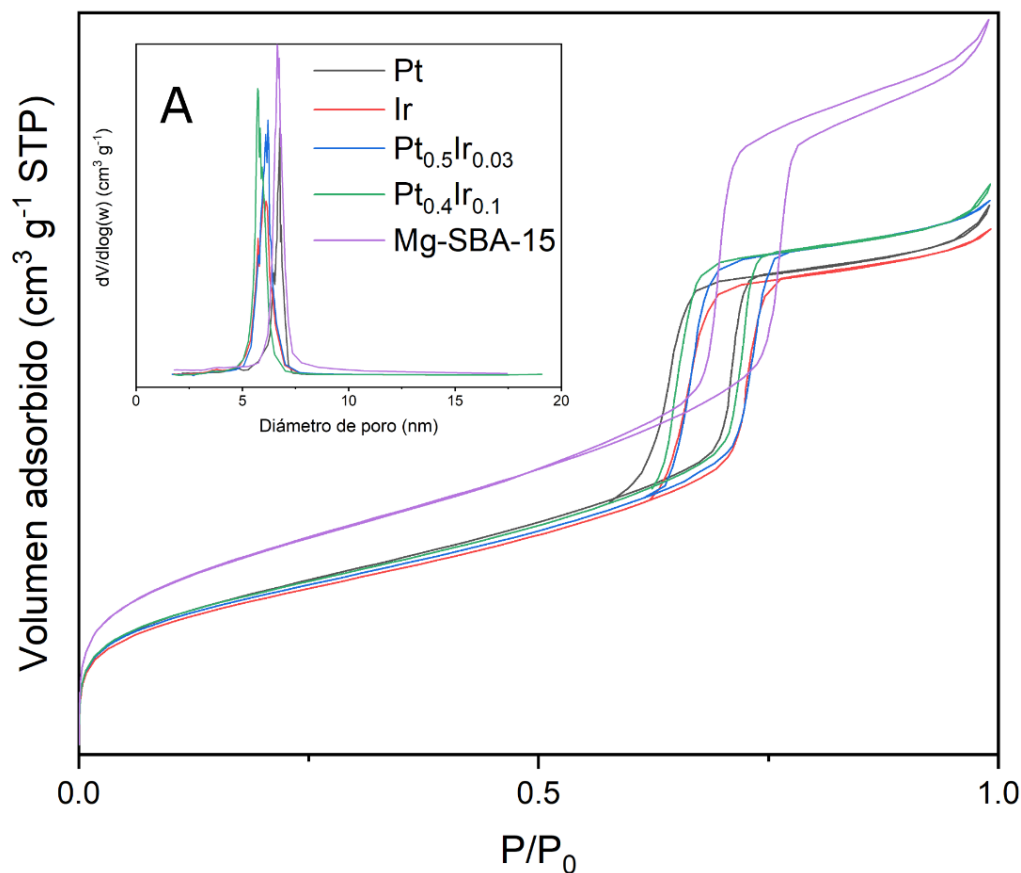
**Tabla 4.** Nomenclatura utilizada para los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Etiqueta
1%Pt/2%Mg-SBA-15	Pt
0.8%Pt-0.2%Ir/2%Mg-SBA-15	Pt <sub>0.5</sub> Ir <sub>0.03</sub>
0.6%Pt-0.4%Ir/2%Mg-SBA-15	Pt <sub>0.4</sub> Ir <sub>0.1</sub>
1%Ir/2%Mg-SBA-15	Ir
2%Mg-SBA-15	Mg-SBA-15

#### 4.1.2 Fisisorción de nitrógeno a -196 °C.

Las isotermas de adsorción de nitrógeno correspondientes a los materiales estudiados son presentadas en la Figura 4. Se pueden apreciar que las isotermas son del tipo IV, con un ciclo de histéresis del tipo H1, en acuerdo con lo establecido por la clasificación de la IUPAC, las cuales son características propias de

materiales mesoporosos. Este tipo de ciclo de histéresis indica que son materiales de porosidad bien definida y uniforme, lo cual se puede comprobar en la gráfica insertada en la Figura 4(A), en la cual se aprecia una distribución uniforme de diámetro de poro en el rango de 5-8 nm para todos los materiales. En lo que respecta al soporte puro, Mg-SBA-15, la cantidad de volumen de nitrógeno absorbido es mayor que la de los catalizadores sintetizados, lo que concuerda con los datos de la Tabla 5. La incorporación de la fase activa en ambos casos, monometálica o bimetálica, disminuyó el área superficial específica en más de  $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y el volumen de poro disminuyó de  $0.9$  a  $0.7 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Sin embargo, el diámetro promedio de los materiales no presenta un cambio significativo. Esto es una clara evidencia de la incorporación de la fase activa en las paredes del material, lo que podría estar bloqueando algunos los canales de poro.



**Figura 4.** Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno. Gráfica interior (A) correspondiente a la distribución de diámetro de poro para los materiales calculados a partir del método BJH.



**Tabla 5.** Propiedades texturales de los catalizadores y soporte (Mg-SBA-15) obtenidas a partir del análisis por fisisorción de nitrógeno.

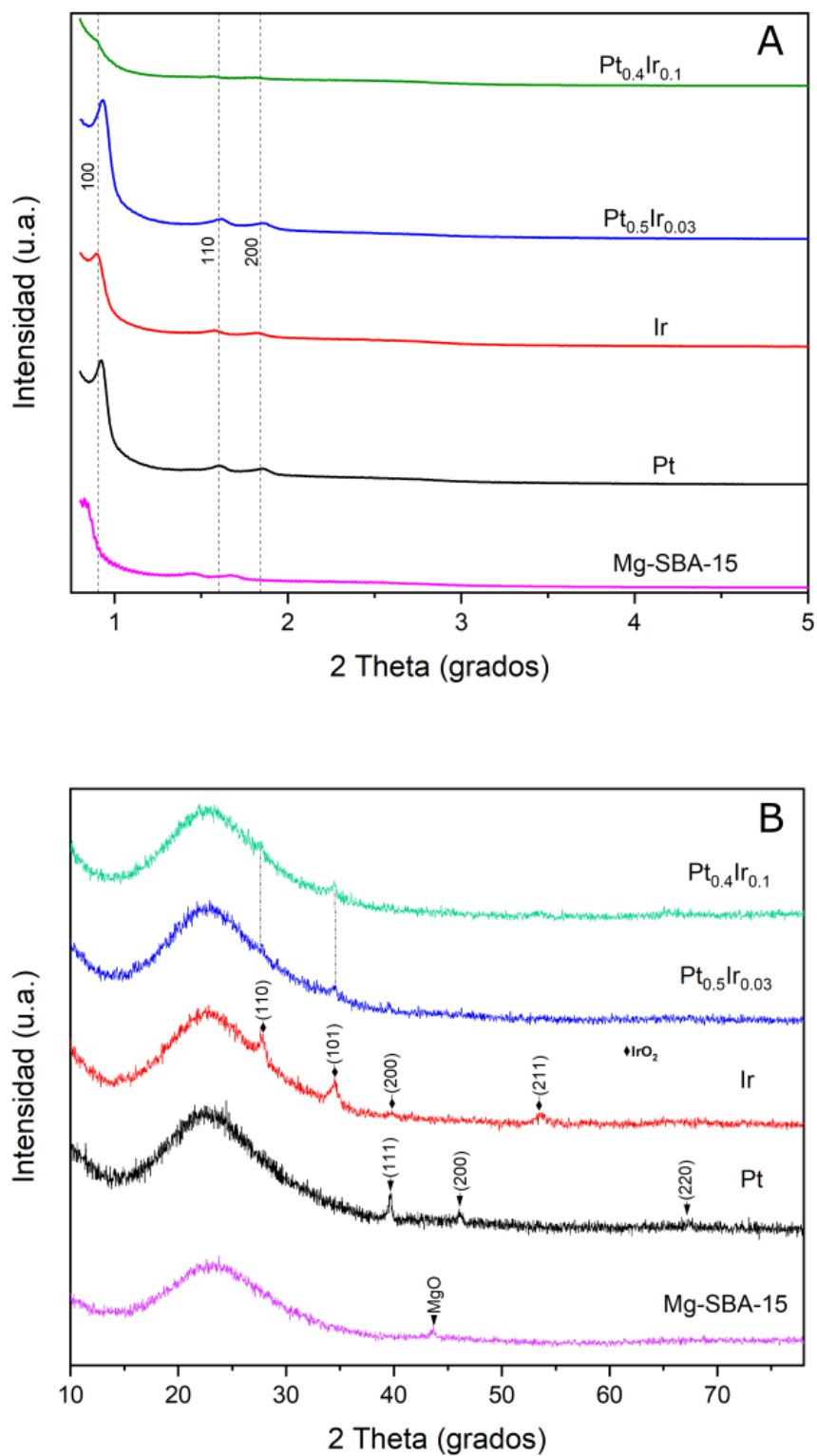
Muestra	$S_{\text{BET}}^a$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{mes}}^b$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$d_{\text{BJH}}^c$ (nm)
Pt	547	0.7	5
Ir	517	0.7	5.4
Pt <sub>0.5</sub> Ir <sub>0.03</sub>	528	0.7	5.6
Pt <sub>0.4</sub> Ir <sub>0.1</sub>	540	0.7	5.5
Mg-SBA-15	773	0.9	5.2

<sup>a</sup> Calculado por el método BET. <sup>b</sup> Volumen mesoporoso calculado a partir del método BJH. <sup>c</sup> Diámetro de poro calculado a partir del método BJH.

### 4.1.3 Difracción de rayos X

Los patrones de difracción del soporte Mg-SBA-15 y de los catalizadores Pt/Ir/Pt<sub>0.5</sub>Ir<sub>0.03</sub>/Pt<sub>0.4</sub>Ir<sub>0.1</sub> son mostradas en la Figura 5. De los patrones de rayos X a bajo ángulo, se puede apreciar una estructura similar de todas las muestras, las cuales presentaron tres picos de difracción que corresponden a reflexiones en las caras (100), (110) y (200), que son características a la mesoestructura hexagonal bidimensional  $p6mm$  de la SBA-15 (Li et al., 2017; Rioux et al., 2005). Este resultado puede indicar que indica que la estructura se mantuvo incluso después de la incorporación de las fases activas Pt e Ir.

Los patrones de difracción de rayos X de ángulo amplio de todos los materiales, Figura 5 (B), se observa una amplia difracción en valores de  $2\theta=23.5^\circ$ , esta difracción es característica de la sílice amorfa (Li et al., 2017). Para el soporte se puede notar una señal a  $2\theta=44^\circ$  correspondiente a óxidos de magnesio (Liu et al., 2008), la baja intensidad de esta señal es evidencia de una baja concentración de MgO. En el difractograma correspondiente al catalizador Pt se puede observar picos de reflexión a valores de  $2\theta=40^\circ$ ,  $46.5^\circ$  y  $68^\circ$ , los cuales podrían atribuirse a reflexiones de la estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc) de partículas de platino en la red de SBA-15 (Rioux et al., 2005). Sin embargo, al ser señales muy débiles, es probable que las partículas de platino sean inferiores a 3 nm. El catalizador a base de Ir muestra cuatro reflexiones a ángulos de  $2\theta=28^\circ$ ,  $34^\circ$ ,  $40^\circ$  y  $54^\circ$ , estas señales son idénticas las reportadas por Hu et al. (2012), las cuales fueron asignadas a la difracción de los planos (110), (101), (200) y (211) de IrO<sub>2</sub>. Los difractogramas de los catalizadores bimetálicos muestran una señal muy similar entre estos mostrando difracciones que pueden ser atribuidas tanto a Pt como a Ir, lo que puede indicar una fuerte interacción entre los metales en los materiales.



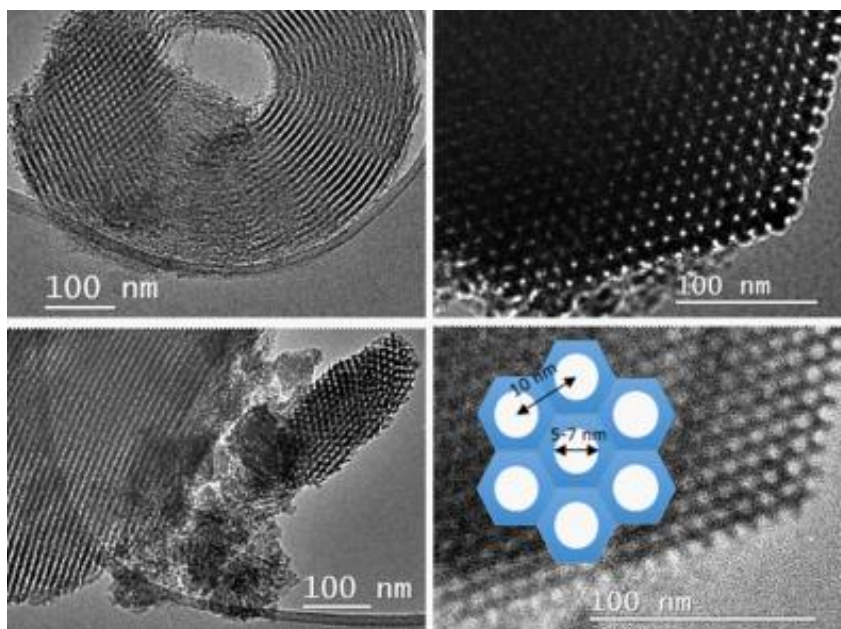
**Figura 5.** Patrones de difracción de rayos X de (A) bajo ángulo y (B) ángulo amplio para Mg-SBA-15, Pt, Ir,  $Pt_{0.5}Ir_{0.03}$  y  $Pt_{0.4}Ir_{0.1}$ .

#### 4.1.4 TEM

El estudio de la morfología y la distribución de las especies de metálicas en Mg-SBA-15 y los catalizadores (Pt/Ir/Pt<sub>0.5</sub>Ir<sub>0.03</sub>/Pt<sub>0.4</sub>Ir<sub>0.1</sub>) fue llevado a cabo por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM), mientras que el mapeo elemental por microscopía de transmisión de barrido (STEM).

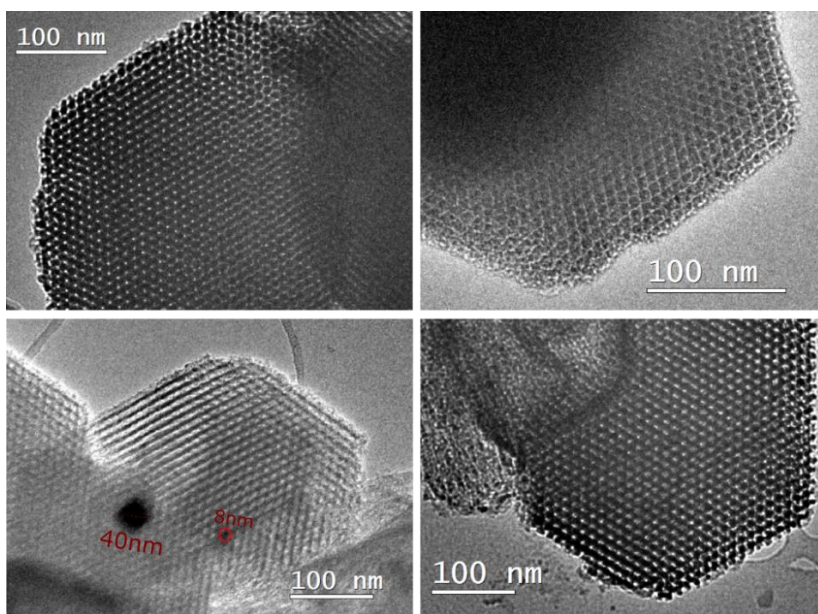
##### 4.1.4.1 Morfología

Las micrografías de alta resolución del soporte SBA-15 con Mg incorporado exhiben una estructura hexagonal bien ordenada característica de esta sílica mesoporosa, y una distribución de poro uniforme, tal como se observó en la distribución de estos canales en las imágenes presentadas en la Figura 6. Estos resultados concuerdan con la información obtenida por difracción de rayos X y adsorción de nitrógeno. Esto demuestran que las muestras poseen un arreglo de la mesoestructura ordenada en forma de hexágonos formando una estructura del tipo panal de abeja con diámetros de poro entre 5-7 nm y distancia interplanar cercana a 10 nm (Figura 6).

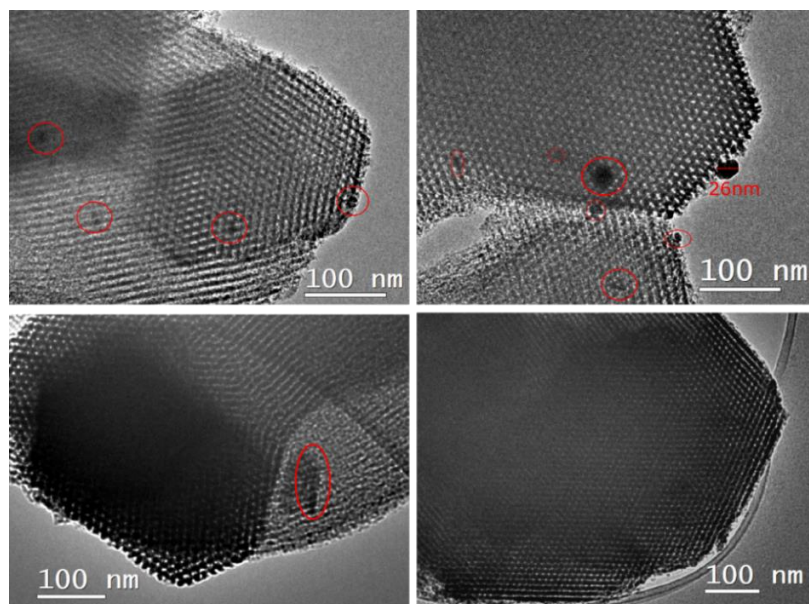


**Figura 6.** Micrografías de TEM del soporte Mg-SBA-15.

En las Figuras 7 y 8 se muestran las micrografías de los catalizadores monometálicos de platino e iridio, respectivamente. En las imágenes se observa que la estructura se mantuvo estable después de la incorporación del metal. En el caso del catalizador de Ir se puede observar con claridad la formación de partículas metálicas en las paredes y poros del soporte, bloqueando parcialmente algunos de estos canales de poro, lo que se puede asociar con la disminución del volumen de poro y del área superficial de los materiales.



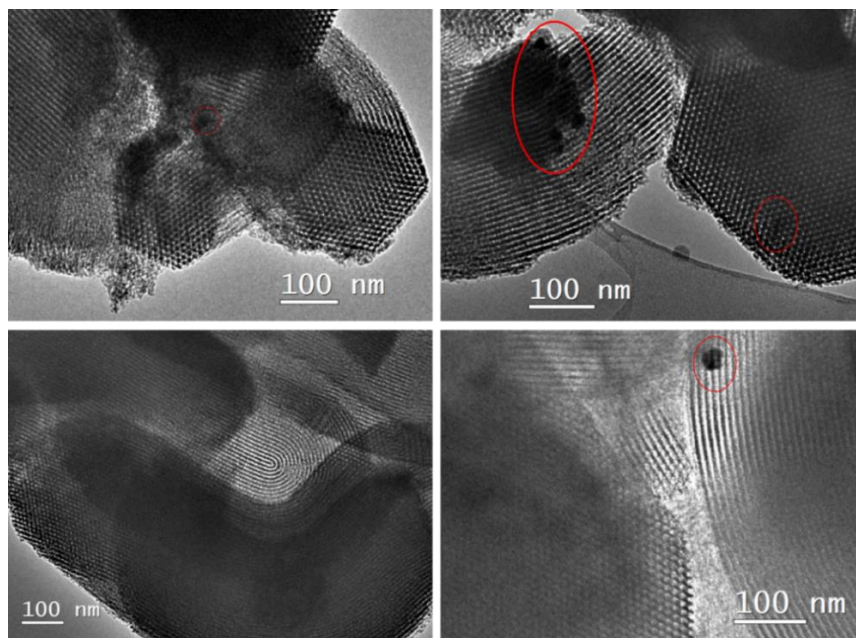
**Figura 7.** Imágenes TEM de Pt/Mg-SBA-15. El círculo rojo representa la sección de la primera imagen.



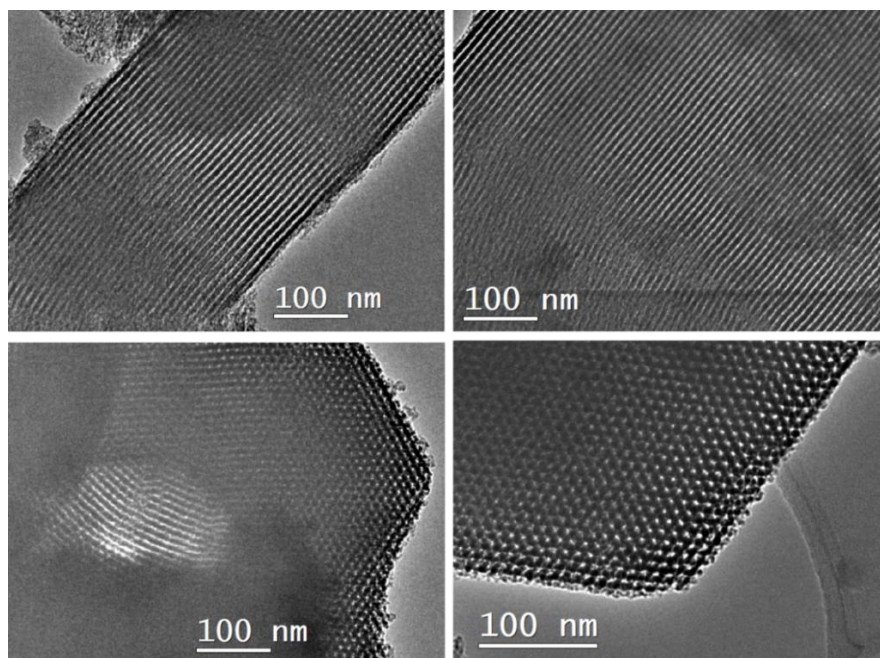
**Figura 8.** Imágenes TEM de Ir/Mg-SBA-15.



Del mismo modo, se puede apreciar que se mantiene la mesoestructura porosa con canales bien definidos en los catalizadores bimetálicos  $\text{Pt}_{0.5}\text{Ir}_{0.03}$  y  $\text{Pt}_{0.4}\text{Ir}_{0.1}$ , tal como se puede apreciar en las Figuras 9 y 10, respectivamente. Se puede concluir que la morfología del soporte no se ve afectada con la incorporación de los metales por el método de síntesis empleado.



**Figura 9.** Imágenes TEM de  $\text{Pt}_{0.5}\text{Ir}_{0.03}$ /Mg-SBA-15.

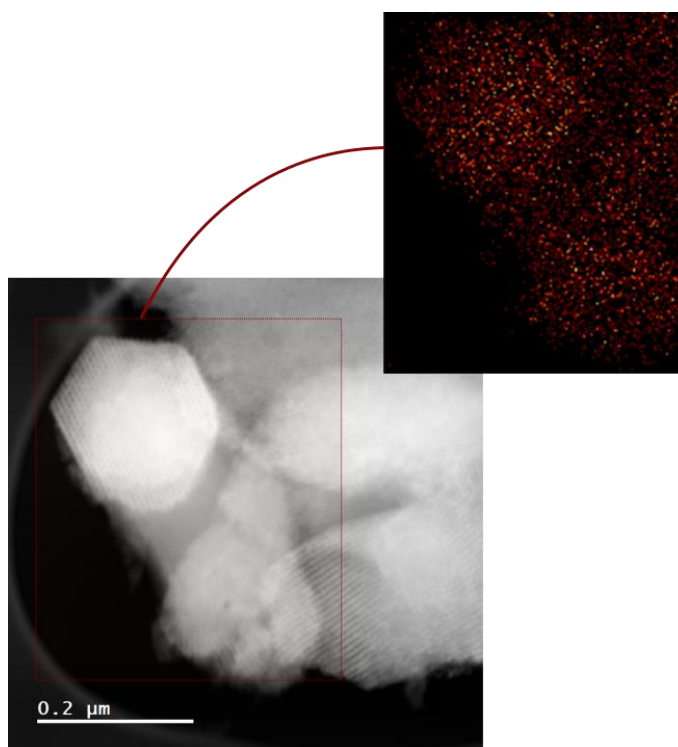


**Figura 10.** Imágenes TEM de  $\text{Pt}_{0.4}\text{Ir}_{0.1}$ /Mg-SBA-15.

En las micrografías de  $\text{Pt}_{0.5}\text{Ir}_{0.03}$  se puede apreciar, además, la presencia de partículas metálicas contenidas dentro de los poros de Mg-SBA-15 (zonas con círculo rojo en la Figura 9); los cuales tienen un tamaño entre 5-7 nm. De acuerdo con los resultados de adsorción de nitrógeno en este catalizador obtuvo un diámetro de poro ligeramente mayor al del soporte (de 5.2 a 5.6 nm), este cambio estructural observado nos sugiere un ligero ensanchamiento de los canales producido por la incorporación de los dos metales. Las imágenes de las micrografías correspondientes al catalizador  $\text{Pt}_{0.4}\text{Ir}_{0.1}$  (Figura 10) no se encuentra evidencia de la formación de partículas grandes y bien definidas, como fue el caso del catalizador bimetalico con menor carga de iridio. Esto puede sugerir una alta dispersión de las especies metálicas sobre la superficie.

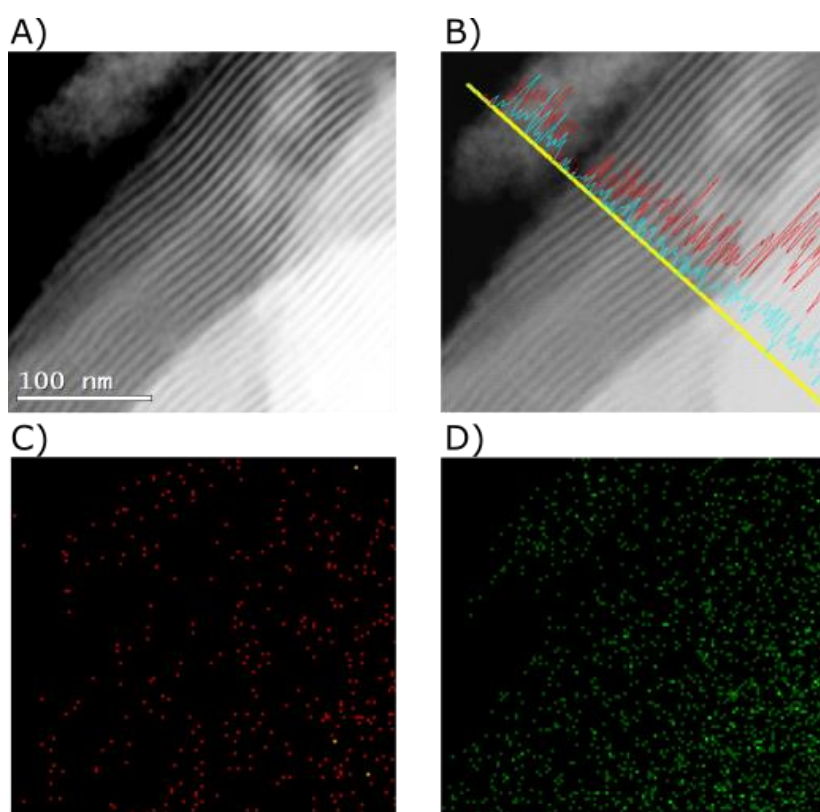
#### 4.1.4.2 Dispersión metálica

Se determinó la dispersión de las fases activas mediante un análisis de la técnica STEM-EDS. En todos los materiales se observó una alta dispersión y una distribución homogénea de la fase activa. En la Figura 11 se muestra el análisis de la composición química de la muestra, el magnesio es identificado aquí con puntos rojos y se puede apreciar una dispersión de estos en los canales de poro del material.



**Figura 11.** Mapeo elemental de magnesio en Mg-SBA-15 por STEM-EDS.

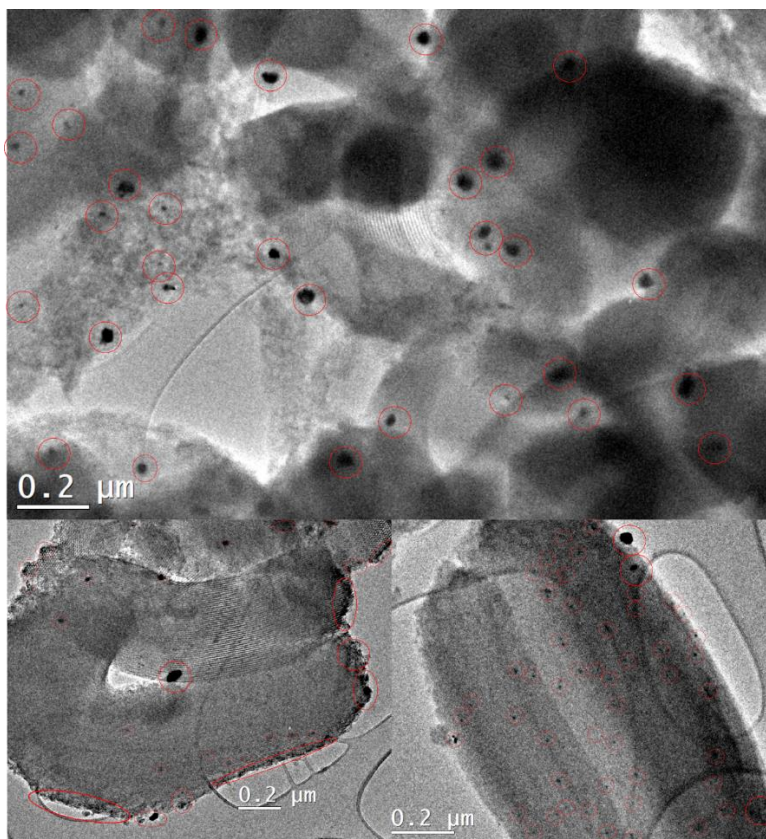
La Figura 12 corresponde al análisis del catalizador monometálico a base de Pt. La micrografía correspondiente se presenta en la Figura 12 (A). La señal roja corresponde a la cantidad de magnesio y la señal azul a la cantidad de platino. Al realizar un mapeo en línea (B) evidencia la presencia de las especies metálicas altamente dispersas y distribuidas homogéneamente. Los resultados del mapeo por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) para el platino y magnesio son presentados en la Figura 12 (C) y 12 (D), en el cual se puede notar una dispersión por homogénea en el material. Una clara diferencia puede observarse en las intensidades de estas señales, siendo la de platino más débil, lo que se interpreta como una menor cantidad metálica que la correspondiente al magnesio, tal como era esperado, ya que el porcentaje metálico en peso de platino es menor que el de magnesio.



**Figura 12.** Mapeo elemental de Pt/Mg-SBA-15. A) Micrografía electrónica. B) Análisis de rayos X en línea (la señal roja corresponde a la cantidad de magnesio y la señal azul a la cantidad de platino). Un análisis de dispersión metálica es presentado en C) y D) para platino y magnesio respectivamente.

A diferencia del catalizador a base de puro platino, en las imágenes del catalizador de iridio se observaron un gran número de partículas, tal como se puede ver en las micrografías de TEM presentadas en la Figura 13, señalando la presencia de estas partículas con un círculo de color rojo. No obstante, realizar una

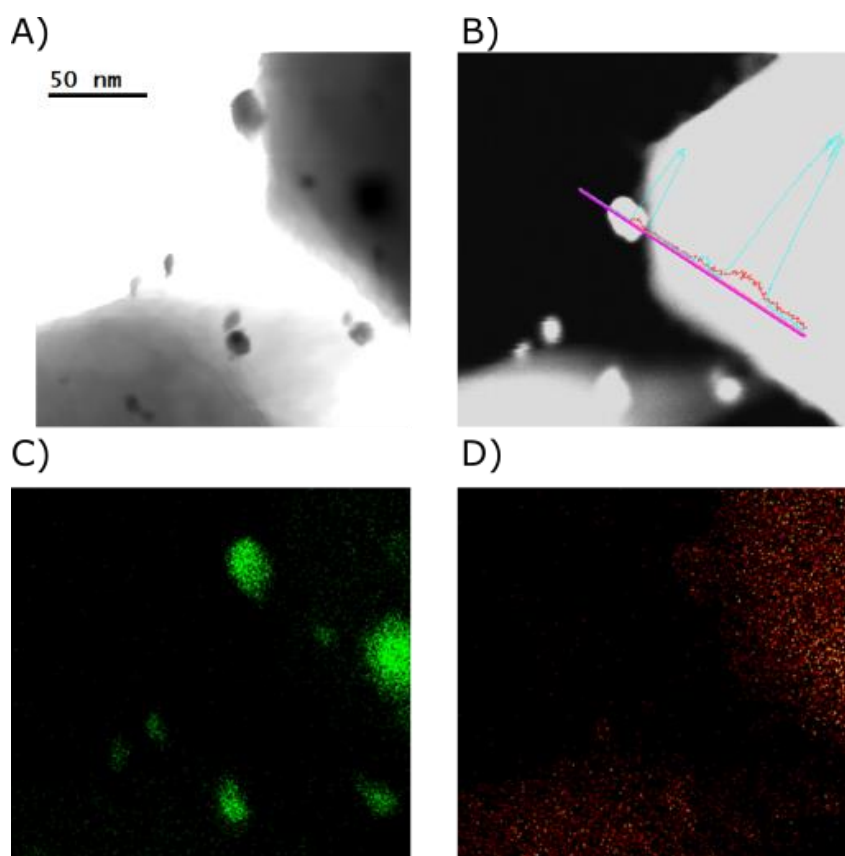
estadística de estas para reportar un tamaño de partícula promedio no fue posible dado que este tipo de estudio demanda un conteo de un número elevado de partículas (>500) para que sea representativo. Pese a esto, las imágenes son evidencia de la formación de nanopartículas (NPs) de iridio de gran tamaño sobre la superficie del soporte.



**Figura 13.** Dispersión metálica en el catalizador de Ir/Mg-SBA-15.

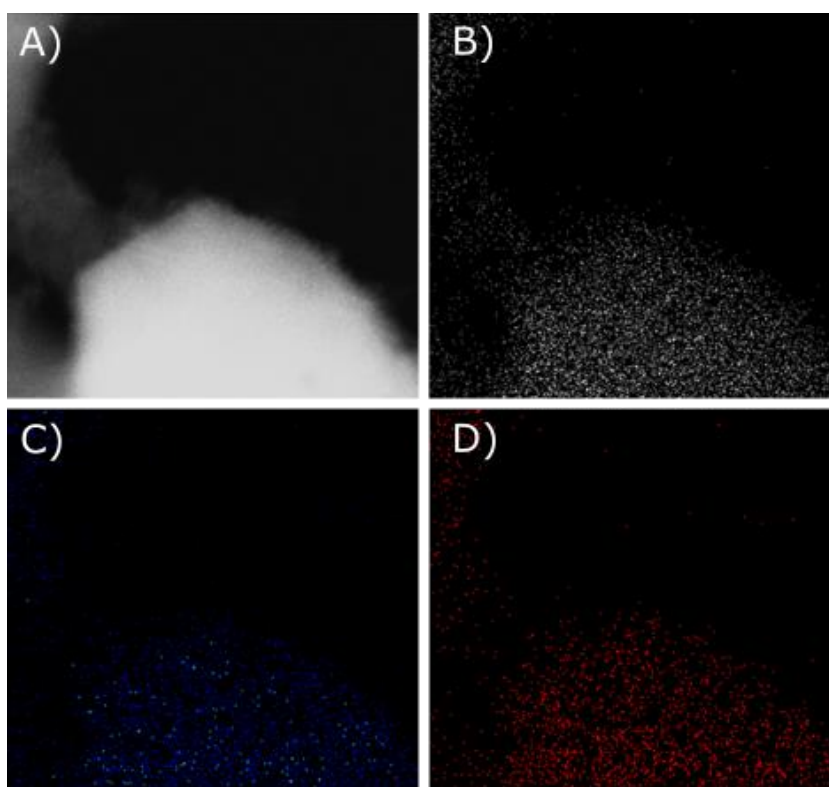
La Figura 14 presenta un análisis elemental de una micrografía para el catalizador Ir/Mg-SBA-15, en la que se observa claramente la presencia de nanopartículas (A). Un mapeo en línea (B) nos permite ver la composición de dos partículas de interés, en ambas se observa una señal alta que corresponde a la presencia de iridio (señal azul) y evidenciar la presencia de magnesio presente (señal roja). En un mapeo general se puede ver que el iridio sólo está presente en estas partículas (C), a diferencia del magnesio el cual se encuentra disperso homogéneamente en todo el material (D).



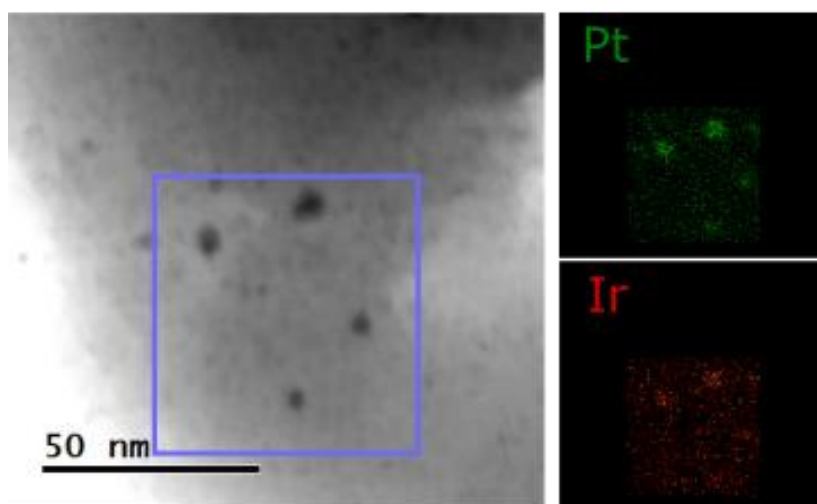


**Figura 14.** A) Micrografía electrónica en campo claro de Ir/Mg-SBA-15. Análisis de rayos X en línea (la señal azul corresponde a la cantidad de iridio y la señal roja a la cantidad de magnesio). Un análisis de dispersión metálica es presentado en C) y D) para iridio y magnesio respectivamente.

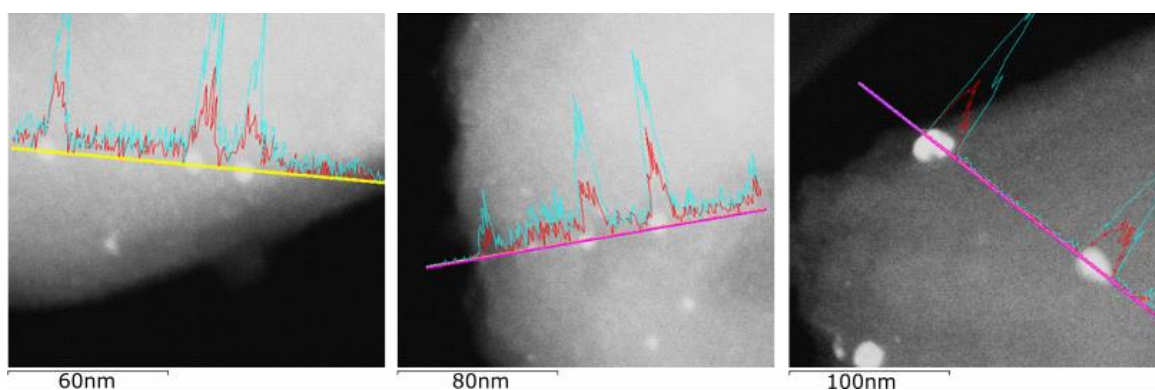
En lo que respecta a los catalizadores bimetálicos, además de la dispersión de la fase activa (Figura 15), se encontró evidencia de la formación de nanopartículas bimetálicas (Figura 16 y 17). En el catalizador bimetálico con mayor carga de iridio (0.1%), se encontró una dispersión homogénea de los soportados. En cambio, a una carga menor de iridio (0.03% Ir), se promueve la formación de nanopartículas bimetálicas sobre la superficie, tal como se observa en la zona analizada mediante el mapeo elemental presentado en la Figura 16, donde además se puede observar que la concentración metálica de platino e iridio están centradas en ciertas zonas. Al realizar un análisis de difracción de rayos X en línea (Figura 17) se observa una intensificación de ambas señales, platino e iridio, cuando se atraviesa las zonas donde se observan partículas metálicas. Estos análisis se realizaron en distintas regiones del catalizador y numerosas partículas de distinto tamaño, todas ellas convergen en el mismo resultado; por lo que podemos concluir que las partículas señaladas en la figura 10 también son bimetálicas.



**Figura 15.** Mapeo elemental de  $\text{Pt}_{0.4}\text{Ir}_{0.1}$  por STEM-EDS. A) Imagen electrónica, B) magnesio, C) platino y D) iridio.



**Figura 16.** Mapeo elemental de la sección delimitada por el recuadro azul del catalizador  $\text{Pt}_{0.5}\text{Ir}_{0.03}$ .



**Figura 17.** Análisis de dispersión de rayos X en zonas del catalizador  $\text{Pt}_{0.5}\text{Ir}_{0.03}$ . Señal azul corresponde a platino y señal roja a iridio.

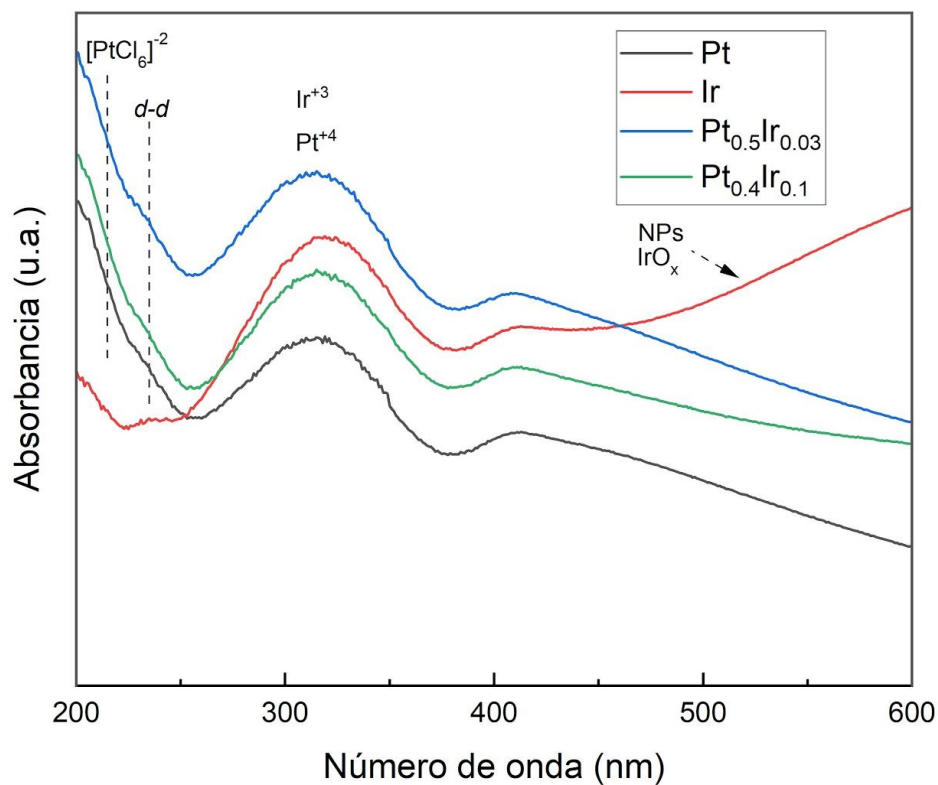
En un estudio sobre la preparación de NPs de  $\text{IrO}_2$  y Pt, usando SBA-15 como soporte (Kong et al., 2015); los autores concluyeron que los catalizadores presentaban una distribución uniforme de platino e iridio sobre la superficie. De acuerdo a los resultados del mapeo elemental de los componentes en los catalizadores bimetalicos (Figura 15), tanto el platino como el iridio están altamente dispersos sobre Mg-SBA-15, mientras que algunas micrografías de TEM exhiben una localización bien definida en las cavidades del soporte (Figura 9 y 16).

#### 4.1.5 Ultravioleta-Visible

Los espectros de reflectancia difusa en la región de ultravioleta-visible (DRS-UV-Vis) correspondientes a los catalizadores son presentados en la Figura 18. A cada espectro se le restó el espectro correspondiente al soporte Mg-SBA-15.

Los espectros DRS-UV-Vis correspondientes a los catalizadores mono- y bimetalicos muestran tres contribuciones principales, centradas alrededor de 215, 315 y 410 nm. La banda de absorción con máximo alrededor de 215 nm y un hombro observado a 235 nm para las muestras que contienen Pt, está asociada a la transferencia de carga (CT) del complejo octahedral  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  y a sus transiciones *d-d*, lo cual indica que esta especie tiene una fuerte interacción con el soporte. La banda de adsorción centrada a 315 nm es característica al efecto plasmónico de la interacción de la luz con partículas metálicas de un tamaño

pequeño, por lo tanto, esta banda de adsorción está asociada con la presencia de partículas metálicas altamente dispersas (Chytil et al., 2006).



**Figura 18.** Espectro UV-Vis de los catalizadores Pt, Ir, Pt<sub>0.5</sub>Ir<sub>0.03</sub> y Pt<sub>0.4</sub>Ir<sub>0.1</sub>.

Como fue observado por XRD y TEM (Figura 5 y Figura 13), las nanopartículas de iridio se encuentran dispersas en el soporte. Para sistemas bimetalicos la identificación de especies por espectroscopía UV-Vis nos sugiere una interacción más compleja entre sus componentes, con contribuciones a la absorbancia a ~215 nm y entre 270-340 nm para especies metálicas de Pt e Ir. La banda de adsorción observada alrededor de los 410 nm puede ser asociada con la presencia de especies oxidadas de Pt e Ir. Además, podemos notar un incremento gradual de esta banda en el espectro correspondiente a la muestra Ir/MgSBA-15, lo cual está asociado con la presencia de nanopartículas de óxido de iridio de diferentes tamaños (Xu et al., 2015).

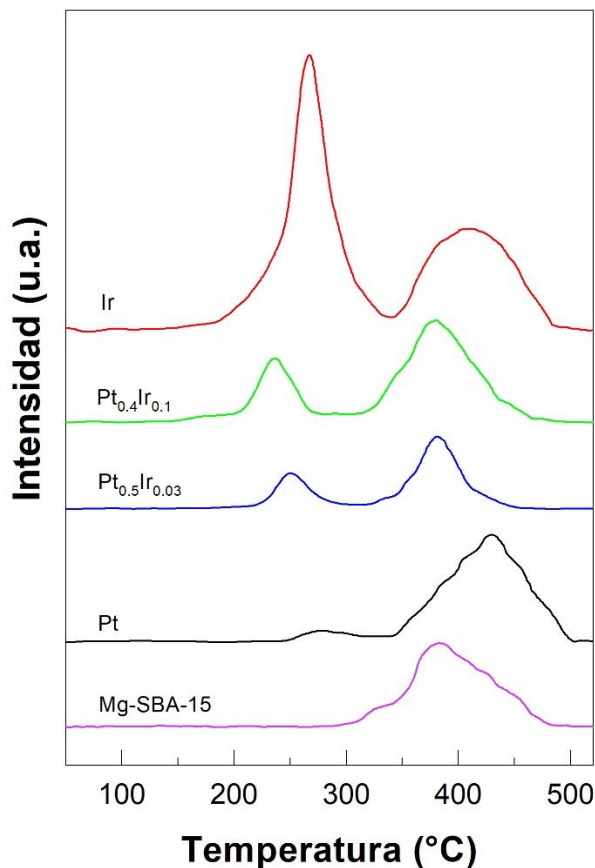
#### 4.1.6 Reducción a temperatura programada

En la Figura 19 se muestran los perfiles de reducción a temperatura programada para el soporte y los catalizadores. La señal del soporte puro presenta un pico ancho de reducción, en cual está centrado a 390 °C. La presencia de este pico de reducción está asociada con la reducción de las especies de Mg que interaccionan fuertemente con la superficie de la SBA-15.

En el perfil de reducción correspondiente al catalizador a base de platino, se puede apreciar un pico ancho similar al presente en el soporte, el cual está centrado a 440 °C, lo que sugiere que la presencia de platino provocó un aumento de la interacción de las especies de Mg con la superficie. Adicionalmente, esta muestra presenta un pico de reducción de menor intensidad alrededor de 280 °C, la cual es atribuida a la reducción de especies de platino oxidadas. La baja intensidad de este pico sugiere que las especies de Pt pudieran estar en estado reducido previo al proceso de reducción a temperatura programada, de ahí un menor consumo de hidrógeno.

El catalizador a base de iridio también mostro dos picos de reducción, 265 °C y 390 °C. El pico de reducción observado en 265 °C fue asociado con la reducción de especies de iridio en estado de óxido, mientras que la reducción observada a 390 °C es debido a la reducción de las especies de Mg. La reducción de las especies de Mg fue a la misma temperatura que el caso del soporte puro, lo que sugiere que el Ir no promueve una interacción de las especies de Mg con el soporte, tal como sucedió cuando se adicionó el platino (reducción observada a 390 °C). Por otro lado, haciendo analogía con lo observado en el catalizador que contiene platino, la intensidad del pico de reducción asociado a las especies de óxido de iridio que es mucho más intenso en comparación con el catalizador a base de platino. Lo que sugiere que las especies de iridio se encuentran principalmente en estado de óxido.

Ambos catalizadores bimetálicos presentaron un pico de reducción a 390 °C, el cual es asociado a la reducción de especies de óxido de magnesio. Sin embargo, el consumo de hidrógeno para estos catalizadores fue mucho menos, siendo muchos más bajo para la muestra  $Pt_{0.5}Ir_{0.03}$ . Esto podría ser debido a que una fracción de iones de magnesio están cubiertos por la fase activa, sugiriendo que probablemente las especies activas (Pt e Ir) están interactuando en la superficie principalmente sobre las especies de Mg. Finalmente, los catalizadores bimetálicos presentaron una reducción a 250 °C y 240 °C, para la muestra  $Pt_{0.5}Ir_{0.03}$  y  $Pt_{0.4}Ir_{0.1}$ , respectivamente. La intensidad de esta señal fue menor en el caso de la muestra  $Pt_{0.5}Ir_{0.03}$ , lo que sugiere que el Pt está interactuando sinérgicamente con las especies de Ir, probablemente una fracción de las especies de Ir se autoreduce debido a la presencia de especies de Pt.

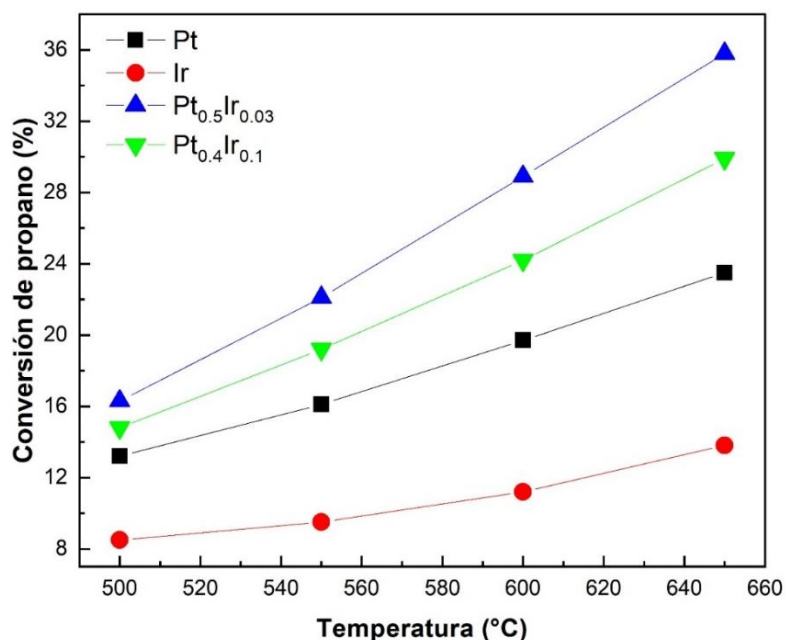


**Figura 19.** Perfiles de H<sub>2</sub>-TPR del soporte (Mg-SBA-15) y los catalizadores (Pt, Pt<sub>0.5</sub>Ir<sub>0.03</sub>, Pt<sub>0.4</sub>Ir<sub>0.1</sub> e Ir).

## 4.2 Actividad catalítica

La conversión obtenida para cada catalizador, la selectividad y el rendimiento a propeno son presentadas en la Tabla 6 y la Figura 20. La Tabla 6 muestra los porcentajes de conversión de propano a 500 y 650 °C para todos los catalizadores. El catalizador a base de iridio presentó la menor conversión, alcanzando 13.8% a la temperatura máxima de reacción de 650 °C, lo que concuerda con los estudios reportados (Martin et al., 2018). El platino muestra una conversión mayor que la de iridio, alcanzando 23.5% de conversión a la temperatura más alta. Sin embargo, siempre la conversión alcanzada por parte de los monometálicos está por debajo de la conversión alcanzada por los catalizadores bimetalicos. Estos resultados sugieren que podría existir un efecto sinérgico entre el platino e iridio. En particular, el catalizador bimetalico con el menor contenido de iridio (Pt<sub>0.5</sub>Ir<sub>0.03</sub>) fue el que logró alcanzar el mayor grado de conversión de propano, en todo el intervalo de temperatura. Este resultado es muy interesante, ya que

este catalizador,  $Pt_{0.5}Ir_{0.03}$ , tiene un contenido de platino muy cercano al del catalizador a base de platino puro, y tan solo contiene un 0.03% de iridio, suficiente para aumentar en más del 50% la conversión de propano que se obtiene a la temperatura de 650 °C. Los resultados concuerdan con Vicerich et al. (2013), quienes reportaron un efecto sinérgico al probar catalizadores bimetálicos Pt-Ir/ $Al_2O_3$  y Pt-Ir/ $TiO_2$  al ser más activos que sus contrapartes monometálicas debido a una interacción más fuerte entre metales, Pt-Ir, que metal-soporte. Los máximos de conversión se alcanzaron a 650 °C siguiendo el siguiente orden:  $Pt_{0.5}Ir_{0.03} > Pt_{0.4}Ir_{0.1} > Pt > Ir$ .



**Figura 20.** Conversión de propano (%) en la reacción de deshidrogenación oxidativa de propano con  $CO_2$ .

Analizando los resultados de selectividad, podemos apreciar que los productos obtenidos sobre el catalizador a base de puro platino, en todo el intervalo de temperatura estudiado, fueron metano, etano, eteno y propeno. Por otro lado, sobre el catalizador a base de puro iridio se observaron solamente los productos de metano, etileno y propeno, excepto para la temperatura más elevada (650 °C), a la cual se observó la producción de etano. A medida que se incorporó el iridio al sistema catalítico, no solo se incrementó la conversión de propano, sino que además incrementó la selectividad hacia la producción propeno y se inhibió la producción de metano, etano y eteno.

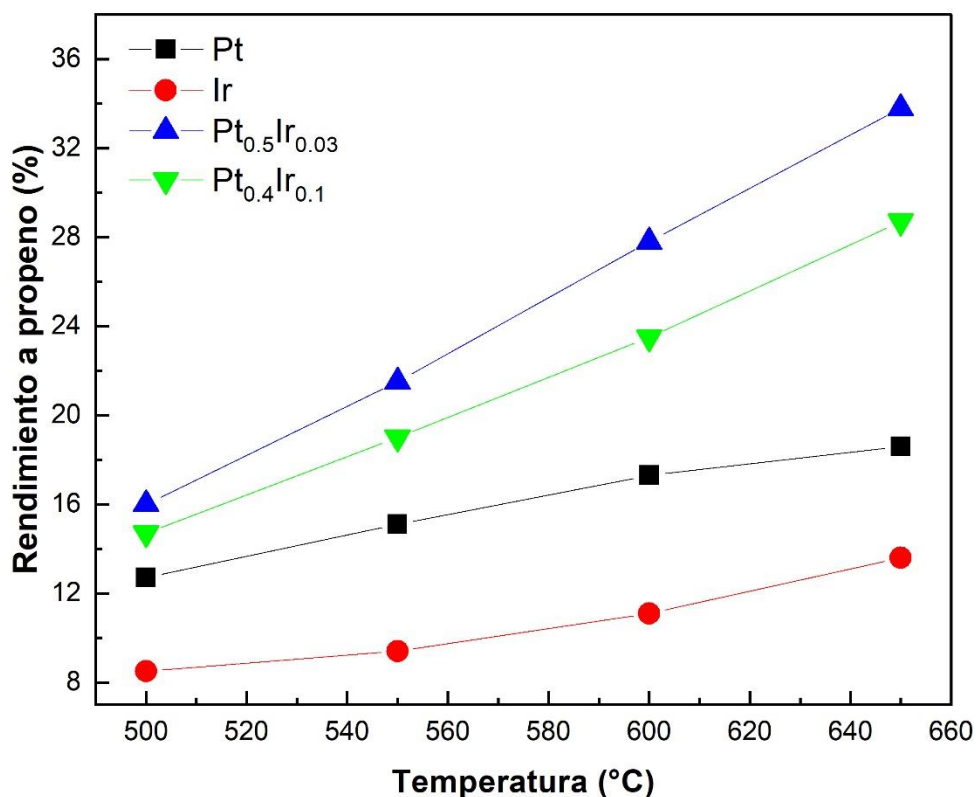
**Tabla 6.** Conversión, selectividad y rendimiento de los materiales catalíticos evaluados en el intervalo de temperaturas de 500-650 °C en ODH.

Catalizador	Conversión	Selectividad (%)				Rendimiento a propeno (%)
		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	
<b>500 °C</b>						
Pt	13.2	2.6	1.1	0.3	96	12.7
Ir	8.5	0.5	-	-	99.5	8.5
Pt <sub>0.5</sub> Ir <sub>0.03</sub>	16.3	1.5	0.4	-	98.1	16.0
Pt <sub>0.4</sub> Ir <sub>0.1</sub>	14.8	1	-	-	99	14.7
<b>550 °C</b>						
Pt	16.1	3.6	1.9	0.5	94	15.1
Ir	9.5	0.6	-	-	99.4	9.4
Pt <sub>0.5</sub> Ir <sub>0.03</sub>	22.1	2	0.8	-	97.2	21.5
Pt <sub>0.4</sub> Ir <sub>0.1</sub>	19.2	1	-	-	99	19.0
<b>600 °C</b>						
Pt	19.7	8.2	2.9	0.9	88	17.3
Ir	11.2	1	-	-	99	11.1
Pt <sub>0.5</sub> Ir <sub>0.03</sub>	28.9	2.4	1.1	0.2	96.3	27.8
Pt <sub>0.4</sub> Ir <sub>0.1</sub>	24.2	2.7	0.3	-	97	23.5
<b>650 °C</b>						
Pt	23.5	13.9	4.8	2.3	79	18.6
Ir	13.8	1.3	0.5	-	98.2	13.6
Pt <sub>0.5</sub> Ir <sub>0.03</sub>	35.8	3.5	1.6	0.4	94.5	33.8
Pt <sub>0.4</sub> Ir <sub>0.1</sub>	29.9	3.1	0.9	-	96	28.7

De la Figura 20 y la Tabla 6 se puede concluir un comportamiento similar de los catalizadores en la reacción de deshidrogenación oxidativa de propano, en la que la conversión de propano aumenta con respecto a la temperatura de reacción. Para catalizadores bimetalicos este aumento se ve más pronunciado, alcanzando conversiones de propano hasta del 35.8% a la temperatura máxima.

La Figura 21 muestra el rendimiento producido de propeno sobre los catalizadores estudiados. El mayor rendimiento en la obtención de propeno fue observado sobre el catalizador a base de iridio. Por otro lado, en términos del rendimiento del producto de mayor interés (propileno), el catalizador a base de puro platino no resulta tan interesante, en comparación con los catalizadores bimetalicos. La modificación del sistema catalítico con una baja proporción de iridio, resultó en la obtención de tasas de rendimiento de propeno elevadas, las cuales son bastante competitivas con lo reportado en la literatura (Tabla 2).





**Figura 21.** Rendimiento a propileno en función de la temperatura durante la reacción de deshidrogenación oxidativa de propano con CO<sub>2</sub>.

En el año 2015, Infantes-Molina et al. estudiaron el efecto promotor de la incorporación de Ir y Pt sobre catalizadores de RuS<sub>2</sub>/SBA-15 para evaluar su desempeño en la hidrodeshidrogenación de fenol. Los autores concluyeron que una baja carga metálica aumentaba significativamente la actividad catalítica para esa reacción y una baja concentración de los metales activos en el soporte generaba una mejor distribución y exposición de la fase activa. En nuestro caso una carga metálica baja de iridio (<0.5% en peso) en los catalizadores bimetalicos tuvo en efecto sinérgico sobre el platino, mejorando significativamente su desempeño catalítico para la ODH de propano bajo la presencia de CO<sub>2</sub> como agente oxidante suave.

Se han realizado numerosos estudios enfocados hacia la mejora en la conversión catalítica de propano a propeno vía deshidrogenación sobre catalizadores de Pt/SBA-15, como hemos discutido, uno de los factores más relevantes ha sido la incorporación de promotores, tales como Ir, Ce, In, La, Fe, entre otros

(Qiu et al., 2019). En todos los catalizadores los promotores no afectaron significativamente las propiedades texturales del catalizador Pt-M/SBA-15, pero sí la estabilidad de las partículas metálicas de platino, disminuyendo la sinterización de estas.

Se sabe que, los catalizadores de platino suelen alcanzar una conversión de propano entre 30-50%, utilizando oxígeno como fuente oxidativa, y selectividad hacia la producción de propileno del 90%, si las condiciones de reacción y del proceso son óptimas (Tabla 1). Pero para el proceso de ODH de propano con  $\text{CO}_2$ , principalmente estudiada con óxidos, la conversión de propano es menor al 40% entre 500-650 °C (Tabla 2). En nuestro caso el catalizador Pt/Mg-SBA-15 alcanzó 23% de conversión a 650 °C. Por otro lado, vemos que el desempeño catalítico del iridio fue bajo (13.8% a 650 °C). Sin embargo, la interacción Pt-Ir mejoró significativamente la conversión de propano, logrando alcanzar 35.8% de conversión de propano a 650 °C para  $\text{Pt}_{0.5}\text{Ir}_{0.03}$ . Esta mejora la atribuimos a que en estos catalizadores se exhibe una mejor dispersión de los metales en el soporte (Figura 15), además se propone que la mejora puede ser también debido a un efecto sinérgico debido a la incorporación de Ir, tal como siguieren los resultados de TPR. De manera, que el optimizar la carga metálica de la relación Pt-Ir, puede mejorar aún más el desempeño de estos catalizadores.

## Capítulo 5. Conclusiones

---

- Se logró la obtención de soportes del tipo SBA-15 con magnesio incorporado en una misma síntesis.
- Se sintetizaron catalizadores monometálicos y bimetálicos a base de Pt e Ir por la técnica de impregnación de mojado incipiente.
- El soporte Mg-SBA-15 se mantuvo estable después de la incorporación de platino e iridio.
- Se encontró la formación de nanopartículas bimetálicas Pt-Ir y se relacionó directamente a la carga metálica de los componentes.
- La incorporación de iridio al catalizador Pt/Mg-SBA-15 promovió una mejor dispersión de las fases activas en los sistemas bimetálicos.
- Se mostró un efecto sinérgico en la incorporación de iridio a catalizadores de platino al aumentar la conversión de propano en la reacción de deshidrogenación oxidativa suave de propano usando CO<sub>2</sub> como oxidante suave.
- El catalizador bimetálico Pt<sub>0.5</sub>Ir<sub>0.03</sub>, presentó un mejor desempeño catalítico, logrando una conversión de propano máxima de 35.8% y una selectividad a C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> de 94.5% a 650 °C.

## Literatura citada

---

- Ansari, M. B., Park, S. E. 2012. Carbon dioxide utilization as a soft oxidant and promoter in catalysis. *Energy and Environmental Science*, 5(11), 9419–9437. doi:10.1039/c2ee22409g
- Atanga, M. A., Rezaei, F., Jawad, A., Fitch, M., Rownaghi, A. A. 2018. Oxidative dehydrogenation of propane to propylene with carbon dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 220(August 2017), 429–445. doi:10.1016/j.apcatb.2017.08.052
- Bustamante, F., Enick, R. M., Cugini, A. V., Killmeyer, R. P., Howard, B. H., Rothenberger, K. S., Ciocco, M. V., Morreale, B. D., Chattopadhyay, S., Shi, S. 2004. High-temperature kinetics of the homogeneous reverse water-gas shift reaction. *AIChE Journal*, 50(5), 1028–1041. doi:10.1002/aic.10099
- Carrero, C., Kauer, M., Dinse, A., Wolfram, T., Hamilton, N., Trunschke, A., Schlögl, R., Schomäcker, R. 2014. High performance (VOx)<sub>n</sub>-(TiOx) m/SBA-15 catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane. *Catalysis Science and Technology*, 4(3), 786–794. doi:10.1039/c3cy00625e
- Cavani, F., Ballarini, N., Cericola, A. 2007. Oxidative dehydrogenation of ethane and propane: How far from commercial implementation? *Catalysis Today*, 127(1–4), 113–131. doi:10.1016/j.cattod.2007.05.009
- Cavani, F., Trifirò, F. 1995. The oxidative dehydrogenation of ethane and propane as an alternative way for the production of light olefins. *Catalysis Today*, 24(3), 307–313. doi:10.1016/0920-5861(95)00051-G
- Chen, M., Xu, J., Liu, Y.-M., Cao, Y., He, H.-Y., Zhuang, J.-H. 2010. Supported indium oxide as novel efficient catalysts for dehydrogenation of propane with carbon dioxide. *Applied Catalysis A: General*, 377(1–2), 35–41. doi:10.1016/J.APCATA.2010.01.011
- Choi, S.-W., Kim, W.-G., So, J.-S., Moore, J. S., Liu, Y., Dixit, R. S., Pendergast, J. G., Sievers, C., Sholl, D. S., Nair, S., Jones, C. W. 2017. Propane dehydrogenation catalyzed by gallosilicate MFI zeolites with perturbed acidity. *Journal of Catalysis*, 345, 113–123. doi:10.1016/J.JCAT.2016.11.017
- Chytil, S., Glomm, W. R., Kvande, I., Tiejun, Z., Blekkan, E. A. 2006. Platinum nanoparticles incorporated in mesoporous silica SBA-15 by the deposition-precipitation method. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 162, 513–520. doi:10.1016/S0167-2991(06)80947-X
- D’Ippolito, S. A., Gutierrez, L. B., Pieck, C. L. 2012. Optimal Ir/Pt ratio for the ring opening of decalin in zeolite supported catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 445–446, 195–203. doi:10.1016/j.apcata.2012.08.037
- Díaz Velásquez, J. de J., Rodríguez, G., Carballo, L. 2011. Deshidrogenación Oxidativa de Isobutano. *Ingeniería e Investigación*, 31(48), 5–11.
- Dinse, A., Khennache, S., Frank, B., Hess, C., Herbert, R., Wrabetz, S., Schlögl, R., Schomäcker, R. 2009. Oxidative dehydrogenation of propane on silica (SBA-15) supported vanadia catalysts: A kinetic investigation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 307(1–2), 43–50. doi:10.1016/j.molcata.2009.03.008
- Fan, X., Li, J., Zhao, Z., Wei, Y., Liu, J., Duan, A., Jiang, G. 2015. Dehydrogenation of propane over PtSn/SBA-15 catalysts: effect of the amount of metal loading and state. *RSC Advances*, 5(36), 28305–28315. doi:10.1039/c5ra01480h

- Feng, J., Zhang, M., Yang, Y. 2014. Dehydrogenation of propane on Pt or PtSn catalysts with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or SBA-15 support. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 22(11), 1232–1236. doi:10.1016/j.cjche.2013.07.001
- Hu, W., Wang, Y., Hu, X., Zhou, Y., Chen, S. 2012. Three-dimensional ordered macroporous IrO<sub>2</sub> as electrocatalyst for oxygen evolution reaction in acidic medium. *Journal of Materials Chemistry*, 22(13), 6010–6016. doi:10.1039/c2jm16506f
- Iglesias-Juez, A., Beale, A. M., Maaijen, K., Weng, T. C., Glatzel, P., Weckhuysen, B. M. 2010. A combined in situ time-resolved UV-Vis, Raman and high-energy resolution X-ray absorption spectroscopy study on the deactivation behavior of Pt and PtSn propane dehydrogenation catalysts under industrial reaction conditions. *Journal of Catalysis*, 276(2), 268–279. doi:10.1016/j.jcat.2010.09.018
- Infantes-Molina, A., Pawelec, B., Fierro, J. L. G., Loricera, C. V., Jiménez-López, A., Rodríguez-Castellón, E. 2015. Effect of Ir and Pt Addition on the HDO Performance of RuS<sub>2</sub>/SBA-15 Sulfide Catalysts. *Topics in Catalysis*, 58(4–6), 247–257. doi:10.1007/s11244-015-0366-0
- Kong, F. D., Liu, J., Ling, A. X., Xu, Z. Q., Wang, H. Y., Kong, Q. S. 2015. Preparation of IrO<sub>2</sub> nanoparticles with SBA-15 template and its supported Pt nanocomposite as bifunctional oxygen catalyst. *Journal of Power Sources*, 299(16), 170–175. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.08.105
- Krylov, O. V., Mamedov, A. K., Mirzabekova, S. R. 1995. The regularities in the interaction of alkanes with CO<sub>2</sub> on oxide catalysts. *Catalysis Today*, 24(3), 371–375. doi:10.1016/0920-5861(95)00061-J
- Li, B., Xu, Z., Chu, W., Luo, S., Jing, F. 2017. Ordered mesoporous Sn-SBA-15 as support for Pt catalyst with enhanced performance in propane dehydrogenation. *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*, 38(4), 726–735. doi:10.1016/S1872-2067(17)62805-5
- Li, B., Xu, Z., Jing, F., Luo, S., Chu, W. 2017. Facile one-pot synthesized ordered mesoporous Mg-SBA-15 supported PtSn catalysts for propane dehydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, 533, 17–27. doi:10.1016/j.apcata.2016.12.026
- Li, H., Yue, Y., Miao, C., Xie, Z., Hua, W., Gao, Z. 2007. Dehydrogenation of ethylbenzene and propane over Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> catalysts in the presence of CO<sub>2</sub>. *Catalysis Communications*, 8(9), 1317–1322. doi:10.1016/J.CATCOM.2006.11.034
- Liu, W., Lai, S. Y., Dai, H., Wang, S., Sun, H., Au, C. T. 2008. MgO-modified VO<sub>x</sub>/SBA-15 as catalysts for the oxidative dehydrogenation of n-butane. *Catalysis Today*, 131(1–4), 450–456. doi:10.1016/j.cattod.2007.10.054
- Maddah, H. A. 2018. A Comparative Study between Propane Dehydrogenation (PDH) Technologies and Plants in Saudi Arabia. *American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences (ASRJETS)*, 45(1), 49–63. from [http://asrjetsjournal.org/index.php/American\\_Scientific\\_Journal/article/view/4244](http://asrjetsjournal.org/index.php/American_Scientific_Journal/article/view/4244)
- Martin, R., Kim, M., Franklin, A., Bian, Y., Asthagiri, A., Weaver, J. F. 2018. Adsorption and oxidation of propane and cyclopropane on IrO<sub>2</sub>(110). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(46), 29264–29273. doi:10.1039/c8cp06125d
- Michorczyk, P., Ogonowski, J. 2003. Dehydrogenation of propane in the presence of carbon dioxide over oxide-based catalysts. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 78(1), 41–47.

doi:10.1023/A:1022501613772

- Michorczyk, P., Ogonowski, J., Niemczyk, M. 2010. Investigation of catalytic activity of CrSBA-1 materials obtained by direct method in the dehydrogenation of propane with CO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis A: General*, 374(1–2), 142–149. doi:10.1016/j.apcata.2009.11.040
- Nakagawa, K., Kajita, C., Ikenaga, N., Nishitani-Gamo, M., Ando, T., Suzuki, T. 2003. Dehydrogenation of light alkanes over oxidized diamond-supported catalysts in the presence of carbon dioxide. *Catalysis Today*, 84(3–4), 149–157. doi:10.1016/S0920-5861(03)00268-2
- Qiu, Y., Li, X., Zhang, Y., Xie, C., Zhou, S., Wang, R., Luo, S. Z., Jing, F., Chu, W. 2019. Various Metals (Ce, In, La, and Fe) Promoted Pt/Sn-SBA-15 as Highly Stable Catalysts for Propane Dehydrogenation [Research-article]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 58, 10804–10818. doi:10.1021/acs.iecr.9b01413
- Ren, Y., Hua, W., Yue, Y., Gao, Z. 2008. Dehydrogenation of propane to propene over phosphorus-modified HZSM-5 supported Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 95(1), 113–122. doi:10.1007/s11144-008-5339-x
- Ren, Y., Zhang, F., Hua, W., Yue, Y., Gao, Z. 2009. ZnO supported on high silica HZSM-5 as new catalysts for dehydrogenation of propane to propene in the presence of CO<sub>2</sub>. *Catalysis Today*, 148(3–4), 316–322. doi:10.1016/J.CATTOD.2009.05.011
- Ricca, A., Palma, V., Iaquaniello, G., Palo, E., Salladini, A. 2017. Highly selective propylene production in a membrane assisted catalytic propane dehydrogenation. *Chemical Engineering Journal*, 330(May), 1119–1127. doi:10.1016/j.cej.2017.08.064
- Rioux, R. M., Song, H., Hoefelmeyer, J. D., Yang, P., Somorjai, G. A. 2005. High-surface-area catalyst design: Synthesis, characterization, and reaction studies of platinum nanoparticles in mesoporous SBA-15 silica. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(6), 2192–2202. doi:10.1021/jp048867x
- Ruelas-Leyva, J. P., Mata-Martinez, A., Talavera-López, A., Gómez, S. A., Jimenez-Lam, S. A., Fuentes, G. A. 2018. Dehydrogenation of Propane to Propylene with Highly Stable Catalysts of Pt-Sn Supported Over Mesoporous Silica KIT-6. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 16(10). doi:10.1515/ijcre-2017-0247
- Sattler, J. J. H. B., Ruiz-Martinez, J., Santillan-Jimenez, E., Weckhuysen, B. M. 2014. Catalytic Dehydrogenation of Light Alkanes on Metals and Metal Oxides. *Chemical Reviews*, 114(20), 10613–10653. doi:10.1021/cr5002436
- Sheintuch, M., Liron, O., Ricca, A., Palma, V. 2016. Propane dehydrogenation kinetics on supported Pt catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 516, 17–29. doi:10.1016/j.apcata.2016.02.009
- Shi, J., Zhou, Y., Zhang, Y., Zhou, S., Zhang, Z., Kong, J., Guo, M. 2014. Synthesis of magnesium-modified mesoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with enhanced catalytic performance for propane dehydrogenation. *Journal of Materials Science*, 49(16), 5772–5781. doi:10.1007/s10853-014-8303-3
- Shi, L., Wang, Y., Yan, B., Song, W., Shao, D., Lu, A. H. 2018. Progress in selective oxidative dehydrogenation of light alkanes to olefins promoted by boron nitride catalysts. *Chemical Communications*, 54(78), 10936–10946. doi:10.1039/c8cc04604b

- Shiju, N. R., Anilkumar, M., Mirajkar, S. P., Gopinath, C. S., Rao, B. S., Satyanarayana, C. V. 2005. Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene over vanadia-alumina catalysts in the presence of nitrous oxide: structure-activity relationship. *Journal of Catalysis*, 230(2), 484–492. doi:10.1016/J.JCAT.2005.01.010
- Solymosi, F., Tolmacsov, P., Kedves, K. 2003. CO<sub>2</sub> reforming of propane over supported Rh. *Journal of Catalysis*, 216(1–2), 377–385. doi:10.1016/S0021-9517(02)00071-4
- Sun, A., Qin, Z., Wang, J. 2002. Reaction coupling of ethylbenzene dehydrogenation with water-gas shift. *Applied Catalysis A: General*, 234, 179–189.
- Takahara, I., Saito, M., Inaba, M., Murata, K. 2005. Dehydrogenation of propane over a silica-supported vanadium oxide catalyst. *Catalysis Letters*, 102(3–4), 201–205. doi:10.1007/s10562-005-5856-4
- Takehira, K., Ohishi, Y., Shishido, T., Kawabata, T., Takaki, K., Zhang, Q., Wang, Y. 2004. Behavior of active sites on Cr-MCM-41 catalysts during the dehydrogenation of propane with CO<sub>2</sub>. *Journal of Catalysis*, 224(2), 404–416. doi:10.1016/J.JCAT.2004.03.014
- Vicerich, M. A., Benitez, V. M., Especel, C., Epron, F., Pieck, C. L. 2013. Influence of iridium content on the behavior of Pt-Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt-Ir/TiO<sub>2</sub> catalysts for selective ring opening of naphthenes. *Applied Catalysis A: General*, 453, 167–174. doi:10.1016/j.apcata.2012.12.015
- Xu, B., Zheng, B., Hua, W., Yue, Y., Gao, Z. 2006. Support effect in dehydrogenation of propane in the presence of CO<sub>2</sub> over supported gallium oxide catalysts. *Journal of Catalysis*, 239(2), 470–477. doi:10.1016/J.JCAT.2006.02.017
- Xu, D., Diao, P., Jin, T., Wu, Q., Liu, X., Guo, X., Gong, H., Li, F., Xiang, M., Ronghai, Y. 2015. Iridium Oxide Nanoparticles and Iridium/Iridium Oxide Nanocomposites: Photochemical Fabrication and Application in Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(30), 16738–16749. doi:10.1021/acsami.5b04504
- Zhang, Y., Zhou, Y., Huang, L., Zhou, S., Sheng, X., Wang, Q., Zhang, C. 2015. Structure and catalytic properties of the Zn-modified ZSM-5 supported platinum catalyst for propane dehydrogenation. *Chemical Engineering Journal*, 270, 352–361. doi:10.1016/j.cej.2015.01.008
- Ansari, M. B., Park, S. E. 2012. Carbon dioxide utilization as a soft oxidant and promoter in catalysis. *Energy and Environmental Science*, 5(11), 9419–9437. doi:10.1039/c2ee22409g
- Atanga, M. A., Rezaei, F., Jawad, A., Fitch, M., Rownaghi, A. A. 2018. Oxidative dehydrogenation of propane to propylene with carbon dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 220(August 2017), 429–445. doi:10.1016/j.apcatb.2017.08.052
- Bustamante, F., Enick, R. M., Cugini, A. V., Killmeyer, R. P., Howard, B. H., Rothenberger, K. S., Ciocco, M. V., Morreale, B. D., Chattopadhyay, S., Shi, S. 2004. High-temperature kinetics of the homogeneous reverse water-gas shift reaction. *AIChE Journal*, 50(5), 1028–1041. doi:10.1002/aic.10099
- Carrero, C., Kauer, M., Dinse, A., Wolfram, T., Hamilton, N., Trunschke, A., Schlögl, R., Schomäcker, R. 2014. High performance (VO<sub>x</sub>)<sub>n</sub>-(TiO<sub>x</sub>)<sub>m</sub>/SBA-15 catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane. *Catalysis Science and Technology*, 4(3), 786–794. doi:10.1039/c3cy00625e
- Cavani, F., Ballarini, N., Cericola, A. 2007. Oxidative dehydrogenation of ethane and propane: How far from commercial implementation? *Catalysis Today*, 127(1–4), 113–131. doi:10.1016/j.cattod.2007.05.009

- Cavani, F., Trifirò, F. 1995. The oxidative dehydrogenation of ethane and propane as an alternative way for the production of light olefins. *Catalysis Today*, 24(3), 307–313. doi:10.1016/0920-5861(95)00051-G
- Chen, M., Xu, J., Liu, Y.-M., Cao, Y., He, H.-Y., Zhuang, J.-H. 2010. Supported indium oxide as novel efficient catalysts for dehydrogenation of propane with carbon dioxide. *Applied Catalysis A: General*, 377(1–2), 35–41. doi:10.1016/J.APCATA.2010.01.011
- Choi, S.-W., Kim, W.-G., So, J.-S., Moore, J. S., Liu, Y., Dixit, R. S., Pendergast, J. G., Sievers, C., Sholl, D. S., Nair, S., Jones, C. W. 2017. Propane dehydrogenation catalyzed by gallosilicate MFI zeolites with perturbed acidity. *Journal of Catalysis*, 345, 113–123. doi:10.1016/J.JCAT.2016.11.017
- Chytil, S., Glomm, W. R., Kvande, I., Tiejun, Z., Blekkan, E. A. 2006. Platinum nanoparticles incorporated in mesoporous silica SBA-15 by the deposition-precipitation method. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 162, 513–520. doi:10.1016/S0167-2991(06)80947-X
- D’Ippolito, S. A., Gutierrez, L. B., Pieck, C. L. 2012. Optimal Ir/Pt ratio for the ring opening of decalin in zeolite supported catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 445–446, 195–203. doi:10.1016/j.apcata.2012.08.037
- Díaz Velásquez, J. de J., Rodríguez, G., Carballo, L. 2011. Deshidrogenación Oxidativa de Isobutano. *Ingeniería e Investigación*, 31(48), 5–11.
- Dinse, A., Khennache, S., Frank, B., Hess, C., Herbert, R., Wrabetz, S., Schlögl, R., Schomäcker, R. 2009. Oxidative dehydrogenation of propane on silica (SBA-15) supported vanadia catalysts: A kinetic investigation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 307(1–2), 43–50. doi:10.1016/j.molcata.2009.03.008
- Fan, X., Li, J., Zhao, Z., Wei, Y., Liu, J., Duan, A., Jiang, G. 2015. Dehydrogenation of propane over PtSn/SBA-15 catalysts: effect of the amount of metal loading and state. *RSC Advances*, 5(36), 28305–28315. doi:10.1039/c5ra01480h
- Feng, J., Zhang, M., Yang, Y. 2014. Dehydrogenation of propane on Pt or PtSn catalysts with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or SBA-15 support. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 22(11), 1232–1236. doi:10.1016/j.cjche.2013.07.001
- Hu, W., Wang, Y., Hu, X., Zhou, Y., Chen, S. 2012. Three-dimensional ordered macroporous IrO<sub>2</sub> as electrocatalyst for oxygen evolution reaction in acidic medium. *Journal of Materials Chemistry*, 22(13), 6010–6016. doi:10.1039/c2jm16506f
- Iglesias-Juez, A., Beale, A. M., Maaijen, K., Weng, T. C., Glatzel, P., Weckhuysen, B. M. 2010. A combined in situ time-resolved UV-Vis, Raman and high-energy resolution X-ray absorption spectroscopy study on the deactivation behavior of Pt and PtSn propane dehydrogenation catalysts under industrial reaction conditions. *Journal of Catalysis*, 276(2), 268–279. doi:10.1016/j.jcat.2010.09.018
- Infantes-Molina, A., Pawelec, B., Fierro, J. L. G., Loricera, C. V., Jiménez-López, A., Rodríguez-Castellón, E. 2015. Effect of Ir and Pt Addition on the HDO Performance of RuS<sub>2</sub>/SBA-15 Sulfide Catalysts. *Topics in Catalysis*, 58(4–6), 247–257. doi:10.1007/s11244-015-0366-0
- Kong, F. D., Liu, J., Ling, A. X., Xu, Z. Q., Wang, H. Y., Kong, Q. S. 2015. Preparation of IrO<sub>2</sub> nanoparticles with SBA-15 template and its supported Pt nanocomposite as bifunctional oxygen catalyst. *Journal of Power Sources*, 299(16), 170–175. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.08.105



- Krylov, O. V., Mamedov, A. K., Mirzabekova, S. R. 1995. The regularities in the interaction of alkanes with CO<sub>2</sub> on oxide catalysts. *Catalysis Today*, 24(3), 371–375. doi:10.1016/0920-5861(95)00061-J
- Li, B., Xu, Z., Chu, W., Luo, S., Jing, F. 2017. Ordered mesoporous Sn-SBA-15 as support for Pt catalyst with enhanced performance in propane dehydrogenation. *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*, 38(4), 726–735. doi:10.1016/S1872-2067(17)62805-5
- Li, B., Xu, Z., Jing, F., Luo, S., Chu, W. 2017. Facile one-pot synthesized ordered mesoporous Mg-SBA-15 supported PtSn catalysts for propane dehydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, 533, 17–27. doi:10.1016/j.apcata.2016.12.026
- Li, H., Yue, Y., Miao, C., Xie, Z., Hua, W., Gao, Z. 2007. Dehydrogenation of ethylbenzene and propane over Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> catalysts in the presence of CO<sub>2</sub>. *Catalysis Communications*, 8(9), 1317–1322. doi:10.1016/J.CATCOM.2006.11.034
- Liu, W., Lai, S. Y., Dai, H., Wang, S., Sun, H., Au, C. T. 2008. MgO-modified VO<sub>x</sub>/SBA-15 as catalysts for the oxidative dehydrogenation of n-butane. *Catalysis Today*, 131(1–4), 450–456. doi:10.1016/j.cattod.2007.10.054
- Maddah, H. A. 2018. A Comparative Study between Propane Dehydrogenation (PDH) Technologies and Plants in Saudi Arabia. *American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences (ASRJETS)*, 45(1), 49–63. from [http://asrjetsjournal.org/index.php/American\\_Scientific\\_Journal/article/view/4244](http://asrjetsjournal.org/index.php/American_Scientific_Journal/article/view/4244)
- Martin, R., Kim, M., Franklin, A., Bian, Y., Asthagiri, A., Weaver, J. F. 2018. Adsorption and oxidation of propane and cyclopropane on IrO<sub>2</sub>(110). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(46), 29264–29273. doi:10.1039/c8cp06125d
- Michorczyk, P., Ogonowski, J. 2003. Dehydrogenation of propane in the presence of carbon dioxide over oxide-based catalysts. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 78(1), 41–47. doi:10.1023/A:1022501613772
- Michorczyk, P., Ogonowski, J., Niemczyk, M. 2010. Investigation of catalytic activity of CrSBA-1 materials obtained by direct method in the dehydrogenation of propane with CO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis A: General*, 374(1–2), 142–149. doi:10.1016/j.apcata.2009.11.040
- Nakagawa, K., Kajita, C., Ikenaga, N., Nishitani-Gamo, M., Ando, T., Suzuki, T. 2003. Dehydrogenation of light alkanes over oxidized diamond-supported catalysts in the presence of carbon dioxide. *Catalysis Today*, 84(3–4), 149–157. doi:10.1016/S0920-5861(03)00268-2
- Qiu, Y., Li, X., Zhang, Y., Xie, C., Zhou, S., Wang, R., Luo, S. Z., Jing, F., Chu, W. 2019. Various Metals (Ce, In, La, and Fe) Promoted Pt/Sn-SBA-15 as Highly Stable Catalysts for Propane Dehydrogenation [Research-article]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 58, 10804–10818. doi:10.1021/acs.iecr.9b01413
- Ren, Y., Hua, W., Yue, Y., Gao, Z. 2008. Dehydrogenation of propane to propene over phosphorus-modified HZSM-5 supported Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 95(1), 113–122. doi:10.1007/s11144-008-5339-x
- Ren, Y., Zhang, F., Hua, W., Yue, Y., Gao, Z. 2009. ZnO supported on high silica HZSM-5 as new catalysts for dehydrogenation of propane to propene in the presence of CO<sub>2</sub>. *Catalysis Today*, 148(3–4), 316–322.

doi:10.1016/J.CATTOD.2009.05.011

- Ricca, A., Palma, V., Iaquaniello, G., Palo, E., Salladini, A. 2017. Highly selective propylene production in a membrane assisted catalytic propane dehydrogenation. *Chemical Engineering Journal*, 330(May), 1119–1127. doi:10.1016/j.cej.2017.08.064
- Rioux, R. M., Song, H., Hoefelmeyer, J. D., Yang, P., Somorjai, G. A. 2005. High-surface-area catalyst design: Synthesis, characterization, and reaction studies of platinum nanoparticles in mesoporous SBA-15 silica. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(6), 2192–2202. doi:10.1021/jp048867x
- Ruelas-Leyva, J. P., Mata-Martinez, A., Talavera-López, A., Gómez, S. A., Jimenez-Lam, S. A., Fuentes, G. A. 2018. Dehydrogenation of Propane to Propylene with Highly Stable Catalysts of Pt-Sn Supported Over Mesoporous Silica KIT-6. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 16(10). doi:10.1515/ijcre-2017-0247
- Sattler, J. J. H. B., Ruiz-Martinez, J., Santillan-Jimenez, E., Weckhuysen, B. M. 2014. Catalytic Dehydrogenation of Light Alkanes on Metals and Metal Oxides. *Chemical Reviews*, 114(20), 10613–10653. doi:10.1021/cr5002436
- Sheintuch, M., Liron, O., Ricca, A., Palma, V. 2016. Propane dehydrogenation kinetics on supported Pt catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 516, 17–29. doi:10.1016/j.apcata.2016.02.009
- Shi, J., Zhou, Y., Zhang, Y., Zhou, S., Zhang, Z., Kong, J., Guo, M. 2014. Synthesis of magnesium-modified mesoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with enhanced catalytic performance for propane dehydrogenation. *Journal of Materials Science*, 49(16), 5772–5781. doi:10.1007/s10853-014-8303-3
- Shi, L., Wang, Y., Yan, B., Song, W., Shao, D., Lu, A. H. 2018. Progress in selective oxidative dehydrogenation of light alkanes to olefins promoted by boron nitride catalysts. *Chemical Communications*, 54(78), 10936–10946. doi:10.1039/c8cc04604b
- Shiju, N. R., Anilkumar, M., Mirajkar, S. P., Gopinath, C. S., Rao, B. S., Satyanarayana, C. V. 2005. Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene over vanadia-alumina catalysts in the presence of nitrous oxide: structure-activity relationship. *Journal of Catalysis*, 230(2), 484–492. doi:10.1016/J.JCAT.2005.01.010
- Solymsi, F., Tolmacsov, P., Kedves, K. 2003. CO<sub>2</sub> reforming of propane over supported Rh. *Journal of Catalysis*, 216(1–2), 377–385. doi:10.1016/S0021-9517(02)00071-4
- Sun, A., Qin, Z., Wang, J. 2002. Reaction coupling of ethylbenzene dehydrogenation with water-gas shift. *Applied Catalysis A: General*, 234, 179–189.
- Takahara, I., Saito, M., Inaba, M., Murata, K. 2005. Dehydrogenation of propane over a silica-supported vanadium oxide catalyst. *Catalysis Letters*, 102(3–4), 201–205. doi:10.1007/s10562-005-5856-4
- Takehira, K., Ohishi, Y., Shishido, T., Kawabata, T., Takaki, K., Zhang, Q., Wang, Y. 2004. Behavior of active sites on Cr-MCM-41 catalysts during the dehydrogenation of propane with CO<sub>2</sub>. *Journal of Catalysis*, 224(2), 404–416. doi:10.1016/J.JCAT.2004.03.014
- Vicerich, M. A., Benitez, V. M., Especel, C., Epron, F., Pieck, C. L. 2013. Influence of iridium content on the behavior of Pt-Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt-Ir/TiO<sub>2</sub> catalysts for selective ring opening of naphthenes. *Applied Catalysis A: General*, 453, 167–174. doi:10.1016/j.apcata.2012.12.015
- Xu, B., Zheng, B., Hua, W., Yue, Y., Gao, Z. 2006. Support effect in dehydrogenation of propane in the

presence of CO<sub>2</sub> over supported gallium oxide catalysts. *Journal of Catalysis*, 239(2), 470–477. doi:10.1016/J.JCAT.2006.02.017

Xu, D., Diao, P., Jin, T., Wu, Q., Liu, X., Guo, X., Gong, H., Li, F., Xiang, M., Ronghai, Y. 2015. Iridium Oxide Nanoparticles and Iridium/Iridium Oxide Nanocomposites: Photochemical Fabrication and Application in Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(30), 16738–16749. doi:10.1021/acsami.5b04504

Zhang, Y., Zhou, Y., Huang, L., Zhou, S., Sheng, X., Wang, Q., Zhang, C. 2015. Structure and catalytic properties of the Zn-modified ZSM-5 supported platinum catalyst for propane dehydrogenation. *Chemical Engineering Journal*, 270, 352–361. doi:10.1016/j.cej.2015.01.008

## Anexo

---

### Elección de soporte.

Se sintetizaron materiales mesoporosos del tipo  $Mg_{(x)}$ -SBA-15 ( $x=0, 1, 2, 3, 5\%$ ) a fin de buscar el porcentaje metálico de magnesio óptimo. Las propiedades texturales de estos materiales son presentadas en la Tabla 7. El material con 2% Mg presentó la mayor área superficial específica y mayor volumen de poro, estos son los parámetros más importantes a tener en cuenta al momento de la elección de un material para preparar catalizadores soportados. Al comparar estos resultados con los reportados por el grupo de Li et al., 2017 encontramos que, aunque se siguieron métodos similares de síntesis, nuestros materiales presentan casi el doble de área superficial, mayor volumen de poro y un diámetro de poro comparable. Al exceder el 2% de carga metálica en los materiales, el área superficial y el volumen de poro disminuyen, lo que sugiere una obstrucción por parte del magnesio en los poros del material.

**Tabla 7.** Propiedades texturales de los materiales  $Mg_{(x)}$ -SBA-15 ( $x= 1, 2, 3, 5\%$ wt) obtenidas a partir del análisis por fisisorción de nitrógeno.

Muestra	$S_{BET}^a$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$V_{mes}^b$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$d_{BJH}^c$ (nm)
SBA-15	631.9	0.82	5.2
1%Mg-SBA-15	673.8	0.82	6.5
2%Mg-SBA-15	773.1	0.90	5.2
3%Mg-SBA-15	432.4	0.63	5.0
5%Mg-SBA-15	318.8	0.44	4.9

<sup>a</sup> Calculado por el método BET. <sup>b</sup> Volumen mesoporoso calculado a partir del método BJH. <sup>c</sup> Diámetro de poro calculado a partir del método BJH.

Para poder conocer el porcentaje metálico real que hay en cada muestra se llevó a cabo un análisis de composición química de estos materiales por ICP-OES (Tabla 8). Se encontró una carga metálica de magnesio mayor a la esperada en los materiales de 1, 3 y 5%.

**Tabla 8.** Composición química de los materiales Mg<sub>(x)</sub>-SBA-15 (x= 1, 2, 3, 5%wt) obtenidas a partir del análisis por ICP-OES.

Muestra	%SiO <sub>2</sub>	%Mg
<b>1%Mg-SBA-15</b>	97.35	2.65
<b>2%Mg-SBA-15</b>	98.63	1.37
<b>3%Mg-SBA-15</b>	90.5	9.5
<b>5%Mg-SBA-15</b>	86.3	13.7

Si bien la diferencia en el porcentaje metálico de magnesio en la muestra 2%Mg-SBA-15 puede ser explicada por una incorporación parcial de los iones de este en la síntesis, lo observado en los demás materiales solo puede ser atribuido a un error en los cálculos o mediciones. Li y col., 2017, concluyen que la actividad catalítica de materiales a base de Pt-Sn soportados en Mg<sub>(x)</sub>-SBA-15 (x=0, 1, 2, 4, 6%) en deshidrogenación directa de propano es mayor cuando se tiene 2% de magnesio alcanzando una conversión de propano del 43% y una selectividad al propileno del 99%. Este resultado, aunado a las propiedades texturales presentados en la Tabla 7 nos llevó a la elección de 2%Mg-SBA-15 para usarlo como soporte en la síntesis de los catalizadores.