

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE ETANO CON CO_2 PARA LA
PRODUCCIÓN DE ETILENO UTILIZANDO NANOCATALIZADORES DE Mo Y Co
SOPORTADOS**

Por:

QUÍM. LUNA ROCIO LÓPEZ RODRÍGUEZ

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO EN:
MAESTRO EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN PROCESOS
SUSTENTABLES**

ASESOR

DR. GERARDO ANTONIO FLORES ESCAMILLA

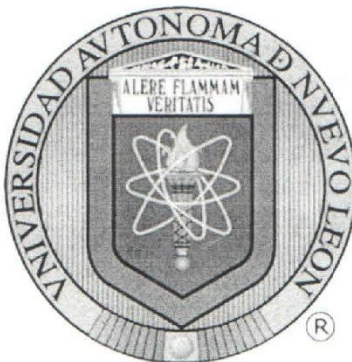
CO-ASESOR INTERNO:

DR. JOSÉ JULIÁN CANO GÓMEZ

CO-ASESOR EXTERNO:

DR. SERGIO AARÓN JIMÉNEZ LAM

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE ETANO CON CO_2 PARA LA
PRODUCCIÓN DE ETILENO UTILIZANDO NANOCATALIZADORES DE Mo Y Co
SOPORTADOS**

Por:

QUÍM. LUNA ROCIO LÓPEZ RODRÍGUEZ

COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO EN:
**MAESTRO EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN PROCESOS
SUSTENTABLES**

ASESOR

DR. GERARDO ANTONIO FLORES ESCAMILLA

CO-ASESOR INTERNO:

DR. JOSÉ JULIÁN CANO GÓMEZ

CO-ASESOR EXTERNO:

DR. SERGIO AARÓN JIMÉNEZ LAM

Monterrey, Nuevo León, México. 26 de Marzo, 2026

DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE ETANO CON CO₂ PARA LA
PRODUCCIÓN DE ETILENO UTILIZANDO NANOCATALIZADORES DE Mo Y Co
SOPORTADOS

Revisión de tesis:

DR. ANGEL MARTINEZ HERNANDEZ
Comité tutorial

DR. CARLOS JAVIER LUCIO ORTIZ
Comité tutorial

DR. IVAN ALONSO SANTOS LÓPEZ
Comité tutorial

DR. JAVIER RIVERA DE LA ROSA
Subdirector de Posgrado

DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE ETANO CON CO₂ PARA LA
PRODUCCIÓN DE ETILENO UTILIZANDO NANOCATALIZADORES DE Mo Y Co
SOPORTADOS

Asesores de tesis:

DR. GERARDO ANTONIO FLORES ESCAMILLA
Asesor

DR. JOSÉ JULIÁN CANO GÓMEZ
Co-Asesor Interno

DR. SERGIO AARÓN JIMÉNEZ LAM
Co-Asesor Externo

Deshidrogenación oxidativa de etano con CO₂ para la producción de etileno utilizando nanocatalizadores de Mo y Co soportados

Por Quím. Luna Rocio López Rodríguez

RESUMEN

**Luna Rocio López
Rodríguez**

Fecha de graduación:
Agosto, 2026

Número de páginas:
100

Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas

Título del estudio: Deshidrogenación oxidativa de etano con CO₂ para la producción de etileno utilizando nanocatalizadores de Mo y Co soportados
Candidata a grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables.

Propósito y método de estudio: Se evaluó el desempeño de catalizadores de molibdeno y cobalto soportados en titanosilicatos (TS1) y zeolitas SAPO11 en la reacción de deshidrogenación oxidativa de etano (ODH) utilizando CO₂ como agente oxidante suave. El objetivo central fue favorecer la producción de etileno, planteando una alternativa termodinámicamente favorable respecto al craqueo térmico convencional y orientada a la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero mediante la valorización del CO₂. La metodología consistió en la síntesis de los soportes mediante métodos hidrotérmicos y la posterior incorporación de las fases activas metálicas (al 3% en peso nominal) mediante impregnación húmeda incipiente. La caracterización de los materiales se realizó mediante difracción de rayos X (DRX) para determinar las fases cristalinas, fisisorción de N₂ a -196 °C para determinar el área superficial específica y la porosidad, espectroscopía UV-Vis y Raman para la especiación estructural, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) para los estados de oxidación y la determinación semi-cuantitativa de la cantidad de metal soportado. Además, se realizaron análisis de desorción a temperatura programada (TPD-NH₃ y TPD-CO₂) para evaluar las propiedades ácido-base, y análisis elemental (COT) para corroborar la formación de coque depositado. Finalmente, la evaluación catalítica se llevó a cabo en un reactor de flujo continuo, analizando la influencia del tipo de metal, la naturaleza del soporte

y la adición de promotores alcalinos (K) en la conversión de etano y la selectividad hacia etileno.

Contribución y conclusiones: Los resultados de la evaluación catalítica revelaron que todos los materiales sintetizados son activos para la deshidrogenación oxidativa de etano con CO₂, aunque con comportamientos marcadamente distintos según el metal y el soporte empleado. El catalizador Mo/TS1 resultó el más prometedor y estable para este proceso, alcanzando una conversión de etano del 58.4% y la selectividad hacia etileno más alta y sostenida del estudio (20.4%) tras 300 minutos de reacción. Por otro lado, la incorporación de potasio en el sistema Mo-K/TS-1 logró aumentar la selectividad inicial hasta un 24%, aunque posteriormente presentó una desactivación progresiva; lo cual se atribuyó a la probable obstrucción física de los canales de la estructura zeolítica debido a la rápida deposición de precursores de coque. En contraste, el catalizador Co/TS1 alcanzó un pico de conversión máximo del 66%, pero mostró una fuerte tendencia a la desactivación hacia el final del tiempo de reacción, por la formación de coque. Por su parte, al evaluar el soporte SAPO11, el sistema Mo/SAPO11 exhibió una alta conversión de etano (>60%), pero su selectividad decayó a partir de los 60 min hasta el 6.2%, lo que sugiere que este sistema favorece reacciones secundarias no deseadas. El sistema Co/SAPO11 exhibió conversiones menores (entre 34% y 39%), pero mostró mejor estabilidad, logrando mantener una selectividad constante cercana al 11.5%.

Se concluye que el mayor rendimiento del soporte TS-1 en comparación con el SAPO-11 es consecuencia de su estabilidad estructural frente a la formación de coque. A diferencia del SAPO-11, que experimenta una desactivación drástica, el entorno químico del TS-1 evita la sobreoxidación y el bloqueo de los sitios activos, sosteniendo así la producción selectiva de etileno durante toda la reacción. Esta diferencia se puede deber a las propiedades texturales de los materiales, ya que el TS-1 posee un área superficial significativamente mayor de 326 m²/g frente a la del SAPO-11, la cual presentó un área de 164.7 m²/g. Además, los análisis de TPD-NH₃ demostraron que los sistemas en SAPO-11 poseen una acidez notablemente mayor; por ejemplo, el Mo/SAPO-11 registró 503.59 μmol/g de sitios ácidos débiles,

en contraste con los 85.81 $\mu\text{mol/g}$ del Mo/TS-1. Esta excesiva acidez en el SAPO-11 promueve reacciones secundarias de oligomerización de las olefinas producidas, las cuales actúan como precursores que conducen directamente a la formación y deposición de coque, obstruyendo físicamente los canales unidimensionales y explicando así su drástica caída en selectividad.

En este sentido, el análisis elemental (COT) mostró que el Mo/TS1 presentó un 0.19% de carbono depositado, a diferencia del catalizador CoK/TS1, el cual alcanzó un 6.42%. Finalmente, los análisis de DRX confirmaron la formación de la fase ortorrómbica $\alpha\text{-MoO}_3$ en los sistemas modificados con molibdeno, mientras que en los catalizadores basados en cobalto sin potasio se identificó el óxido mixto Co_3O_4 con estructura tipo espinela. Por el contrario, en las muestras Co/SAPO11 y CoK/SAPO11 no se observó la presencia de picos de difracción asignados a Co, lo que puede sugerir que las partículas están más dispersas. Los resultados permitieron comparar el desempeño de catalizadores con dos metales y dos soportes diferentes, concluyendo que Mo/TS1 es una mejor alternativa para la producción selectiva de etileno mediante la valorización de CO_2 frente al craqueo térmico convencional.

Palabras clave: Deshidrogenación oxidativa, Etileno, Oxidante suave (CO_2), Nanocatalizadores metálicos, Procesos sustentables.

Asesor:

Dr. Gerardo Antonio Flores Escamilla

AGRADECIMIENTOS

Agradezco profundamente a mi familia, por la paciencia de esperarme siempre, por impulsarme a seguir adelante y por esos abrazos que me sostuvieron a pesar de la distancia. Al amor *SAI* por ser el impulso para hacer esta maestría y acompañarme en mi segunda tesis; a él y su familia gracias por creer en mí incluso más de lo que yo misma lo hago.

A mis amigos que ya son familia, Mao, Lau y Jor, por la lealtad, apoyo y compañía siempre. Además de Bety, Nat, Yayo, Quique y Ricardo, por acogerme en tierras raras, escucharme y hacerme sentir, más cerca de casa.

Finalmente, a los *posgradientes sobremesinos* por la complicidad y el podcast que nunca grabamos, pero el apoyo que siempre tuvimos.

AGRADECIMIENTOS TÉCNICOS

A mi asesor, el Dr. Gerardo Antonio Flores Escamilla, y a mis co-asesores, el Dr. José Julián Cano Gómez (interno) y el Dr. Sergio Aarón Jiménez Lam (externo), por su invaluable guía y por compartir su conocimiento fundamental para el desarrollo de esta investigación.

A los miembros de mi comité tutorial: Dr. Ángel Martínez Hernández, Dr. Carlos Javier Lucio Ortiz e Dra. Iván Alonso Santos López, por sus observaciones y el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo.

A al Dr. Ricardo Briones Martínez de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, por todas las facilidades prestadas, por su apoyo constante, su orientación técnica, guía en laboratorio y apoyo para el uso de equipo, material y de las instalaciones.

Un agradecimiento especial a los doctores M. Olga Guerrero Pérez, Enrique Rodríguez Castellón y Daniel Ballesteros, Catedráticos de la Universidad de Málaga en el Departamento de Ingeniería Química y el centro de investigación SCAI, por su hospitalidad, guía, acompañamiento y el préstamo de equipos críticos para las técnicas de caracterización durante mi estancia de investigación.

Finalmente, agradezco a la SECIHTI por la beca de posgrado y los recursos otorgados para la realización de este proyecto, así como a la fundación UANL por el apoyo brindado para la realización de mi estancia de investigación.

CONTENIDO

RESUMEN	3
AGRADECIMIENTOS	3
1. INTRODUCCIÓN	10
1.1. Contexto global de la producción de Etileno	10
1.2. Procesos actuales, limitaciones y desafíos	10
1.3. Alternativas catalíticas y sustentables.....	10
2. ANTECEDENTES	16
2.1. Mecanismo de Reacción.....	19
2.2. Soportes catalíticos.....	24
2.3. Promotores	25
2.4. Evaluación del impacto ambiental y Eficiencia Energética del Proceso..	27
2.5. Planteamiento del problema	29
2.6. Relevancia científica, tecnológica y ambiental.....	29
HIPÓTESIS	31
OBJETIVOS	31
Objetivo General:.....	31
Objetivos específicos:.....	31
3. METODOLOGÍA	32
3.1. Síntesis de catalizadores:	32
3.1.1. Titanosilicatos (TS1).	32
3.1.2. Zeolita tipo SAPO11.	33
3.2. Impregnación con metales:	34
3.3. Impregnación del promotor	37
3.4. Técnicas de caracterización.....	38
3.5. Evaluación catalítica	41
3.6. Evaluación del impacto ambiental.....	43
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	48
4.1. Caracterización de soportes	48
4.1.1. Difracción de rayos-X:.....	48

4.1.2.	Fisisorción de nitrógeno	52
4.1.3.	UV-Vis de sólidos.....	55
4.2.	Caracterización de catalizadores de metales soportados	56
4.2.1.	Difracción de rayos-X:.....	56
4.3.	Evaluación catalítica	74
4.3.2.	Mo/TS1 y MoK/TS1.....	78
4.3.3.	Co/TS1 y CoK/TS1	83
4.3.4.	Mo/SAPO11:.....	85
4.3.5.	Co/SAPO11:	86
4.4.	Evaluación del impacto ambiental.....	90
4.4.1.	Metodología de Evaluación de Sustentabilidad (Herramienta DOZN™) 91	
4.4.2.	Metodología basada en un ACV	93
ANEXOS		114
Anexo 1. Condiciones y especificaciones del cromatógrafo de gases, Agilent 7890 ^a		114
Anexo 2. Curva de calibración para el sistema de reacción ODH-CO ₂		114
Anexo 6. Perfiles de acidez y basicidad de catalizadores de Mo y Co soportados en TS1 y SAPO11.		117
Anexo 7. Simulación en software de puntuaciones DOZN™ 2.0 para la síntesis de soporte catalítico TS1.		119
Anexo 8. Simulación en software de puntuaciones DOZN™ 2.0 para la síntesis de soporte catalítico SAPO11.....		120

FIGURAS

Infografía de la reacción de ODH-CO ₂	12
Infografía del ciclo catalítico de Mars-van Krevelen para la deshidrogenación oxidativa de etano (ODH) empleando CO ₂ como oxidante suave.....	20
Representación gráfica del procedimiento experimental para la síntesis de TS1 mediante tratamiento hidrotérmico.	33
Procedimiento experimental para la síntesis de SAPO11 mediante tratamiento hidrotérmico.....	34
Procedimiento experimental para adición de metales en los soportes TS1 y SAPO11 mediante la impregnación húmeda incipiente.	37
Procedimiento experimental reactor de flujo continuo de lecho fijo de cuarzo.	42
Metodología por etapas del análisis de ciclo de vida (ACV).....	45
Difractogramas para el soporte SAPO11 variando las condiciones de síntesis con añejamiento (A), y control de pH, junto a Patrón de difracción de Rayos-X SAPO11según la referencia ICDD 43-0563	50
Difractogramas de TS1 calcinado a 550 °C, junto a Patrón de difracción de Rayos según la carta JCPDS [77]	52
Isoterma de adsorción-desorción de N ₂ a -196 °C de SAPO11 calcinada. Insert: Distribución de tamaño de poro (DTP).	53
Isoterma de adsorción-desorción de N ₂ a -196 °C K de TS1 sintetizada. Insert: Distribución de tamaño de poro (DTP).	54
Espectro de absorbancia UV-Vis en sólido TS1, transformados a función de Kubelka–Munk para materiales pulverizados y aplicando deconvolución de las bandas.	56
Difractogramas para los catalizadores Co/TS1, Mo/TS1, CoK/TS1 y MoK/TS1....	59
Difractogramas para los catalizadores Co/SAPO11 y Mo/SAPO11.	60
Espectros XPS de los catalizadores Mo/TS1, Mo-K/TS1, Co/TS1,Co-K/TS1, Mo/SAPO11 y Co/SAPO11, con determinación de las especies de Al, C, Co, K, Mo, O, P, Si y Ti, respectivamente.	62

Espectros Raman de los catalizadores Mo/TS1, Mo-K/TS1, Co/TS1,Co-K/TS1, Mo/SAPO11 y Co/SAPO11 (a) en comparación con correspondiente a los mismos catalizadores luego de ser usados en reacción de ODH-CO ₂ (b).....	66
Perfiles de desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD-NH ₃ , 17a) y dióxido de carbono (TPD-CO ₂ , 17b) para los catalizadores sintetizados, mostrando la distribución térmica de los sitios ácidos y básicos.	69
Pruebas de control y optimización operativa para la conversión de etano: a) Deshidrogenación oxidativa en ausencia de CO ₂ (flujo de Ar, Mo/TS1, 700 °C); b) Efecto de la masa de catalizador sobre la conversión de etano y selectividad a etileno (Mo/TS1, 700 °C, 300 min); c) Desempeño de la conversión de etano a temperaturas seleccionadas (Mo/TS1 a 700 °C y Mo/SAPO11 a 650 °C)	78
Comparación de la conversión y selectividad hacia etileno entre los catalizadores Mo/TS1 y con adición de promotor (3% MoK/TS1) (3% Mo, 1% AcK) durante 5 h de reacción a 700 °C, 1 atm y WHSV 5,5 h ⁻¹	79
Comparación de la conversión y selectividad hacia etileno entre los catalizadores Mo/TS1 y con adición de promotor (3% CoK/TS1) (3% Co, 1% AcK) durante 5 h de reacción a 700 °C, 1 atm y WHSV 5,5 h ⁻¹	83
Conversión y selectividad hacia Etileno, con 0.2 g catalizador Mo/SAPO11 al 3%, durante 5 h a 650 °C 1 atm, WHSV 5,5 h ⁻¹	85
Conversión y selectividad hacia Etileno, con 0.2 g catalizador Co/SAPO11 al 3%, durante 5 h a 650 °C 1 atm, WHSV 5,5 h ⁻¹	87
Diagrama de Fronteras del Sistema y Estructura del Inventario Cradle-to-Gate para la Producción de Etileno usando catalizador Mo/TS1.	94
Diagrama de Fronteras del Sistema y Estructura del Inventario Cradle-to-Gate para la Producción Convencional de Etileno mediante Craqueo Térmico.....	95

TABLAS

Tabla 1 Comparativa de los parámetros termodinámicos, operativos y de estabilidad entre la deshidrogenación directa (DH) y la deshidrogenación oxidativa de etano con CO ₂ (ODH- CO ₂).....	17
Tabla 2 Energías de enlace (eV) de los niveles de los núcleos para los catalizadores sintetizados	115
Tabla 3 Composición química superficial (% atómico) a partir del análisis XPS	116
Tabla 4 Composición Elemental de los Catalizadores Basados en Molibdeno (Mo) y Cobalto (Co)	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 5 Análisis elemental TOC	73
Tabla 6 Comparativa de puntuaciones DOZN™ 2.0 para la síntesis de soportes catalíticos (Anexo 4 y 5).	91
Tabla 7 Inventario global de entradas y salidas para la producción de 1 kg de etileno vía ODH-CO ₂ frente al craqueo térmico.....	96

1. INTRODUCCIÓN.

1.1. Contexto global de la producción de Etileno

La producción de etileno es crucial en la industria petroquímica debido a su amplia aplicación en la fabricación de plásticos como el polietileno, resinas, fibras, en la síntesis de productos químicos intermedios y otros productos.

Según datos de la Asociación Internacional de Petroquímica, la producción global de etileno alcanzó aproximadamente 170 millones de toneladas en 2022, con una demanda en constante crecimiento impulsada por su amplia aplicación en la industria de plásticos y productos derivados [1]. En México, la producción de etileno fue de alrededor de 1.2 millones toneladas al año, considerándose como un país primordial en la industria petroquímica a nivel mundial, debido a la amplia gama de productos obtenidos, dentro de los cuales destacan los polímeros [2]

1.2. Procesos actuales, limitaciones y desafíos

El proceso más común para la producción de etileno es el craqueo térmico de hidrocarburos como el etano y el propano. Este proceso implica calentar estos hidrocarburos a altas temperaturas (750-900°C) en presencia de vapor de agua, lo que provoca la ruptura de los enlaces moleculares y la formación de etileno [3], [4]. Sin embargo, este proceso presenta varias desventajas, como la considerable emisión de gases de efecto invernadero (e.g., CO₂ y metano), elevado consumo de combustibles fósiles (por ser un proceso de altas temperaturas) y en consecuencia altos costos de operación [5]. [6] La formación de subproductos no deseados, como coque y dióxido de carbono (CO₂), representan también un reto adicional en términos de eficiencia y sostenibilidad ambiental.

1.3. Alternativas catalíticas y sustentables

Algunas otras rutas para la producción de etileno incluyen procesos catalíticos avanzados como la deshidrogenación directa de etano (DHE) y la oxidación parcial de hidrocarburos ligeros. La DHE, aunque eficiente, presenta desafíos relacionados con la formación de coque y la desactivación del catalizador, lo que limita su aplicación industrial a largo plazo [7]. Otra opción es la pirólisis catalítica de etano,

que ha demostrado ser más eficiente energéticamente, pero sigue enfrentando problemas similares de desactivación del catalizador debido a la formación de subproductos carbonosos [8].

En el panorama de rutas alternativas, el proceso de conversión de metanol a olefinas (MTO, por sus siglas en inglés) se ha consolidado como una tecnología comercialmente viable, especialmente en regiones ricas en carbón o gas natural para la síntesis de metanol. A diferencia de la deshidrogenación directa, la reacción MTO es exotérmica y termodinámicamente muy favorable a temperaturas moderadas (350–500 °C), utilizando zeolitas con selectividad de forma como la SAPO-34 para obtener altos rendimientos de etileno y propileno [9].

Sin embargo, la viabilidad del proceso MTO depende intrínsecamente de la producción previa de metanol, lo que implica una ruta indirecta (Gas Natural → Gas de Síntesis → Metanol → Olefinas). Este paso intermedio añade complejidad operativa y costos energéticos significativos a la cadena de valor global. Además, el proceso MTO genera grandes cantidades de agua como subproducto y enfrenta una desactivación rápida del catalizador por deposición de coque, requiriendo reactores de lecho fluidizado con regeneración continua [10].

Frente a esto, la deshidrogenación oxidativa (ODH) de etano emerge como una estrategia de valorización directa. Para países con abundantes reservas de etano provenientes del gas natural (shale gas) o gas asociado, la conversión directa de etano a etileno elimina la necesidad del reformado a gas de síntesis, ofreciendo una ruta potencialmente más eficiente en términos de lo que se conoce como “atom-economy” e infraestructura si se logran superar los retos de selectividad [11].

Otra ruta catalítica de gran relevancia industrial es la síntesis de Fischer-Tropsch para la producción de olefinas (FTO). Este proceso se basa en la hidrogenación de gas de síntesis (CO/H₂) o, más recientemente, en la hidrogenación directa de CO₂ para obtener hidrocarburos de cadena corta, incluido el etileno. Si bien esta tecnología permite valorizar el CO₂ transformándolo en productos químicos, enfrenta limitaciones termodinámicas y cinéticas importantes regidas por la distribución de Anderson-Schulz-Flory (ASF), la cual dificulta obtener una alta

selectividad hacia un producto específico como el etileno, generando en su lugar una mezcla amplia de hidrocarburos que requiere costosas etapas de separación [12].

Además, la hidrogenación de CO_2 consume grandes cantidades de hidrógeno (H_2), cuya producción sustentable (hidrógeno verde) representa actualmente una barrera económica significativa. En contraste, la deshidrogenación oxidativa (ODH) de etano presenta una ventaja estratégica: en lugar de construir el enlace C-C desde cero (como en Fischer-Tropsch), aprovecha la estructura existente del etano. Esto permite una ruta potencialmente más selectiva y con menor consumo de hidrógeno, enfocándose en la activación del enlace C-H, lo cual es químicamente más eficiente para la producción dedicada de etileno [13].

La deshidrogenación oxidativa de etano con CO_2 (ODH- CO_2) es una alternativa prometedora que podría reducir las emisiones de CO_2 al utilizarlo como reactivo en lugar de liberarlo a la atmósfera (Figura 1).

Reacción de deshidrogenación oxidativa de etano con CO_2 (ODH- CO_2)

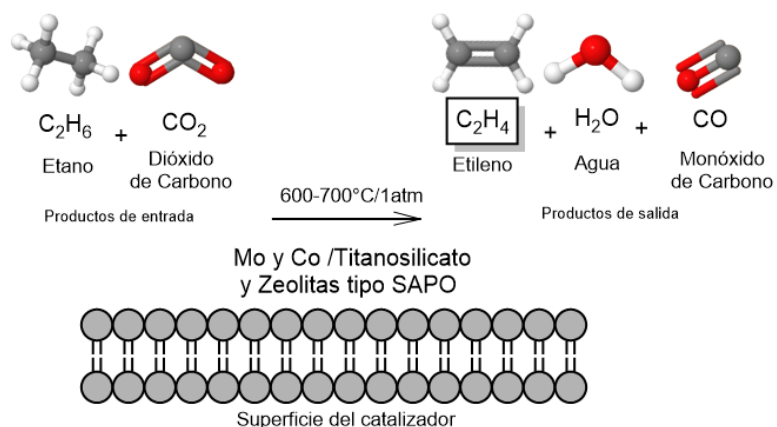


Figura 1 Infografía de la reacción de ODH- CO_2

Este proceso no solo mejora la eficiencia de la producción de etileno, sino que también podría contribuir a mitigar la concentración de CO_2 en el ambiente. Además, el proceso se realiza a temperaturas más bajas que el craqueo, traduciéndose en un ahorro energético sustancial.

Desde un punto de vista termodinámico, la deshidrogenación directa de alcanos es una reacción fuertemente endotérmica y limitada por el equilibrio químico. La introducción de CO₂ en el sistema, altera el entorno de reacción al interactuar con el hidrógeno producido a través de la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (RWGS). Si bien esto favorece el aumento en la conversión de etano al consumir uno de los productos de la reacción, el principal beneficio de esta estrategia no radica necesariamente en maximizar el rendimiento instantáneo de etileno frente al craqueo térmico, sino en la estabilidad operativa del proceso. El CO₂ juega un rol fundamental en la inhibición de la desactivación del catalizador al participar en la gasificación de los depósitos de coque (reacción inversa de Boudouard: $C + CO_2 \rightarrow 2CO$). Esto permite sostener la actividad catalítica durante periodos prolongados, superando una de las mayores limitaciones de la deshidrogenación directa donde la acumulación de carbono bloquea rápidamente los sitios activos [14], [15], [16] [17]. En consecuencia, aunque la tecnología ODH con CO₂ se encuentra principalmente en etapas de investigación y desarrollo, esta mayor estabilidad operativa tiene el potencial de reducir significativamente los costos asociados al mantenimiento y reemplazo del catalizador en una futura implementación a escala industrial [18].

El uso de oxígeno molecular (O₂) como reactivo suele conducir a la oxidación total de los hidrocarburos, generando CO₂ y agua como productos finales, debido a su alto poder oxidante. En contraste, al emplear CO₂ como reactivo, éste actúa como un 'oxidante suave'. Esta naturaleza química modera la disponibilidad de oxígeno en la superficie del catalizador mediante una cinética de liberación más lenta y controlada, lo cual es determinante para inhibir la sobreoxidación. Como resultado, se aumenta la selectividad hacia el etileno y se opera bajo condiciones de mayor seguridad, evitando los riesgos de inflamabilidad asociados a las mezclas de hidrocarburos con oxígeno puro [19] [20].

Investigaciones recientes, han mostrado avances notables en el desarrollo de catalizadores eficientes y selectivos en la deshidrogenación oxidativa de etano con CO₂ [21]. Entre los catalizadores más estudiados, destacan los basados en Mo, Cr

y Co [22], [23], [24], los cuales han demostrado alcanzar alta selectividad hacia el etileno. Debido a que la investigación en ODH con CO_2 se ha limitado mayoritariamente a escala de laboratorio, la validación de la durabilidad y escalabilidad del proceso bajo condiciones operativas rigurosas representa un desafío abierto [25], [26][27]. Por lo que existe una motivación en el diseño de sistemas catalíticos con alto desempeño y mantengan su estabilidad a largo plazo.

Para mejorar el diseño de los catalizadores, la selección adecuada de la naturaleza del soporte es tan crítico como la fase activa metálica. Materiales microporosos como las zeolitas tipo SAPO (silicoaluminofosfatos) y los titanosilicatos han cobrado relevancia debido a sus propiedades de selectividad de forma y excelentes propiedades texturales. En particular, la estructura de poros pequeños de materiales como el SAPO-34 puede restringir la entrada de moléculas grandes precursoras de coque, aumentando la vida útil del catalizador [28]. Además, la acidez de estos soportes juega un rol dual: una acidez moderada es necesaria para la activación de los enlaces C-H del etano, pero una acidez excesiva promueve el craqueo indeseado. En este sentido, se ha observado que en soportes nanoestructurados se puede lograr una alta dispersión de los metales. Esto evita la aglomeración de las partículas y genera una mejor interacción metal-soporte para el desarrollo del ciclo catalítico [29].

El diseño y aplicación de estos materiales nanoestructurados atiende directamente a los desafíos técnicos de selectividad y estabilidad que limitan la reacción. Al superar estas barreras operativas a través de la catálisis, se viabiliza la ruta de ODH con CO_2 , la cual constituye una estrategia con un fuerte potencial para mitigar la huella ambiental de la industria petroquímica. De esta manera, validar el desempeño de estos sistemas catalíticos contribuye a la transición hacia procesos productivos alineados con las actuales exigencias de sustentabilidad. El cambio climático es uno de los mayores desafíos de nuestra era, y la única alternativa viable para limitar el calentamiento global es acelerar el abandono de los combustibles fósiles. En este contexto, el desarrollo de tecnologías más limpias y eficientes se vuelve esencial. Los catalizadores juegan un papel crucial en la mejora de procesos industriales,

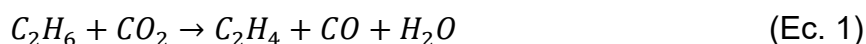
permitiendo reducir emisiones y mejorar la eficiencia en la conversión de materias primas [30] .

2. ANTECEDENTES

Como se mencionó en la Introducción, el craqueo de fracciones de petróleo en fase vapor para producir etileno presenta varias desventajas, lo que impulsa la búsqueda de procesos más amigables con el medio ambiente [31]. Investigaciones recientes han explorado rutas catalíticas alternativas, siendo la deshidrogenación oxidativa de etano con CO₂ una de las más prometedoras. Este proceso catalítico se realiza a temperaturas más bajas y utiliza CO₂ (el principal GEI) como agente oxidante en lugar de oxígeno, lo que no solo evita la oxidación total de etano a CO₂, sino que también potencialmente convierte este gas en un recurso útil [32].

Además de la reacción principal, pueden ocurrir otras reacciones en competencia:

1. **Reacción de deshidrogenación oxidativa de etano:**



2. **Reacción de oxidación profunda del etano (no deseada):**



3. **Formación de coque:**



4. **Reacción de reformado de etano con CO₂:**



5. **Reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (RWGS):**



Las reacciones en competencia representan un gran desafío en el desempeño de los catalizadores. A diferencia de la oxidación con oxígeno (la cual es exotérmica, difícil de controlar, propensa a la combustión total del etano y conlleva riesgos de explosiones), la deshidrogenación oxidativa con CO₂ es endotérmica, por lo que requiere un suministro de energía para alcanzar conversiones significativas [22]. Algunas de las reacciones secundarias también se favorecen a temperaturas altas,

como el craqueo térmico (que genera coque), el reformado de etano y la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (RWGS), lo que disminuye la selectividad hacia etileno. Por ello, existe la motivación en el desarrollo de catalizadores eficientes que inhiban la formación de subproductos e incrementando la selectividad hacia etileno.

La elección de la deshidrogenación oxidativa (ODH-CO₂) sobre la deshidrogenación directa (DH); responde a limitaciones termodinámicas y operativas que enfrenta la industria petroquímica actual y de estabilidad que aporta el uso de CO₂:

Tabla 1 Comparativa de los parámetros termodinámicos, operativos y de estabilidad entre la deshidrogenación directa (DH) y la deshidrogenación oxidativa de etano con CO₂ (ODH- CO₂).

<i>Característica</i>	<i>Deshidrogenación Directa (DH)</i>	<i>Deshidrogenación Oxidativa con CO₂ (ODH-CO₂)</i>
<i>Ecuación Global</i>	$C_2H_6 \leftrightarrow C_2H_4 + H_2$	$C_2H_6 + CO_2 \leftrightarrow C_2H_4 + CO + H_2O$
<i>Termodinámica</i>	Fuertemente Endotérmica. Requiere un gran aporte de energía (altas temperaturas).	Ligeramente Endotérmica. La reacción de oxidación compensa en gran medida el requerimiento energético [33]
<i>Limitación</i>	Equilibrio Termodinámico. A altas temperaturas, la conversión está limitada por el equilibrio.	Supera la limitación de equilibrio. Al consumir el hidrógeno y formar agua, desplaza el equilibrio hacia la derecha, permitiendo mayores conversiones.[34]
<i>Desactivación</i>	Rápida formación de coque. El hidrógeno desprendido y las altas temperaturas favorecen el craqueo y la deposición	Estabilidad mejorada. El CO ₂ reacciona con el carbón depositado (reacción de Boudouard inversa: $C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$, reduciendo la

de carbón sobre el desactivación por coque.[32],
catalizador. [34][34]

Investigaciones recientes destacan que la integración de CO₂ en el sistema inhibe las rutas de reacción competitivas y la formación de subproductos indeseables, lo cual se traduce de manera directa en un incremento de la selectividad hacia el etileno [22], [35]. Un estudio de Bikbaeva et al. (2023) demostró que, en presencia de catalizadores de carburo de molibdeno (Mo₂C) soportados en zeolitas embrionarias, el CO₂ actúa como un oxidante moderado que ayuda a controlar las reacciones secundarias. Bajo condiciones operativas de 600 °C y presión atmosférica (alimentación equimolar C₂H₆/CO₂), el flujo de CO₂ demostró ser indispensable para estabilizar la fase de carburo. En contraste con pruebas en atmósfera inerte (Ar) que resultaron en una rápida desactivación, la co-alimentación de CO₂ dio lugar a una conversión constante (~50%) y una selectividad hacia etileno >95%. Se propuso que el CO₂ gasifica de forma continua los depósitos de carbón mediante la reacción inversa de Boudouard, previniendo el bloqueo físico de los sitios activos [24][36][37]. De este modo, la implicación fundamental de este acoplamiento trasciende la simple estequiometría de la reacción. De acuerdo con Najari et al. [36], el consumo *in situ* de hidrógeno actúa como la principal fuerza motriz del proceso, ya que permite superar las estrictas barreras de equilibrio termodinámico que limitan severamente a la ruta de deshidrogenación directa. Este desplazamiento cinético es el que posibilita maximizar la conversión teórica del etano, brindando al mismo tiempo una mayor estabilidad operativa y eficiencia global al sistema catalítico.

Aunque el uso de oxígeno molecular (O₂) hace que el proceso sea exotérmico debido a la serie de reacciones de oxidación simultáneas, esto conlleva riesgos de seguridad (mezclas explosivas) y dificultades para controlar la temperatura (puntos

calientes), lo que favorece la combustión total. En contraste, la reacción global con CO_2 (Ec. 1) se mantiene endotérmica ($\Delta H^\circ_{298K} \approx +177 \text{ kJ/mol}$), lo que facilita el control térmico del reactor, elimina el riesgo de explosión y evita la sobre-oxidación profunda del etileno, permitiendo una mayor selectividad operativa [33].

2.1. Mecanismo de Reacción

El mecanismo de Mars-Van Krevelen (MvK) es el más reportado para explicar las etapas o ruta de la reacción ODH- CO_2 . A diferencia de los modelos convencionales (como Langmuir-Hinshelwood) donde los reactivos interactúan solo en la superficie adsorbida, el modelo MvK propone que el catalizador participa activamente transfiriendo oxígeno de su red cristalina [37], [38].

En la deshidrogenación oxidativa de etano con CO_2 , el proceso se desarrolla de forma estrictamente cíclica mediante etapas de reducción y reoxidación del sitio activo (Figura 2). En la etapa inicial, el etano interactúa con el oxígeno de red perteneciente a la especie óxida (M_xO_y) del catalizador. Esta interacción provoca la ruptura del enlace C-H y la consecuente deshidrogenación del alcano para formar etileno. Simultáneamente, el hidrógeno extraído se disocia y, mediante la reacción entre este hidrógeno adsorbido y un grupo hidroxilo superficial (OH) previamente formado en el sitio activo, se genera y libera una molécula de agua (H_2O). Al ceder este oxígeno estructural para la formación de los productos, el centro metálico se reduce progresivamente, transitando de un alto estado de oxidación hacia uno de menor valencia (por ejemplo, la transición de Mo^{6+} a especies reducidas como Mo^{4+}). Este paso elemental es el que genera la vacancia o deficiencia de oxígeno en la estructura del material [24].

Posteriormente, las vacantes de oxígeno generadas funcionan como los sitios activos esenciales para la activación de la molécula de CO_2 . El dióxido de carbono se quimisorbe y se disocia directamente en estos defectos superficiales. Al disociarse, el CO_2 transfiere un átomo de oxígeno que rellena la vacante, reoxidando el centro metálico a su estado original (Mo^{6+}) y liberándose en forma de monóxido de carbono (CO) [39]. Con ello se regenera el sitio activo del catalizador, cerrando el ciclo catalítico.

Este ciclo de oxidación-reducción, es clave para mantener la estabilidad y actividad del catalizador durante la reacción. Por ello, los catalizadores basados en óxidos metálicos (Mo, V y Cr) y materiales bifuncionales con propiedades redox han mostrado altas conversiones en la reacción [32], aunque la selectividad y la estabilidad siguen siendo desafíos importantes.[24] Lograr un balance preciso entre la movilidad de oxígeno y la selectividad final hacia el etileno sigue siendo uno de los principales desafíos en el diseño de estos catalizadores.

[38]. [24].Para la reacción de deshidrogenación oxidativa de etano (ODH), este proceso se desarrolla de forma secuencial:

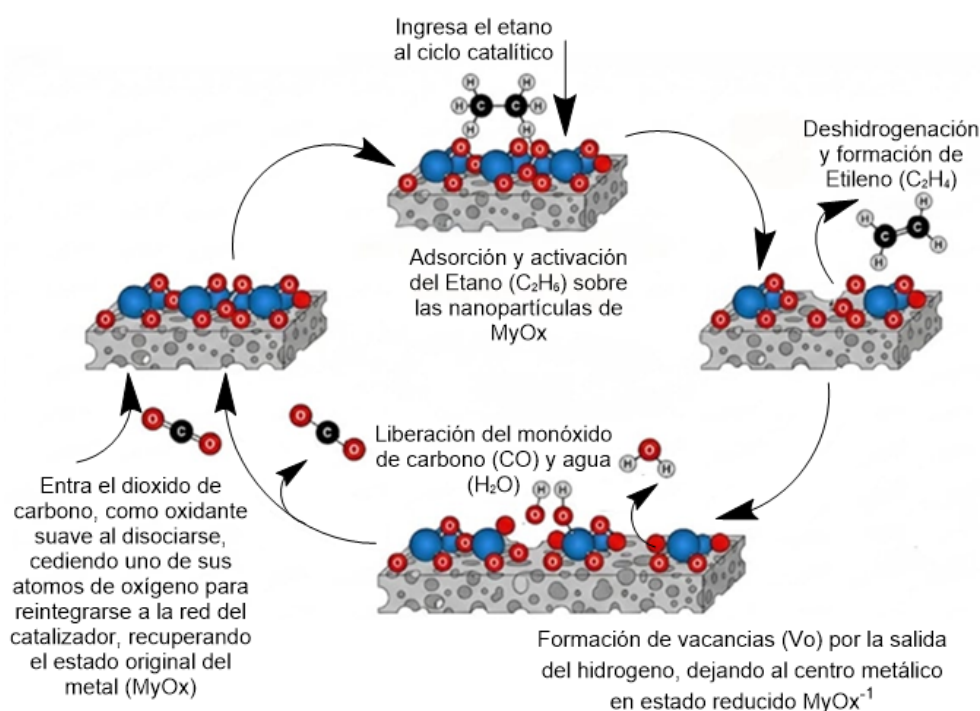


Figura 2 Infografía del ciclo catalítico de Mars-van Krevelen para la deshidrogenación oxidativa de etano (ODH) empleando CO_2 como oxidante suave [40].

Shen et al. (2021) reportaron que los catalizadores de Cr_2O_3 soportados en Al_2O_3 mostraron una alta selectividad del 80% hacia el etileno en un reactor de lecho fijo operado a 600-700 °C y presión atmosférica, Este desempeño se atribuye a la capacidad de las especies de cromo para alternar entre los estados de oxidación Cr^{3+} y Cr^{6+} (ciclo redox), facilitando la abstracción de hidrógeno [41]. Sin embargo, el catalizador mostró signos de desactivación tras 12 horas de reacción continua.

Esta pérdida de actividad está directamente relacionada con la fuerte acidez superficial (sitios Lewis) de la alúmina, la cual promueve reacciones de craqueo y polimerización del etileno producido, acelerando el depósito de coque que bloquea los sitios activos [42].

Por otro lado, los catalizadores basados en óxidos mixtos MoVNbTeO_x se evaluaron en un reactor continuo a 550-650 °C y presión atmosférica demostrando una mejor eficiencia (al señalar una selectividad superior a 85%) durante 48 horas de reacción, sin signos de desactivación significativa. Esto es debido a la formación de la fase cristalina ortorrómbica M1, una estructura cuya arquitectura compleja se caracteriza por la disposición de unidades octaédricas y pentagonales de metal-oxígeno que conforman túneles hexagonales y heptagonales. Esta disposición geométrica permite el aislamiento estructural de los sitios activos de vanadio y molibdeno dentro de entornos de coordinación definidos, restringiendo así su movilidad superficial y optimizando la selectividad hacia el producto deseado. Mientras la disposición estructural permite una movilidad eficiente del oxígeno de red sin exponer los hidrocarburos a un exceso de oxígeno superficial, aplicando el concepto de aislamiento de sitio, que minimiza la combustión profunda y evita la aglomeración de las fases metálicas, garantizando así una operación estable a largo plazo [43][24].

Otros grupos de investigación se han centrado en catalizadores basados en metales de transición, algunos de ellos nobles, como Ni, Pt, Pd y Co. Estos materiales han demostrado una capacidad intrínseca para activar los fuertes enlaces C-H del etano a temperaturas moderadas, facilitando la abstracción de hidrógeno y la formación de etileno [22].

Pengyu Liu et al. (2021) reportaron que un catalizador de Pt soportado en SBA-15 alcanzó una selectividad superior al 80% en reacciones de ODH- CO_2 , identificando la alta dispersión de las nanopartículas de platino como el factor determinante tanto para alcanzar dicha selectividad como para garantizar la estabilidad operativa del catalizador frente a la desactivación. Además, otros sistemas basados en níquel soportado en TiO_2 han mostrado conversiones cercanas al 60%, aunque la

resistencia a la desactivación por coque sigue siendo una desventaja. En contraste, se ha reportado que el uso de metales como el cobalto y el molibdeno soportados permiten una regeneración continua vía mecanismo redox [22].

Es importante mencionar que la morfología macroscópica del soporte también juega un papel crucial en el escalado del proceso. Si bien la mayoría de las investigaciones fundamentales emplean catalizadores en polvo, estudios recientes han explorado el depósito de fases activas sobre sustratos estructurados (como monolitos o espumas metálicas) para superar las limitaciones de transferencia de calor y masa inherentes a los lechos fijos tradicionales de partículas. Brussino (2018) demostró que el anclaje de películas catalíticas sobre estructuras metálicas de FeCrAl (aceros ferríticos) reduce la caída de presión en el reactor y mejora significativamente la disipación del flujo térmico. Esta configuración resulta particularmente relevante para las reacciones de ODH-CO₂, donde la gestión eficiente del calor es vital para evitar gradientes térmicos descontrolados. Al mitigar la formación de puntos calientes, esta arquitectura permite un control más preciso de la temperatura de reacción, evitando así que el etileno ya formado sufra una sobreoxidación hacia productos de combustión total (CO₂ y agua). Además, la geometría del sustrato permite un control más preciso del espesor de la fase activa depositada, mejorando la accesibilidad a los sitios catalíticos en comparación con los poros profundos como los encontrados en un pellet convencional [44].

Si bien catalizadores en polvo (como Ni/TiO₂) alcanzan resultados competitivos de conversión (60%) y selectividad (75%), su uso a escala industrial resulta ineficiente debido a la excesiva caída de presión y una deficiente gestión térmica. Para superar estas restricciones, es imperativo transitar hacia morfologías estructuradas, tales como monolitos cerámicos o soportes metálicos recubiertos. Estos sistemas favorecen la transferencia de calor y masa al reducir la pérdida de carga y minimizar la formación de gradientes térmicos radiales y axiales, eliminando así la aparición de puntos calientes, que comprometen la selectividad. Como se señala en algunas referencias, esta arquitectura estructurada no solo optimiza la eficiencia del reactor, sino que garantiza la estabilidad operativa indispensable para el escalamiento

industrial de procesos de deshidrogenación [45], [46]. Por otra parte, el uso Co, se ha estudiado en cuanto a su estabilización en zeolitas de estructura MFI, Lui et al. (2024) reporta que nanopartículas de cobalto soportadas en silicalita-1 (S-1) logran una alta estabilidad en la deshidrogenación de etano gracias al confinamiento en los canales zeolíticos, el cual previene la sinterización, demostrando tener mayor estabilidad y actividad, debido a la adecuada dispersión del metal y la sinergia entre el soporte y el metal activo [47][48].

De los metales anteriormente mencionados, resaltan el molibdeno y cobalto por su capacidad para facilitar la activación de etano y el CO_2 , el Co tiene capacidad de romper enlaces C-H en el etano, mientras que el Mo mejora la estabilidad y selectividad hacia olefinas[42]. Ambos metales tienen propiedades redox lo cual puede ser importante dado el mecanismo propuesto.

La actividad del molibdeno en la ODH de etano es influenciada por el estado de oxidación de la fase activa, donde aún hay un debate respecto a cuál es el más adecuado. Tradicionalmente, en catalizadores de óxido soportados, la actividad se atribuye a especies MoO_x dispersas con enlaces terminales $\text{Mo}=\text{O}$, operando bajo un ciclo continuo donde el etano reduce el metal y el CO_2 lo re-oxida reversiblemente entre los estados Mo^{6+} y Mo^{4+} [49]. Sin embargo, estudios recientes utilizando nanopartículas de Mo y carburo de Mo parcialmente reducidos (estados de oxidación inferiores a +4) mostraron una capacidad superior para la activación del enlace C-H, el paso limitante de la reacción [24]. Por este motivo, resulta fundamental someter los catalizadores a un pre-tratamiento de reducción antes de la evaluación catalítica, asegurando la transición del metal desde sus estados de oxidación iniciales más altos hacia estas fases activas responsables del inicio del ciclo de reacción. Bajo este nuevo paradigma, la re-oxidación total a Mo^{6+} propuesta por el modelo tradicional resultaría perjudicial, ya que conduciría a la formación de MoO_3 cristalino de baja selectividad.

En cambio, en el modelo de especies reducidas, el CO_2 actúa estrictamente como un oxidante suave que mantiene un equilibrio dinámico superficial: preserva las especies activas de oxicarburo MoC_xO_y o sub-óxidos y elimina el coque mediante la

reacción inversa de Boudouard. [50]. A pesar de estas divergencias sobre la naturaleza exacta del sitio activo, ambos mecanismos coinciden en concluir que la excepcional versatilidad redox del molibdeno frente al CO_2 es el factor determinante para evitar la combustión profunda, resultando en una selectividad hacia olefinas muy superior a la de otros metales de transición.

Por otro lado, los catalizadores basados en cobalto (Co_3O_4 o especies Co^{2+} aisladas) se distinguen por su elevada capacidad de activación del enlace C-H, que es el paso determinante de la tasa de reacción en alcanos ligeros. A diferencia del molibdeno, el cobalto tiende a generar una mayor cantidad de vacantes de oxígeno en su superficie, lo que acelera la conversión de etano [34]. Sin embargo, el desafío técnico asociado al cobalto es su tendencia a favorecer rutas de sobreoxidación del etileno hacia subproductos carbonados (CO_x), además de presentar una tendencia marcada a la aglomeración de partículas, lo que reduce la estabilidad a largo plazo del catalizador. Por ello, la investigación actual se centra en estabilizar especies de cobalto altamente dispersas para aprovechar su alta reactividad a temperaturas más moderadas, buscando controlar su selectividad mediante el entorno químico del soporte [37].

2.2. Soportes catalíticos

La función del soporte en los catalizadores de ODH- CO_2 trasciende la simple dispersión física de la fase activa; su naturaleza fisicoquímica juega un rol activo en la definición de la ruta de reacción. En el desarrollo de estos sistemas catalíticos, se ha demostrado que la selección adecuada de la matriz es fundamental para estabilizar las partículas metálicas frente a la sinterización térmica, así como para modular las propiedades electrónicas y del entorno ácido-base, así; el empleo de materiales con porosidad estructurada y acidez controlable, tales como las zeolitas y los titanosilicatos, representa una alternativa prometedora para favorecer dichos efectos sinérgicos [31], [42].

Peng et al. (2020) reportaron que el uso de SBA-15 como soporte de óxidos de cromo, mejoró la dispersión aumentando la disponibilidad de sitios activos, además

facilitó la difusión de reactivos y productos gracias a sus poros grandes y bien definidos, mejorando así la actividad catalítica en la reacción [22].

La alta densidad de sitios ácidos fuertes de Brønsted en los soportes promueve reacciones de craqueo de enlaces C-C y la polimerización de hidrocarburos, las cuales actúan como precursores de coque y reducen la selectividad hacia el etileno. Por el contrario, una presencia predominante de sitios ácidos de Lewis facilita la interacción metal-soporte, anclando eficazmente las especies de Mo o Co y evitando su aglomeración [37]. Al inhibir dicha aglomeración, no solo se prolonga la vida útil del catalizador, sino que se suprimen las reacciones secundarias de isomerización y polimerización que ocurren preferencialmente en los sitios de Brønsted. En consecuencia, estrategias como la mejora de la relación Si/Al o el uso de estructuras tipo SAPO han demostrado que, al disminuir la acidez de Brønsted, se mejora significativamente tanto la selectividad hacia olefinas como la estabilidad operativa del sistema [38][51].

Además de la acidez, la interacción electrónica entre el soporte y el metal activo es determinante. En el caso de los titanosilicatos (TS-1), la presencia de Ti en la red cristalina influye en la densidad electrónica de las fases metálicas. De forma análoga, en reacciones similares como la deshidrogenación de propano, se ha observado que esta propiedad estructural del Ti debilita la fuerza de adsorción de las olefinas producidas, facilitando su desorción rápida y previniendo la sobreoxidación[52][53]. Bajo esta premisa, se plantea que en los sistemas de Co o Mo soportados sobre TS-1 podría ocurrir un efecto sinérgico similar que mejore la selectividad hacia el etileno. Asimismo, la estructura porosa definida de estos soportes induce un efecto de confinamiento que podría restringir el crecimiento de las partículas de óxido, manteniendo la eficiencia catalítica durante ciclos prolongados [24]. Estos soportes no solo proporcionan estabilidad térmica, sino que también mejoran la accesibilidad a los sitios activos, incrementando la eficiencia catalítica y prolongando la vida útil del catalizador.

2.3. Promotores

La naturaleza de la fase activa (Mo o Co) es el factor principal que determina tanto la actividad como la selectividad intrínseca del catalizador. Sin embargo, para favorecer el rendimiento hacia el producto deseado y prolongar la vida útil del material, resulta altamente eficaz la incorporación de promotores que modulen las propiedades superficiales del sistema. En la literatura se han explorado diversas familias de promotores químicos y estructurales; algunos promotores basados en tierras raras (como Ce o La) se utilizan frecuentemente por su capacidad de almacenamiento de oxígeno, lo cual mejora la movilidad del oxígeno de red y la regeneración del sitio activo [54]. Del mismo modo, promotores no metálicos como el fósforo se han empleado para modificar la acidez superficial. Sin embargo, en catalizadores de metales soportados sobre zeolitas, el desafío principal no es solo la movilidad de oxígeno, sino la modulación de la acidez de Brønsted inherente al soporte para evitar la formación de coque, tarea para la cual los metales alcalinos han demostrado ser superiores [55].

La incorporación de metales como K, Cs o Rb ha demostrado ser una estrategia eficaz para titular selectivamente los sitios ácidos fuertes responsables del craqueo [56]. Específicamente en el contexto de la deshidrogenación oxidativa de etano, Ivars-Barceló et al. (2023) reportaron que el dopaje con cationes básicos bloquea la adsorción fuerte del etileno, facilitando su desorción y aumentando significativamente la selectividad hacia olefinas en comparación con catalizadores no promovidos o dopados con especies ácidas [57].

En este proyecto se seleccionó el potasio como promotor debido a que ofrece un equilibrio superior entre basicidad y tamaño iónico (1.38 Å), permitiendo acceder a los canales de zeolitas tipo MFI (TS-1) o SAPO-11 sin generar impedimentos estéricos; a diferencia del cesio, ni carecer de la basicidad necesaria para activar el CO₂, como ocurre con el litio o el sodio. Más allá de neutralizar la acidez interna, el potasio actúa como un potente promotor electrónico al incrementar la densidad de los sitios básicos de Lewis. Esta mayor basicidad superficial no solo favorece la quimisorción y activación del CO₂, sino que acelera la disociación del enlace C=O para reoxidar los centros metálicos reducidos, optimizando así la velocidad del ciclo

redox de Mars-van Krevelen y garantizando la estabilidad operativa del catalizador [58][59][60].

2.4. Evaluación del impacto ambiental y Eficiencia Energética del Proceso

Cuando se analiza la viabilidad industrial del proceso ODH-CO₂, los beneficios ambientales son tan relevantes como las mejoras catalíticas. Estudios recientes, como el de Wang et al. (2022), han comparado la huella de carbono de esta tecnología frente a los procesos industriales establecidos, concluyendo que la ODH-CO₂ genera hasta un 30% menos de emisiones de CO₂ en comparación con el craqueo térmico convencional. Esta reducción se debe principalmente al consumo neto de CO₂ como reactivo, transformando un gas de efecto invernadero en monóxido de carbono (una materia prima valorizable) [31].

Además, una de las principales ventajas competitivas es la reducción drástica en el requerimiento energético. Mientras que el craqueo tradicional exige temperaturas superiores a los 800 °C en hornos de pirólisis, el uso de catalizadores eficientes permite que la reacción ODH ocurra en el rango de 300-500 °C [61] Esta disminución en la temperatura de operación no solo reduce el consumo de combustible fósil para calentar los reactores, sino que también mitiga las emisiones térmicas de NO_x asociadas. Por lo tanto, la integración del CO₂ como "oxidante suave" refuerza la sostenibilidad del proceso mediante dos mecanismos: la valorización directa de emisiones y la eficiencia energética operativa. Sin embargo, para que estas ventajas ambientales sean efectivas a escala industrial, es imperativo garantizar la estabilidad del catalizador a largo plazo, ya que la frecuencia de regeneración impacta directamente en el ciclo de vida total del proceso [53].

Además, al convertir CO₂ en monóxido de carbono (CO), el proceso contribuye a la mitigación de las emisiones globales de carbono. Sin embargo, las investigaciones actuales también resaltan la importancia de favorecer la selectividad del catalizador, ya que la sobre oxidación del etileno hacia CO₂ y agua sigue siendo un desafío importante [62]

Desde una perspectiva de ciclo de vida y eficiencia operativa, la formación de coque representa una de las mayores penalizaciones ambientales del proceso. La rápida desactivación del catalizador por depósito de carbón exige ciclos frecuentes de regeneración térmica, los cuales incrementan sustancialmente el consumo de energía y generan emisiones secundarias de CO_2 [62]. Por ello, la elección del soporte catalítico, como las zeolitas o los titanosilicatos, es más que el diseño químico para convertirse en una estrategia de mitigación ambiental [24]. Al identificar la formación de coque y prolongar la vida útil del catalizador, se reduce directamente la huella energética operativa del sistema y el comportamiento termodinámico del proceso, donde las condiciones de reacción se ajustan no solo para maximizar el rendimiento químico, sino para evitar el desperdicio energético en reacciones competitivas y garantizar la máxima eficiencia en el uso de los recursos.

La evaluación integral del impacto ambiental y la sostenibilidad constituye un pilar transversal de esta investigación, ya que, por la viabilidad industrial de una nueva ruta petroquímica, como la deshidrogenación oxidativa de etano asistida por CO_2 (ODH- CO_2), no debe medirse únicamente por su desempeño cinético, sino por su capacidad para mitigar las cargas ambientales asociadas a tecnologías convencionales intensivas en energía, como el craqueo térmico.

Este análisis permite realizar una evaluación que conecte el desempeño catalítico con la sustentabilidad del diseño de los materiales, donde primero se valida si el uso de CO_2 como oxidante suave traduce las ventajas termodinámicas en una reducción real de la huella ecológica durante la reacción y segundo, mediante métricas cuantitativas de química verde, se evalúa que la ruta metodológica para sintetizar los nuevos catalizadores (Mo o Co soportados en soportes zeolíticos) minimiza el uso de reactivos tóxicos y optimiza la eficiencia, garantizando la seguridad ecológica y operativa desde su etapa de preparación en el laboratorio.

Para tal fin, se implementará una estrategia de evaluación dual que abarca desde la escala de laboratorio hasta la simulación del proceso. En primera instancia, se utilizará la herramienta DOZNTM para cuantificar el cumplimiento de los principios

de la química verde durante la etapa de síntesis de los materiales, evaluando la eficiencia de recursos y la peligrosidad de los reactivos empleados. Posteriormente, se realizará un análisis basado en la metodología del análisis de ciclo de vida (ACV) comparativo de la cuna a la puerta, escalando teóricamente los datos experimentales para contrastar indicadores críticos como el Potencial de Calentamiento Global y la Demanda Acumulada de Energía frente al estándar industrial. Esto contribuirá al proyecto proporcionando una métrica robusta de sustentabilidad que respalde la propuesta tecnológica no solo como una alternativa eficiente, sino ambientalmente superior.

2.5. Planteamiento del problema

El proceso deshidrogenación oxidativa de etano con dióxido de carbono (ODH-CO₂) necesita de catalizadores con propiedades específicas para mantener una alta selectividad hacia el etileno frente a otros productos de reacción, y evitar la posible desactivación del catalizador durante el proceso [63]. Además, determinar las mejores condiciones de reacción sigue siendo un desafío, ya que las interacciones entre los reactivos y el catalizador pueden llevar a la formación de subproductos no deseados.

Además, faltan estudios que aborden el impacto ambiental completo del proceso, incluyendo la huella de carbono total y la gestión de los subproductos. Aunque se han realizado avances en la reducción de emisiones de CO₂ al utilizarlo como reactivo, aún no se ha evaluado de manera exhaustiva cómo este proceso afecta la huella de carbono global a escala industrial. La gestión de subproductos, como el monóxido de carbono (CO) y otros compuestos oxidados, sigue siendo un desafío. Aún es necesario investigar más a fondo cómo estos subproductos pueden ser tratados o reutilizados de manera eficiente, así como la disposición y posible regeneración de los catalizadores tras su desactivación [24], [62].

2.6. Relevancia científica, tecnológica y ambiental

El presente proyecto propone la síntesis y estudio de catalizadores de Mo y Co soportados en materiales de distinta naturaleza ácido-básica, específicamente

titanosilicatos y zeolitas tipo SAPO, para la reacción de deshidrogenación oxidativa de etano con CO_2 . Se espera que la sinergia entre las nanopartículas metálicas y las propiedades texturales de los soportes mejore la actividad catalítica y la selectividad hacia etileno. Esta propuesta se alinea con los principios de la Economía Circular del Carbono, buscando valorizar el CO_2 al emplearlo como un 'oxidante suave' en lugar de considerarlo únicamente un residuo. De esta manera, el desarrollo de estos catalizadores aporta a las tecnologías de utilización de carbono, ofreciendo una alternativa química que potencialmente reduce la huella de carbono y los requerimientos energéticos en comparación con las rutas térmicas convencionales.

HIPÓTESIS

Las especies catalíticas de Mo o Co soportadas en zeolitas tipo SAPO y/o titanosilicatos presentan una alta actividad catalítica y selectividad hacia etileno en la reacción de deshidrogenación oxidativa de etano con CO₂.

OBJETIVOS

Objetivo General:

Sintetizar catalizadores de Mo y Co soportados que sean activos y selectivos en la reacción de deshidrogenación oxidativa de etano con CO₂ para producir etileno.

Objetivos específicos:

- Sintetizar nanopartículas de Mo y Co altamente dispersas sobre zeolitas y/o titanosilicatos.
- Caracterizar los catalizadores sintetizados por diferentes técnicas: DRX, Fisisorción de N₂, Raman, TEM y XPS.
- Evaluar la actividad y selectividad hacia etileno de los diferentes catalizadores en la reacción de ODH-CO₂.
- Determinar el efecto del uso de zeolitas y titanosilicatos como soporte de las nanopartículas de Co y Mo, sobre la reacción de ODH-CO₂.
- Estimar el desempeño ambiental del proceso catalítico propuesto mediante una metodología simplificada de Análisis de Ciclo de Vida (ACV) y el análisis de métricas de química verde.

3. METODOLOGÍA

3.1. Síntesis de catalizadores:

3.1.1. Titanosilicatos (TS1).

La síntesis se basó en una modificación del método hidrotérmico convencional para la obtención de titanosilicatos con estructura tipo MFI, de acuerdo con la metodología reportada por Li (2017) [53].

En una campana de extracción, se procedió a la mezcla de los precursores con 14.4 mL de hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH Sigma-Aldrich, 1 M en H₂O) al 20%, 10.33 mL de tetraetil ortosilicato (TEOS Sigma-Aldrich, 98%) y 0.315 mL de tetrabutoxido de titanio (TBOT Sigma-Aldrich, 97%), con una relación molar deseada de 1.0SiO₂: 0.02TiO₂: 14H₂O. La mezcla se vertió en un matraz de dos bocas y se colocó en baño de hielo con agitación constante de 300 rpm durante 1 hora. Este paso permite estabilizar los monómeros de sílice y titanio antes de la polimerización. Posteriormente, se acopló un sistema de reflujo para mantener la mezcla a 70 °C bajo agitación de 300 rpm por 3 horas. El matraz se aisló con fibra de lana para minimizar la transferencia de calor hacia al ambiente.

Luego, se añadieron 12 g (15.37 mL) de 2-propanol (isopropanol J.T Baker, 99.93%). La mezcla se mantuvo a 70 °C con agitación por 1 hora adicional, donde el alcohol actúa aquí como co-disolvente para homogeneizar las especies de titanio.

La solución resultante se transfirió a un vaso de teflón y colocado en una autoclave de acero inoxidable, donde se sometió a condiciones hidrotérmicas a 170 °C con una agitación de 350 rpm durante un periodo de 4 días. Este tiempo prolongado asegura la formación de la estructura cristalina porosa y la incorporación del Ti en la red [53]. Después del tratamiento hidrotermal, el sólido se recuperó por filtración, lavado con agua desionizada (1 L) y secado a 80 °C en un horno de convección inducida. Luego, se calcinó en un reactor de flujo continuo a 550 °C por 8 h, en flujo de 100 mL/min de aire (grado extra seco, Infra) para eliminar residuos de los compuestos orgánicos de los precursores y del template utilizado.



Figura 3 Representación gráfica del procedimiento experimental para la síntesis de TS1 mediante tratamiento hidrotérmico.

3.1.2. Zeolita tipo SAPO11.

La síntesis se llevó a cabo mediante el método hidrotérmico de acuerdo con las condiciones reportadas en [62].

En un vaso de teflón de 100 mL, se añadieron 43 mL de agua desionizada (químicas SA de CV con una conductividad típica menor a $1.0\mu S/cm$ (a 25 °C). Posteriormente, se incorporaron 13.74 g de ácido fosfórico (H_3PO_4 Sigma-Aldrich, >85 wt%) mediante una adición "gota a gota" para evitar exotermia en la adición y se mantuvo la agitación por 10 minutos. Se añadieron 24.295 g de isopropóxido de aluminio (Sigma-Aldrich, >98%), para formar una suspensión. Posteriormente, se mantuvo una agitación vigorosa de 650 rpm durante 1 hora para asegurar la hidrólisis completa del alcóxido. Como fuente de silicio se añadieron 0.310 mL de sílice coloidal (LUDOX Sigma-Aldrich, 30 wt %). Se agitó por 10 minutos. Luego se incorporaron 5.946 g (8.26 mL) de dipropilamina (DPA, Sigma-Aldrich, 99%) utilizado como agente director de estructura. Estas cantidades conducen a una relación molar nominal de $1.0Al_2O_3: 1.0P_2O_5: 0.03SiO_2: 1.0DPA: 43H_2O$.

La mezcla se sometió a un envejecimiento de 24 horas con agitación constante a 180 rpm en la plancha. Esto favorece la nucleación antes de la etapa hidrotérmica, el gel se transfirió al reactor autoclave de acero inoxidable con revestimiento de

teflón con condiciones de 200 °C, una agitación de 350 rpm y un tiempo de 48 horas [62].

El producto sólido se recuperó mediante centrifugación, lavando repetidamente con agua desionizada, el sólido se secó en estufa a 80 °C durante 12 horas. La calcinación se realizó en un horno tubular con flujo de aire (100 mL/min) a 550 °C durante 12 horas.



Figura 4 Procedimiento experimental para la síntesis de SAPO11 mediante tratamiento hidrotérmico.

3.2. Impregnación con metales:

La incorporación de las fases activas de molibdeno y cobalto sobre los soportes sintetizados (TS1 y SAPO11) se realizó mediante la técnica de impregnación a humedad incipiente. Este método fue seleccionado por su alta escalabilidad y porque garantiza la deposición total de la carga metálica teórica (3% en peso) sin pérdida de precursores, aunque no ofrece un control riguroso sobre el tamaño de las nanopartículas en comparación con métodos alternativos (como deposición-precipitación o vías coloidales). Asimismo, al emplear una baja carga metálica nominal (3% en peso) sobre soportes con alta área superficial y estructura microporosa, se busca aprovechar el efecto de confinamiento espacial de la red zeolítica. Si bien la deposición de las especies metálicas en el interior de los canales induce inevitablemente un bloqueo parcial de la microporosidad, la baja

concentración de la fase activa evita la oclusión total de la red. De este modo, la matriz zeolítica actúa como una barrera de confinamiento que restringe el crecimiento descontrolado de los cristales metálicos, promoviendo la formación de especies oxídicas altamente dispersas. Este diseño estructural no solo estabiliza la fase activa, sino que preserva una red de mesoporos y microporos que asegura la conectividad necesaria para la difusión efectiva de los reactivos y productos, evitando así que las limitaciones por transferencia de masa comprometan la actividad catalítica global.

Previo a la impregnación, se determinó el volumen de saturación específico para cada soporte, correspondiente a la cantidad exacta de líquido que el sólido puede absorber antes de perder su textura "seca". Los volúmenes de poro (V_p) fueron determinados con fisisorción de nitrógeno a -196°C . Se realizaron los cálculos para alcanzar una carga metálica teórica del 3% en peso del metal respecto al soporte. Se pesaron las cantidades requeridas de las sales precursoras: molibdato de amonio (Sigma aldrich, 99%) y nitrato de cobalto (Sigma-Aldrich, 98%). Para 1 g de soporte TS1 se prepararon soluciones precursoras, disolviendo la cantidad estequiométrica para aportar 0.03 g de metal puro, lo que correspondió aproximadamente a 1.1151 g (sal de Co) y 0.8258 g (sal de Mo). Las sales se disolvieron en agua desionizada. El volumen total de agua utilizado para disolver la sal fue exactamente igual al producto de la masa del soporte por su V_p específico $V_{H_2O} = \text{masa soporte} \times V_p$.

Se verificó la solubilidad completa de las sales, para garantizar una distribución homogénea, el soporte calcinado se colocó en un mortero de ágata y se pulverizó suavemente para asegurar una granulometría uniforme. Se adicionó la solución del metal gota a gota con una jeringa sobre el soporte extendido en el mortero mediante goteo lento (series de 10 a 12 gotas). Tras cada serie de gotas, se realizó una mezcla mecánica vigorosa con la mano del mortero o espátula para distribuir el líquido y permitir la acción capilar en los poros. Se repitió el ciclo (goteo; disolución; homogeneización) se repitió hasta agotar el volumen de la jeringa, asegurando que

todo el sólido se humedeciera uniformemente sin formar fases líquidas sobrenadantes.

Una vez finalizada la impregnación, el sólido resultante (de apariencia húmeda, pero sin líquido libre) se transfirió a una cápsula de porcelana, distribuyéndolo en una capa fina, el material se llevó a una estufa a 60 °C durante 12 horas. Este secado promueve una evaporación lenta y controlada del solvente, evitando así el arrastre capilar de las sales precursoras hacia la parte externa de la partícula a medida que el agua se evapora. Después, las muestras se calcinaron a 400 °C durante 2 horas en atmósfera de aire (con una rampa de calentamiento de 10 °C/min). Esta etapa de calcinación es la fase final de la síntesis, indispensable para descomponer térmicamente las sales precursoras y anclar los metales al soporte en sus fases oxidadas estables (MoO_3 y Co_3O_4). Finalmente, cabe mencionar que, previo a las pruebas catalíticas en el reactor, las muestras requirieron un pretratamiento de reducción in situ utilizando una mezcla de H_2/Ar (6% vol. de H_2) durante 1 hora. El propósito de este paso de acondicionamiento es promover la activación del material, buscando inducir, según indican los mecanismos descritos en la literatura para este tipo de sistemas, una reducción química parcial de los óxidos estables (MoO_3 y Co_3O_4) hacia sus respectivas fases de subóxidos deficientes en oxígeno (tales como MoO_{3-x} o CoO). La formación de estas estructuras parcialmente reducidas es lo que genera las vacantes de oxígeno superficiales y establece los pares redox activos ($\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{5+}$ o $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$) necesarios para operar bajo el mecanismo de Mars-van Krevelen durante el ciclo catalítico.

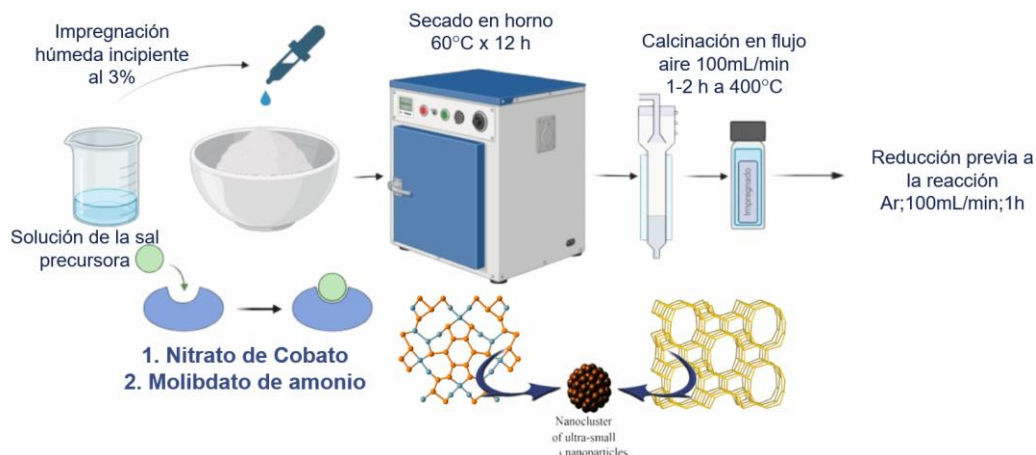


Figura 5 Procedimiento experimental para adición de metales en los soportes TS1 y SAPO11 mediante la impregnación húmeda incipiente.

3.3. Impregnación del promotor

La impregnación del precursor a los catalizadores monometálicos (Mo/TS-1 y Co/TS-1) con potasio se llevó a cabo mediante la técnica de impregnación húmeda en exceso, con el objetivo de alcanzar una carga másica nominal del 1% de K. Se decidió fijar este porcentaje con base en el análisis de la literatura especializada referida a sistemas catalíticos análogos.

La carga de potasio se fijó en un 1 % con el fin de asegurar una dispersión sub-monocapa. Esta concentración permite que el potasio actúe como promotor electrónico y atenuador de la acidez del soporte sin comprometer la accesibilidad a los sitios activos ni inducir bloqueos estéricos en la estructura porosa de la matriz [64], [65]. Las muestras en polvo fino suspendieron en 50 mL de agua desionizada (y se les aplicó ultrasonido durante 15 minutos para dispersar las partículas o gránulos. La suspensión resultante se llevó a agitación constante (180 rpm) en una plancha de calentamiento. Se preparó una solución precursora disolviendo 0.0253 g de acetato de potasio (KCH_3COO Sigma-Aldrich, 99.00%) en 50 mL de agua desionizada. Esta solución se agregó gota a gota utilizando una bureta a la suspensión. Una vez finalizada la adición, se incrementó la temperatura del sistema a 80 °C, manteniendo la agitación constante para promover la evaporación

controlada del solvente en exceso y asegurar una distribución homogénea del promotor. Tras la evaporación total de la fase líquida, el sólido impregnado se recuperó y se sometió a un secado final en estufa a 80 °C durante 12 horas.

3.4. Técnicas de caracterización

3.4.1. Difracción de Rayos-X (DRX)

La identificación de las fases cristalinas presentes en los soportes (SAPO11 y TS1) y en las muestras de metales soportados se realizó mediante difracción de rayos-X de polvos.

Para los soportes, los difractogramas se adquirieron en un difractómetro Philips X'PERT MPD, operado con una fuente de radiación de Cu-K α con una longitud de onda (λ) de 1.54056 Å a un voltaje de aceleración de 40 kV y una corriente de filamento de 40 mA. El barrido se realizó en un intervalo angular 2θ de 5 a 50°, utilizando un paso de 0.05 segundos.

Mientras que, para los catalizadores de metales soportados, se utilizó un difractómetro PANalytical EMPYREAN con radiación CuK $\alpha_{1,2}$ (1.5406 Å) se registraron en los Servicios Centralizados de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Málaga. Se utilizaron rendijas Soller (haz incidente y difractado) de 0.04 rad. El sistema de detección consiste en un PIXcel 3D midiendo en modo 1D con la longitud activa al máximo. Las medidas se realizaron de 4 a 70° (2θ) durante 5 min, con un tamaño de paso de 0.0167°. El tubo trabajó a 45 kV y 40 mA y la muestra se giró a 10 rpm durante la medida.

3.4.2. Fisisorción de Nitrógeno (BET/BJH)

Las propiedades texturales (área superficial específica, volumen y distribución de tamaño de poro) para los soportes sintetizados se determinaron mediante isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K, utilizando un equipo Micromeritics TriStar II 3020. En una celda de cuarzo se colocan aprox. 200 mg de muestra la cual fue sometida a un proceso de degasificación previo a la análisis bajo vacío (aprox. 10⁻³ Torr) a 200 °C durante 6 horas para eliminar humedad, gases y las especies fisisorbidas en la superficie y el interior de los poros. El área superficial específica se determinó por el método BET utilizando los datos de equilibrio entre P/P₀= 0.05

a 0.3, mientras que la distribución de tamaños de poro se realizó por el método BJH utilizando la rama de desorción.

3.4.3. Espectroscopía UV-Vis de Reflectancia Difusa (DRS UV-Vis)

El soporte TS1 fue caracterizado por UV-Vis en modo de reflectancia difusa ya que con esta técnica se puede determinar el tipo de coordinación del Ti en la estructura. Los análisis se llevaron a cabo en un espectrofotómetro PerkinElmer Lambda 365, equipado con una esfera integradora recubierta de politetrafluoroetileno (PTFE). Los espectros se registraron en un intervalo de longitud de onda de 200 a 800 nm a temperatura ambiente, empleando sulfato de bario (BaSO_4) como material de referencia (blanco). Se seleccionó la función Kubelka-Munk (KM) para graficar los espectros, la cual se obtiene a partir de la reflectancia (R) como muestra la ecuación 6.

$$KM = \frac{(1 - R)^2}{2R} \text{ (Ec. 6)}$$

3.4.4. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos-X (XPS)

La caracterización por XPS se realizó en el SCAI de la Universidad de Málaga con un espectrómetro marca Physical Electronics modelo VersaProbe II, usando una radiación X monocromática Al $K\alpha$ ($h\nu = 1486.6$ eV, 100 W y 20 kV). Todas las medidas se realizaron en una cámara en ultra alto vacío ($\approx 10^{-7}$ Pa). Los espectros de alta resolución se ajustaron con el programa PHI Smartsoft y se procesaron posteriormente con el programa Multipak (versión 9.3). La calibración de las energías de enlace se realizó usando la señal C 1s del carbono adventicio a 284.8 eV.

3.4.5. Espectroscopia Raman

Se utilizó espectroscopia Raman para complementar la caracterización estructural de los materiales. Los análisis se realizaron en un espectrómetro-microscopio confocal dispersivo Senterra (Bruker), equipado con una cámara CCD (Charge Coupled Device) enfriada termoelectricamente para la detección y una lámpara de neón para la calibración automática del equipo.

La excitación de las muestras se efectuó empleando un láser de Nd:YAG con una longitud de onda de 532 nm (laser verde). Los sólidos se acondicionaron en una celda Linkam FTIR600, manteniendo una temperatura constante de 90 °C durante la medición, buscando eliminar compuestos orgánicos presentes en la muestra. El haz láser se enfocó sobre la superficie del material utilizando un objetivo de 20x, aplicando una potencia incidente controlada entre 2 y 10 mW para evitar la degradación térmica de las especies superficiales. La adquisición de datos se realizó con un tiempo de integración de 10 s por espectro, efectuando entre 2 y 100 acumulaciones para optimizar la relación señal-ruido. Finalmente, para garantizar la representatividad estructural, comprobar la homogeneidad de las fases activas y asegurar que la irradiación no indujo alteraciones en el material, se registraron múltiples espectros en diferentes puntos focales para cada muestra.

3.4.6. Desorción a Temperatura Programada (TPD) de amoníaco (NH₃-TPD) y de dióxido de carbono (CO₂-TPD)

Para cuantificar la densidad y la fuerza de los sitios ácidos y básicos de los materiales, se realizaron análisis de quimisorción en un equipo Micromeritics AutoChem III provisto de un detector de conductividad térmica (TCD). En todos los ensayos se mantuvo un flujo de gas constante de Helio 50 mL/min. Previo a las mediciones, las muestras en su estado oxidado se desgasificaron *in situ* a 500 °C (rampa de 10 °C/min) durante 30 min bajo flujo de gas inerte (He). Posteriormente, el sistema se enfrió a 100°C para llevar a cabo la saturación de los sitios activos durante 15 min, empleando una mezcla de NH₃ al 10% en He para la evaluación de la acidez o CO₂ puro para la evaluación de la basicidad. Tras una etapa de purga para remover las especies fisisorbidas, se registraron los perfiles de desorción aplicando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. El registro del NH₃-TPD se monitoreó desde 100 °C hasta 600 °C (con una isoterma final de 15 min), mientras que el registro del CO₂-TPD se llevó a cabo en el intervalo de 80 °C a 600 °C.

3.4.7. Análisis elemental - TOC

Para evaluar la formación de coque y determinar el porcentaje exacto de carbono depositado en las muestras después de las pruebas catalíticas, se llevó a cabo un

análisis elemental (CHN). La cuantificación se realizó empleando un equipo Perkin Elmer 240C.

3.5. Evaluación catalítica

3.5.1. Reducción de los catalizadores

Previo a las pruebas catalíticas, las muestras se sometieron a un pretratamiento térmico bajo flujo de aire a 400 °C (rampa de 5 °C/min) para eliminar impurezas adsorbidas. Posteriormente, se procedió a la reducción *in situ* de las fases metálicas utilizando una mezcla de H₂/Ar (6% vol. H₂) con un flujo total de 100 mL/min (6 mL/min de H₂ y 94 mL/min de Ar) La temperatura de reducción se fijó en 400 °C durante un periodo de 1 hora [64], [66], [67]. Una vez finalizada la reducción, se fluyó argón y se incrementó la temperatura al valor deseado (600 -700 °C) antes de cambiar a la mezcla de reacción.

3.5.2. Sistema de Reacción y Montaje Experimental

La actividad catalítica en la reacción de deshidrogenación oxidativa de etano con CO₂ se evaluó en un sistema de reacción de flujo continuo a presión atmosférica. El montaje experimental consistió en un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo (Diámetro Interno: 9 mm; Longitud: 50 cm) colocado en posición vertical dentro de un horno eléctrico tubular con control de temperatura.

Para cada ensayo, se usaron 200 mg de catalizador (tamizado en malla 80-100. con el único fin de unificar el sólido dispuesto para el reactor), el cual fue diluido físicamente con lana de cuarzo inerte, buscando prevenir caídas de presión y canalizaciones del gas, al favorecer un régimen de flujo pistón; además de evitar altos los gradientes de temperatura, al sistema se alimentó una mezcla de etano (Infra, 99.99%), CO₂ (Grupo Infra, en mezcla con argón 20%) y argón (AOC) de un flujo total de 100 mL/min con una relación molar de 7:1:4 (C₂H₆: CO₂: Ar). La velocidad espacial horaria en peso (WHSV, por sus siglas en inglés) utilizada fue de 5.5 h⁻¹ para que sea comparable con estudios de referencia [24], [30], [54]. Este parámetro operativo se calculó mediante la relación directa entre el flujo másico total de la mezcla reactiva de alimentación y la masa de catalizador dispuesta en el lecho, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$WHSV = \frac{F_m}{W_{cat}} \text{ (Ec. 7)}$$

Donde; F_m es el flujo másico total de la mezcla de gases de alimentación, expresado en $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$ y W_{cat} es la masa del catalizador empacado en el reactor, expresada en g.

Con el objetivo de establecer las condiciones de operación idóneas y validar el desempeño del sistema, se llevó a cabo una serie de pruebas de control preliminares en un intervalo de temperatura de 350 a 750 °C. Estas incluyeron: **a)** experimento con reactor vacío a 700 °C para evaluar posibles reacciones no catalíticas; **b)** pruebas de control con los soportes puros (TS1 y SAPO11); **c)** el estudio de diferentes relaciones molares de alimentación $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CO}_2$ para evaluar su influencia sobre la actividad catalítica; **d)** la evaluación del efecto del pretratamiento de activación, comparando la actividad inicial de muestras únicamente calcinadas frente a muestras pre-reducidas in situ; y **e)** una prueba de deshidrogenación directa en ausencia de CO_2 .

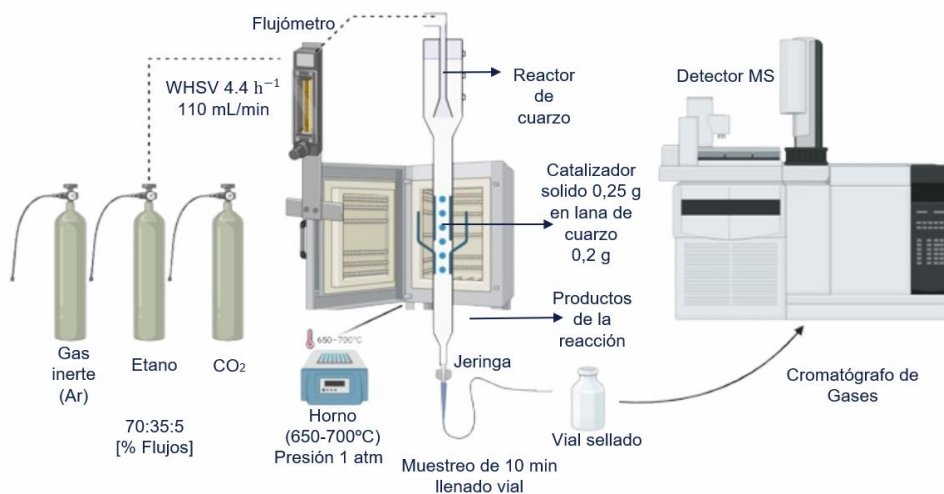


Figura 6 Procedimiento experimental reactor de flujo continuo de lecho fijo de cuarzo.

3.5.3. Método Analítico: Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas (GC-MS)

El análisis cuantitativo de los productos de reacción se realizó utilizando un cromatógrafo de gases (Agilent 7890A, descrito en Anexo 1), equipado con detector

de espectrometría de masas (MS) con fuente de ionización por impacto electrónico (EI). Para la separación se utilizó una columna capilar HP-PLOT Q, (30 m de longitud, 0.530 mm de diámetro interno y 40 μm de espesor de película). Se realizó una curva de calibración para cuantificar las concentraciones de los compuestos de interés en la reacción utilizando estándares y aplicando el método de patrón interno (metanol). Los indicadores de desempeño catalítico se calcularon utilizando las siguientes ecuaciones:

- Conversión de etano ($X_{C_2H_6}$):

$$X_{C_2H_6} = \frac{F_{etano,0} - F_{etano}}{F_{etano,0}} \quad (Ec. 8)$$

- Selectividad a etileno ($S_{C_2H_4}$):

$$S_{C_2H_4} = \frac{F_{etileno}}{F_{etano,0} - F_{etano}} \quad (Ec. 9)$$

Donde $F_{etano,0}$ es el flujo molar de alimentación de etano, F_{etano} el flujo molar de salida de etano y $F_{etileno}$ es el flujo de salida de etileno en el reactor.

Se adoptó esta definición de selectividad global, ya que es utilizada en varias referencias bibliográficas, es apropiada para sistemas de reacciones con combinación serie-paralelo. Esta expresión permite cuantificar exactamente qué fracción de la cantidad convertida del reactivo de referencia (etano) se transformó en el producto de interés (etileno). Además, servirá para comparar los resultados con las referencias [68], [69].

3.6. Evaluación del impacto ambiental

3.6.1. Metodología de Evaluación de Sustentabilidad (Herramienta DOZN™)

Para cuantificar y comparar el impacto ambiental y la eficiencia de las rutas de síntesis propuestas para los soportes TS1 y SAPO11, se utilizó la herramienta de evaluación cuantitativa de química verde DOZN™ 2.0 (MilliporeSigma/Merck). Este software, basado en los 12 Principios de la Química Verde, permite calcular una puntuación agregada de sustentabilidad ("Green Score") para procesos químicos,

facilitando la identificación de puntos críticos ("hotspots") en términos de peligrosidad y eficiencia de recursos.

La evaluación se realizó ingresando los datos experimentales de cada etapa de síntesis (preparación del gel, cristalización, lavado y calcinación) en la plataforma digital. Para cada soporte, se definieron los siguientes parámetros de entrada:

- **Estequiometría y Reactivos:** Se introdujeron las cantidades exactas (masa/volumen) de todos los precursores (TEOS, TBOT, Isopropóxido de Al, etc.), disolventes (agua, isopropanol) y agentes estructurantes (TPAOH, DPA) utilizados en el protocolo experimental final.
- **Condiciones de Reacción:** Se especificaron las variables operativas, incluyendo temperaturas de síntesis, tiempos de reacción (añejamiento y cristalización en el sistema hidrotermal) y métodos de purificación.
- **Identificación de Peligros:** La herramienta asigna automáticamente los códigos de peligro del Sistema Globalmente Armonizado (SGA/GHS) a cada sustancia química ingresada, evaluando toxicidad, inflamabilidad y corrosividad.

Los criterios de puntuación (DOZN™ Score) en el sistema genera una puntuación adimensional en una escala de 0 a 100. donde 0 representa el proceso ideal más verde y 100 el proceso menos sustentable. La puntuación global se deriva del promedio de tres categorías principales que agrupan los 12 principios:

- **Mejora en el Uso de Recursos (Improved Resource Use):** Evalúa la economía atómica, la prevención de residuos y el uso de materias primas renovables (Principios 1, 2, 7, 8, 9).
- **Eficiencia Energética (Increased Energy Efficiency):** Considera el consumo energético relativo basado en las desviaciones de temperatura y presión respecto a las condiciones ambiente durante la síntesis (Principio 6).
- **Reducción de Peligros (Reduced Human & Environmental Hazards):** Cuantifica la toxicidad de los reactivos y productos, la seguridad de los

disolventes y el potencial de accidentes químicos (Principios 3, 4, 5, 10, 11, 12).

3.6.2. Evaluación de Impacto Ambiental, basado en metodología de análisis de ciclo de vida (ACV)

Para cuantificar los beneficios ambientales del proceso propuesto de deshidrogenación oxidativa de etano con CO_2 (ODH- CO_2) y compararlo con la tecnología convencional de producción de etileno, se planteó una metodología basada en el Análisis de Ciclo de Vida (ACV) conforme a los estándares internacionales ISO 14040:2006 e ISO 14044:2006. El estudio se estructuró en cuatro fases interrelacionadas: definición de objetivo y alcance, análisis de inventario, evaluación de impacto e interpretación.

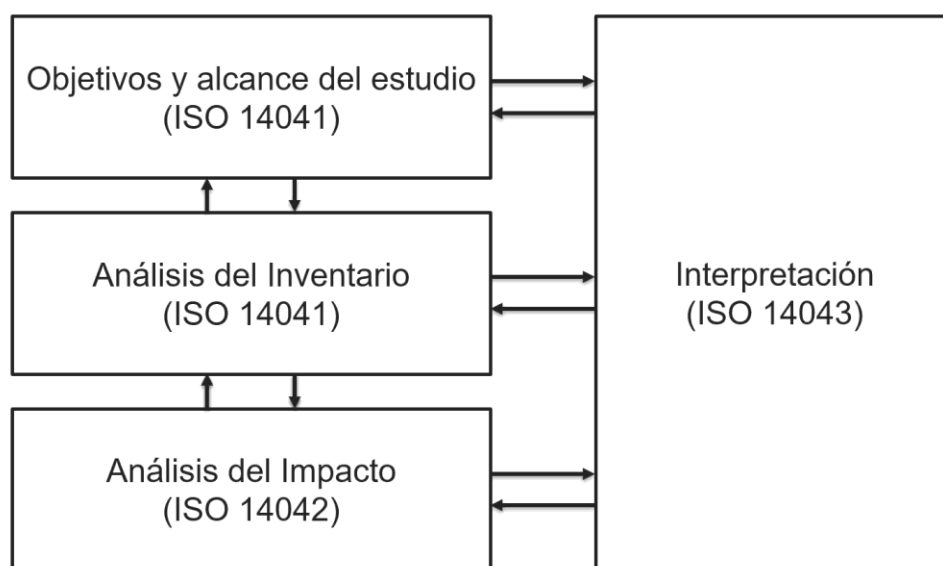


Figura 7 Metodología por etapas del análisis de ciclo de vida (ACV).

3.6.2.1. Definición de Objetivo y Alcance del análisis basado en metodología ACV

El objetivo principal del estudio fue evaluar y comparar el perfil ambiental de la producción de etileno mediante la ruta catalítica propuesta (utilizando el catalizador que presentó el mejor resultado de conversión y selectividad: Mo/TS1) frente al

proceso convencional de craqueo térmico con vapor (Steam Cracking) de etano, que representa la tecnología dominante en la industria petroquímica actual.

- **Unidad Funcional:** Se definió como la producción de 1 kg de etileno (grado polímero) a la salida del reactor. Todos los flujos de materia y energía se normalizaron respecto a esta base de cálculo.
- **Límites del Sistema:** El estudio adoptó un enfoque "de la cuna a la puerta" (Cradle-to-Gate).
 - a. Sistema Propuesto (ODH-CO₂): incluye la extracción de recursos primarios (etano, CO₂, precursores del catalizador Mo/TS1), la síntesis del catalizador Mo/TS1, la etapa de reacción ODH-CO₂ a 700 °C en reactor de cuarzo, y las subsecuentes etapas de formación y cuantificación del producto.
 - b. Sistema Convencional (Craqueo): Incluye la extracción de gas natural/etano y el proceso de pirólisis a alta temperatura (> 900 °C), considerando las emisiones directas de combustión del horno.

3.6.2.2. Análisis del Inventario de Ciclo de Vida (ICV)

La recopilación de datos para construir los inventarios de entrada y salida se realizó mediante una estrategia híbrida:

1. **Datos Primarios (Proceso ODH-CO₂):** Los balances de masa y energía para la etapa de reacción se obtuvieron directamente de los resultados experimentales de laboratorio (conversión, selectividad y rendimiento obtenidos en el reactor de cuarzo). El consumo de reactivos y energía para la síntesis del catalizador Mo/TS1 se calculó con base en la metodología de síntesis reportada (tiempos de estufa, mufla y reactivos).
2. **Datos Secundarios (Proceso Convencional y Fondo):** Los datos para el proceso de craqueo térmico convencional, así como la huella ambiental de la

electricidad de la red y la producción de reactivos químicos básicos, se extrajeron de la base de datos internacional Ecoinvent.

3.6.2.3. Evaluación del Impacto de Ciclo de Vida (EICV)

Para traducir los flujos del inventario en indicadores de impacto ambiental, se utilizó el método de evaluación ReCiPe 2016 (Hierarchist perspective) o el método IPCC 2021, enfocándose en alguna de las categorías de impacto más relevantes para procesos químicos y de cambio climático:

- **Potencial de Calentamiento Global (GWP 100a):** Cuantificado en kg\ CO₂\ eq. Esta categoría es crítica para evaluar el beneficio neto de utilizar CO₂ como reactivo ("consumo") frente a las emisiones generadas por el consumo energético del proceso.
- **Demanda Acumulada de Energía (CED):** Cuantificada en MJ, para comparar la intensidad energética de la ruta catalítica (operada a 600-700 °C) versus el craqueo térmico (operado a >850 °C).
- **Toxicidad Humana y Ecotoxicidad:** Para evaluar el impacto potencial de la lixiviación de metales (Mo), emisiones de Nox y el uso de solventes orgánicos durante la síntesis del catalizador.

3.6.2.4. Herramientas de Software

El modelado del sistema y el cálculo de los impactos ambientales se realizó mediante el uso del software especializado SimaPro, empleando la base de datos Ecoinvent para la integración de los inventarios de fondo

3.6.2.5. Hipótesis de Comparación

Para efectos de la comparación, se asumió un escenario de escalado teórico para el proceso catalítico, considerando una recuperación de calor estándar y reciclaje de reactivos no convertidos, permitiendo una comparación equitativa con la tecnología madura del craqueo térmico. Se prestó especial atención al crédito ambiental que se otorgaría si se capturara este gas otorgando la fijación química de la molécula de CO₂ en el proceso ODH.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización de soportes

4.1.1. Difracción de rayos-X:

En la Figura 8 se presentan los patrones de difracción de la zeolita SAPO11 obtenidos mediante tres tratamientos pre hidrotérmicos del gel precursor: ajuste de pH (4.5–5.5 con NH_4OH) y añejamiento de 24 h adicionales (línea azul); ajuste exclusivo de pH sin añejamiento (línea roja); y añejamiento de 24 h sin control de pH (línea negra). Teóricamente, el control del pH optimiza las velocidades de hidrólisis y condensación de los precursores, mientras que el añejamiento promueve una nucleación homogénea; ambas variables buscan asegurar la cristalización exclusiva de la fase AEL, evitando impurezas como la SAPO-5 o materiales amorfos [70]. Sin embargo, los tres difractogramas exhiben perfiles similares, confirmando la obtención de la fase AEL pura en todos los casos. Dado que la aplicación de estos pretratamientos no generó diferencias significativas en la cristalinidad o pureza del material, se comprobó la alta robustez de la síntesis convencional descrita en la metodología.

Para confirmar la identidad de esta fase cristalina, se procedió a la indexación de los planos cristalinos. Se identificaron los picos característicos en el ángulo 2θ de $9.4\text{--}9.65^\circ$ (020), $20.3\text{--}20.6^\circ$ (130), $21\text{--}21.3^\circ$ (231), $22.1\text{--}22.35^\circ$ (112), $22.5\text{--}22.9^\circ$ (doblete) asignado al plano (022) y $23.15\text{--}23.35^\circ$ (341). Adicionalmente, se observaron señales concordantes en 8.18° (110), 12.8° (200), 16.23° y un doblete en 29.81° (332). Estas señales coinciden con el patrón de difracción reportado en la patente de Lok et al., confirmando la obtención de la fase pura con estructura AEL (Aluminofosfato tipo *Elongated*). Estos resultados coinciden también con la carta ICDD 43-0563. El análisis detallado de estos planos cristalográficos, especialmente (110), (020) y (200) ubicados en la región de bajos ángulos, es indicativo de la conformación íntegra de los canales porosos primarios, esta estructura se caracteriza por ser unidimensional, con canales elípticos de 10 miembros [71], [72] [73], [74].

Aplicando la ecuación de Scherrer ($D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$) sobre las reflexiones correspondientes a los planos cristalográficos principales (020), (130) y (112), se determinó el tamaño de cristalito promedio para cada condición de síntesis evaluada. Los valores obtenidos fueron de 65.08 nm para el soporte SAPO11(A), 62.03 nm para el sistema SAPO11(pH) y 53.03 nm para la muestra con ambas variables SAPO11(A, pH). Esta diferencia en las dimensiones evidencia el efecto directo de las condiciones de síntesis (tiempo de añejamiento y control de pH) sobre el grado de crecimiento cristalino de la estructura AEL.

Se ha observado que un tamaño de cristalito en este intervalo tiende a evitar la formación de estructuras defectuosas (frecuentes en tamaños <20 nm) y ayuda a minimizar las limitaciones difusionales que suelen presentarse en cristales mayores a 100 nm. Por otra parte, se plantea que estas características morfológicas proporcionarían condiciones favorables para una incorporación más dispersa de los metales y un mejor acceso de los reactivos a través de los canales unidimensionales. Donde se esperaría que estas características estructurales puedan influir positivamente en la selectividad de forma (shape-selective catalysis) hacia el etileno [18], [75].

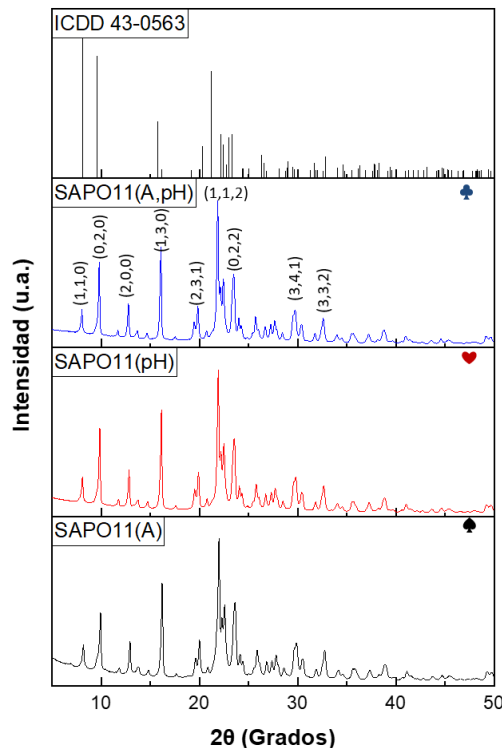


Figura 8 Difractogramas d el soporte SAPO-11 sintetizado bajo distintas condiciones: ajuste de pH (4.5–5.5) y añejamiento de 24 h (trebol); ajuste exclusivo de pH sin añejamiento (corazón); y añejamiento de 24 h sin control de pH (pica). Se incluye el patrón de referencia de la estructura AEL (ICDD 43-0563) para comparación estructural.

En el difractograma para el soporte TS1 (Figura 9), se encuentra un perfil con difracciones definidas, donde destacan las señales a bajos ángulos y agrupamiento de picos intensos en la región media, las principales señales identificadas se encuentran en los ángulos 2θ de 7.9° (101), 8.8° (020), 9.7° (111), 13.5° (102), 23.1° (501), 23.9° (303) y 24.4° (313) [76]. Esta asignación confirma la obtención de una estructura zeolítica tipo MFI (Mobil Five), consistente con una red de canales tridimensionales con anillos de 10 miembros. Las difracciones prominentes a bajos ángulos (101) y (020) confirman la correcta formación de la red de canales tridimensionales, mientras que las intensas señales entre 23 y 25° (501) y (303) validan una alta cristalinidad. Para confirmar la estructura específica del TS1 y descartar la formación de silicalita-1 pura, se analizó la morfología de las señales basándose en el reporte de Taramasso et al. De particular relevancia es el análisis de simetría, donde se verificó la presencia de picos sencillos en 24.4° (313) y 29.2°

(503), en lugar de los dobletes característicos de la silicalita pura. Esta variación en el patrón de difracción es el distintivo fundamental que evidencia un cambio en la simetría cristalina, confirmando la expansión de la celda unitaria como consecuencia directa de la incorporación isomórfica exitosa del titanio en el marco estructural y la consecuente formación de la fase TS1 [77],[78]. Esta confirmación sugiere que el material sintetizado posee las propiedades fisicoquímicas y la homogeneidad estructural adecuadas, constituyendo una matriz idónea que favorece la incorporación y el anclaje de las fases metálicas activas (Mo y Co).

El tamaño de cristalito se determinó aplicando la ecuación de Scherrer sobre las reflexiones (101), (201) y (501), obteniendo un promedio de 147.36 nm, valor consistente con el rango reportado para la estructura MFI (100–200 nm) [77]. Este tamaño de dominio cristalino, aunque implica una relación superficie-volumen menor en comparación con nanoestructuras inferiores a 50 nm, es indicativo de un crecimiento cristalino altamente ordenado. En el caso del TS-1, este elevado orden estructural es crítico, ya que garantiza que los átomos de titanio se mantengan alojados en posiciones sustitucionales dentro de la red, evitando la segregación de óxidos de titanio extra red que suelen comprometer la estabilidad térmica y la selectividad del catalizador bajo condiciones de reacción [79]. Por otra parte, los ligeros desplazamientos observados en los picos de difracción respecto al patrón de referencia MFI confirman la distorsión geométrica de la red inducida por la incorporación del titanio. No obstante, dado que el DRX solo describe la robustez del marco cristalino, la naturaleza tetraédrica de los sitios activos de Ti se validará mediante espectroscopía UV-Vis [80], [81], [82]

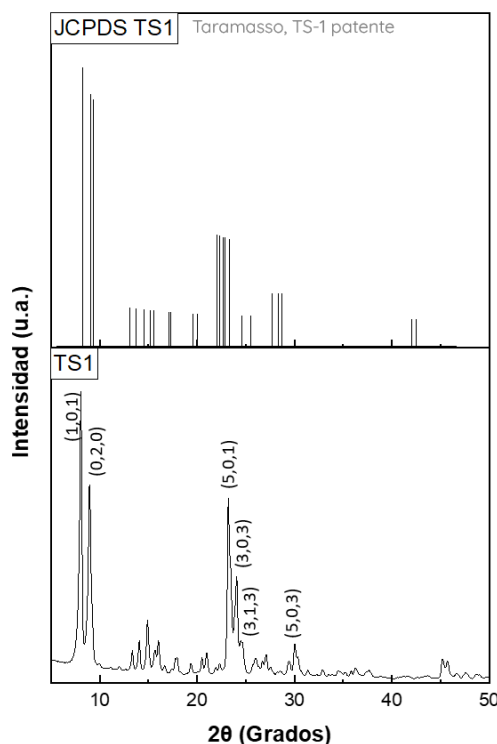


Figura 9 Difractogramas de TS1 calcinado a 550 °C, junto a Patrón de difracción de Rayos según la carta JCPDS [77]

4.1.2. Fisisorción de nitrógeno

La evaluación de la porosidad y el área superficial específica mediante la adsorción-desorción de N₂. Si bien la estabilización y dispersión efectiva de las fases metálicas (Mo y Co) también depende de la química superficial y la disponibilidad de sitios de anclaje, contar con una arquitectura porosa adecuada es un factor clave para favorecer la accesibilidad a dichos sitios y facilitar el transporte de masa intrapartícula. A continuación, se discuten los resultados presentados en las Figuras 10 y 11.

La isoterma obtenida para el SAPO11 (Figura 10) se clasifica como Tipo IV acompañada de un ciclo de histéresis tipo H4, lo cual confirma la predominancia de una estructura mesoporosa. Se determinó un área superficial específica BET de 165 m²/g y un volumen total de poro de 0.36 cm³/g, los cuales son valores similares a lo reportado por otros autores [83], [84]. Mientras que el diámetro promedio de los mesoporos se determinó en 9.55 nm aplicando el método de Barrett-Joyner-

Halenda (BJH). Es importante precisar que este valor representa exclusivamente la mesoporosidad del material, ya que no fue posible realizar un cálculo apropiado para la región de los microporos debido a la falta de valores experimentales de equilibrio a presiones relativas cercanas a cero (P/P_0) [85].

No obstante, este diámetro promedio calculado (9.55 nm) garantizaría el acceso a sitios activos, considerando que los diámetros cinéticos de las moléculas involucradas en la reacción, como el etano (~ 0.44 nm), el dióxido de carbono (~ 0.33 nm) y el producto etileno (~ 0.39 nm), se encuentran en la escala sub-nanométrica.

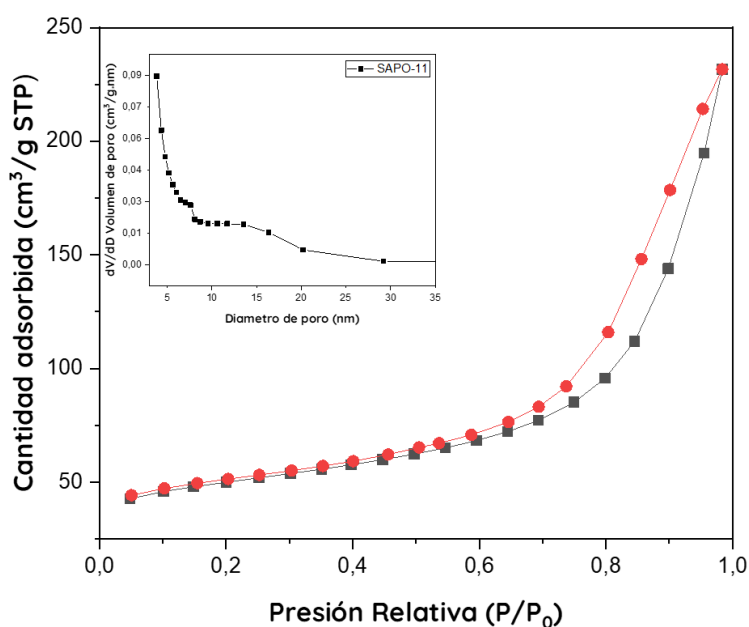


Figura 10 Isotherma de adsorción-desorción de N_2 a -196 °C de SAPO11 calcinada. Insert: Distribución de tamaño de poro (DTP).

El soporte TS1 (Figura 11) exhibe una isoterma tipo IV, acompañada de un ciclo de histéresis tipo H4 según la clasificación de la IUPAC. Debido a la ausencia de datos experimentales en la región de bajas presiones relativas, el perfil obtenido refleja exclusivamente la contribución mesoporosa del material. Específicamente, el ciclo de histéresis observado a presiones relativas altas ($P/P_0 > 0.8$) es indicativo de porosidad textural, la cual es generada por los espacios interpartícula y la aglomeración de las partículas del soporte.

El soporte TS1 presentó un área superficial específica BET de 326 m²/g, y un volumen de poro de 0.38 cm³/g, estos resultados son congruentes con los valores típicos reportados en la literatura para este tipo de titanosilicatos [86]. De manera general, contar con estas propiedades texturales resulta favorable, ya que proporcionan una plataforma física y estructural adecuada para la incorporación de las fases metálicas (Mo y Co).

El diámetro promedio de poro calculado por el método BJH fue de 4.64 nm. Al igual que la SAPO11, no fue posible el análisis de la microporosidad. Sin embargo, este diámetro promedio de los mesoporos permitiría el acceso libre de los compuestos hacia los sitios activos.

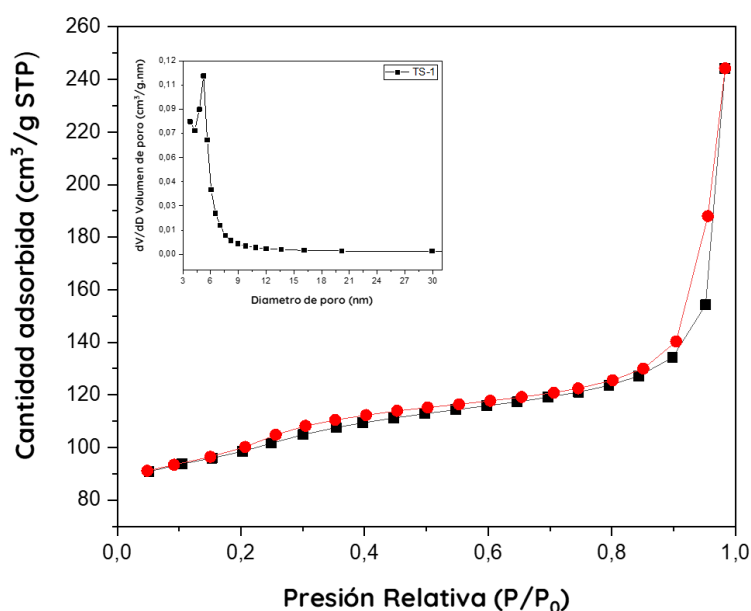


Figura 11 Isotherma de adsorción-desorción de N₂ a 77 K de TS1 sintetizada. Insert: Distribución de tamaño de poro (DTP).

La caracterización fisicoquímica demuestra que ambos materiales poseen propiedades estructurales y texturales altamente favorables para su aplicación como soportes catalíticos, aportando enfoques complementarios. Por un lado, el TS1 ofrece un área superficial significativamente superior, cualidad que podría mejorar la dispersión de las especies metálicas en su superficie. Mientras que el SAPO11 destaca por una marcada mesoporosidad que, la cual evitaría problemas de difusión hacia dentro de los canales y poros.

4.1.3. UV-Vis de sólidos

Para complementar la evidencia estructural obtenida por DRX y elucidar el estado de coordinación de los átomos de titanio, se analizó por UV-Vis el soporte TS1, cuyos resultados se presentan en la Figura 12.

El espectro se caracteriza por una banda de absorción intensa y definida centrada en la región de 210–230 nm. Esta señal es atribuida a la transición de transferencia de carga ligando-metal (O^{2-} hacia el Ti^{4+}) en un entorno de coordinación tetraédrica [69], [87]. La presencia dominante de esta banda confirma que el titanio ha sufrido una sustitución isomórfica exitosa en la red de la silicalita (MFI), integrándose como parte del marco estructural (*framework Ti*). La presencia de estos sitios Ti^{4+} le provee cierta acidez de Lewis a la red silíceea. La incorporación de titanio en la red zeolítica genera sitios con acidez de Lewis, los cuales actúan como centros de interacción preferenciales durante la etapa de impregnación. Se plantea que estos sitios facilitan una mejor dispersión de los precursores metálicos (Mo y Co) sobre la superficie del soporte, aprovechando la naturaleza electrofílica del Ti^{4+} para estabilizar las fases metálicas depositadas [88], [89]. Este efecto es crucial, ya que una mayor dispersión de la fase activa es un factor determinante para maximizar la actividad catalítica en la reacción de deshidrogenación oxidativa, al favorecer la accesibilidad de los reactivos hacia los centros redox [90],[91].

Adicionalmente, el análisis reveló la presencia simultánea de hombros o bandas de menor intensidad hacia los 280 nm y 310 nm.

- La señal en 280 nm se asocia a especies de titanio parcialmente polimerizadas u oligómeros de Ti-O-Ti con coordinación octaédrica distorsionada[92]
- La banda hacia 310 nm sugiere la existencia de una fracción de clusters muy pequeños de óxido de titanio (TiO_x) extra-red, es decir, especies de titanio segregadas que no se incorporaron isomórficamente dentro del esqueleto cristalino de la zeolita [93], [94].

El espectro UV-Vis confirma una especiación mixta del titanio en el soporte TS-1. La banda principal a 234 nm corrobora la incorporación isomórfica de especies de Ti^{4+} con coordinación tetraédrica en la red zeolítica, mientras que la absorción extendida hasta los 350 nm revela la coexistencia de una fracción minoritaria de especies de titanio extra-red (clústeres de TiO_x) [95], [96]. Es importante señalar que la formación de estos agregados fuera de la red no fue detectable mediante la técnica de DRX, lo cual subraya la superior sensibilidad del análisis UV-Vis para identificar especies altamente dispersas o de tamaño inferior al límite de detección de la difracción. Esta heterogeneidad en la coordinación del titanio constituye un parámetro relevante que influye en el entorno químico de los sitios superficiales durante la posterior impregnación de los metales activos [96],[95], [97].

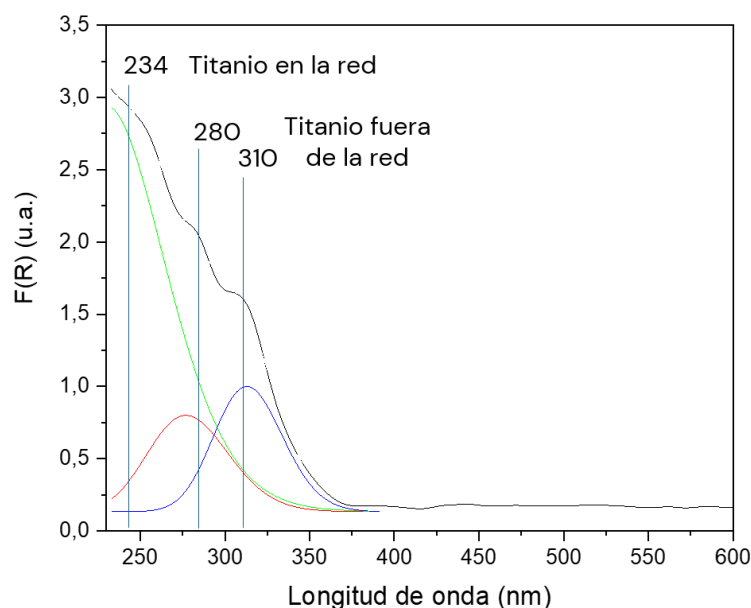


Figura 12 Espectro de absorción UV-Vis en sólido TS1, transformados a función de Kubelka–Munk para materiales pulverizados y aplicando deconvolución de las bandas.

4.2. Caracterización de catalizadores de metales soportados

4.2.1. Difracción de rayos-X:

En la Figura 13 se presentan los patrones de difracción de rayos-X obtenidos para los catalizadores soportados en la zeolita TS1 (específicamente los sistemas Co/TS1, Mo/TS1, CoK/TS1 y MoK/TS1). Al analizar estos difractogramas, en primer

lugar, se pueden identificar los picos característicos de la estructura zeolítica tipo MFI hacia los ángulos 2θ de 7.9, 8.8, 23.1, 23.9 y 24.4°. La permanencia de estas señales confirma la preservación del orden estructural tras la impregnación metálica, pero al ser una técnica volumétrica (bulk), la similitud de los patrones no descarta posibles modificaciones a nivel local, tales como defectos estructurales o una leve amorfización superficial inducida por los precursores.

En relación con la identificación de nuevas fases cristalinas originadas por los precursores metálicos en esta misma figura, los catalizadores basados en cobalto (Co/TS1) revela la aparición de picos en el ángulo $2\theta = 31.3, 36.9^\circ, 44.8, 59.4$ y 65.2 correspondientes a los planos de difracción (311), (220), (311), (400), (511) y (440), respectivamente [98], los cuales son asignados a la formación de espinela de cobalto (Co_3O_4), la proximidad estructural entre las fases de cobalto y los sitios de acidez de Lewis del soporte TS-1 es un factor determinante en el comportamiento catalítico del material. Si bien no es posible establecer la formación de enlaces interfaciales específicos a partir de los resultados cristalográficos, la distribución y estabilidad de las especies de cobalto sugieren una estrecha interacción con la superficie del soporte. Se plantea que esta configuración espacial facilita una mayor accesibilidad de los reactivos hacia los centros activos, donde los sitios ácidos de Lewis del titanio podrían influir en la activación de las moléculas, contribuyendo al desempeño catalítico observado durante la deshidrogenación oxidativa.

Por su parte, al evaluar el sistema modificado con potasio (CoK/TS1), la reflexión correspondiente al plano (311) de la fase Co_3O_4 (originalmente centrada en $2\theta = 36.88^\circ$) experimenta un desplazamiento hacia $2\theta = 36.9^\circ$. Dado que esta variación marginal de 0.02° respecto a la muestra sin promover (36.88°) se encuentra dentro del límite de resolución del equipo analítico, no representa un desplazamiento cristalográfico significativo. Por lo tanto, la distancia interplanar de la fase espinela se mantiene esencialmente inalterada; el efecto principal del promotor se evidencia, en cambio, en la disminución de la intensidad y el ensanchamiento del pico. Asimismo, el ensanchamiento observado en esta señal, al ser analizado mediante la ecuación de Scherrer, evidencia una reducción en el tamaño de los dominios

cristalinos de la fase de cobalto comparado con la muestra sin potasio. Estos cambios indican que la incorporación de potasio interactúa con la fase espinela previamente formada, induciendo una reestructuración o redispersión de los dominios cristalinos de Co_3O_4 . Este efecto, atribuible al tratamiento térmico posterior a la adición del promotor, fragmenta los aglomerados originales y limita el tamaño efectivo de los cristalitos.

Por otro lado, en el caso de los catalizadores de molibdeno soportado, el patrón de difracción de Mo/TS1 exhibe las reflexiones características de la fase ortorrómbica $\alpha\text{-MoO}_3$ localizadas en $2\theta=12.8^\circ$, 23.3° , 25.7° y 27.3° , las cuales corresponden a los planos cristalográficos (020), (110), (040) y (021), respectivamente [99]. Al evaluar el catalizador MoK/TS1, se observa que estas señales presentan una disminución en su intensidad relativa y un ensanchamiento significativo. Este comportamiento es indicativo de una reducción en la cristalinidad de la fase de molibdeno inducida por el potasio, lo que sugiere una limitación en el crecimiento de los dominios cristalinos de MoO_3 y una mayor dispersión de dichas especies sobre el soporte.

Con respecto a la adición del potasio como promotor químico en los sistemas CoK/TS1 y MoK/TS1, no reportan la presencia de picos adicionales que pudieran adjudicarse a fases cristalinas puras de potasio (tales como K_2O). La ausencia de estas señales sugiere únicamente que las especies del metal alcalino se encuentran en un estado amorfo, o bien, con una dispersión tan elevada que sus dominios cristalinos son inferiores al límite de detección de la técnica.

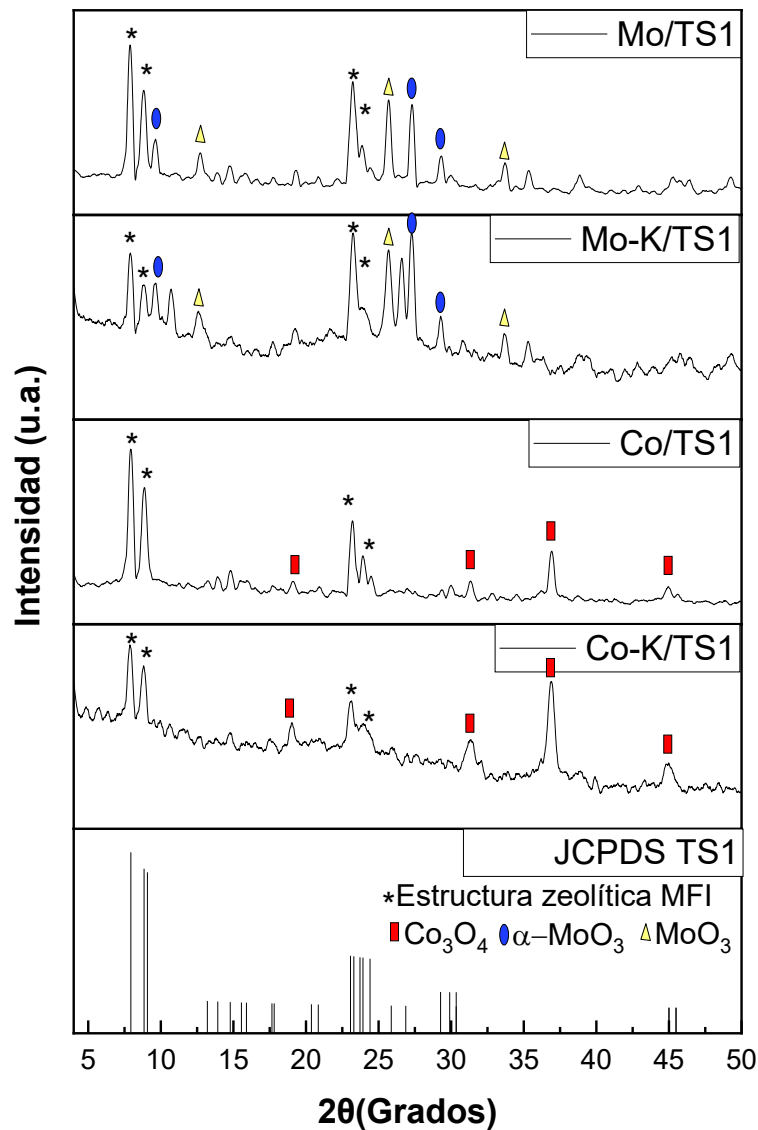


Figura 13 Difractogramas para los catalizadores Co/TS1, Mo/TS1, CoK/TS1 y MoK/TS1.

Posteriormente, en la Figura 14 se muestran los patrones de difracción correspondientes a los catalizadores sintetizados sobre el soporte SAPO11 (Co/SAPO11 y Mo/SAPO11). En estos perfiles se observan claramente las señales que indican la presencia de la fase AEL hacia los ángulos 2θ de 8.18, 9.5, 21.0° y un conjunto de señales entre 22.1 y 23.3°. Al igual que en el caso anterior, la preservación de la red cristalina confirma la robustez del material.

Finalmente, la evaluación del sistema Mo/SAPO-11 corrobora la formación de la fase α -MoO₃ mediante la detección de sus señales características en $2\theta \approx 12.8^\circ$, 25.7° y 27.3° [98]. Por el contrario, el difractograma del catalizador Co/SAPO-11 no exhibe reflexiones atribuibles a especies cristalinas de cobalto, a diferencia de la espinela Co₃O₄ detectada sobre el soporte TS-1. Considerando que la carga nominal se mantuvo constante al 3 % en peso para todos los materiales mediante impregnación a humedad incipiente, la ausencia de picos en el sistema Co/SAPO-11 no obedece a una variación en el contenido metálico. Este resultado sugiere que el Co tiene un tamaño de partícula pequeño.

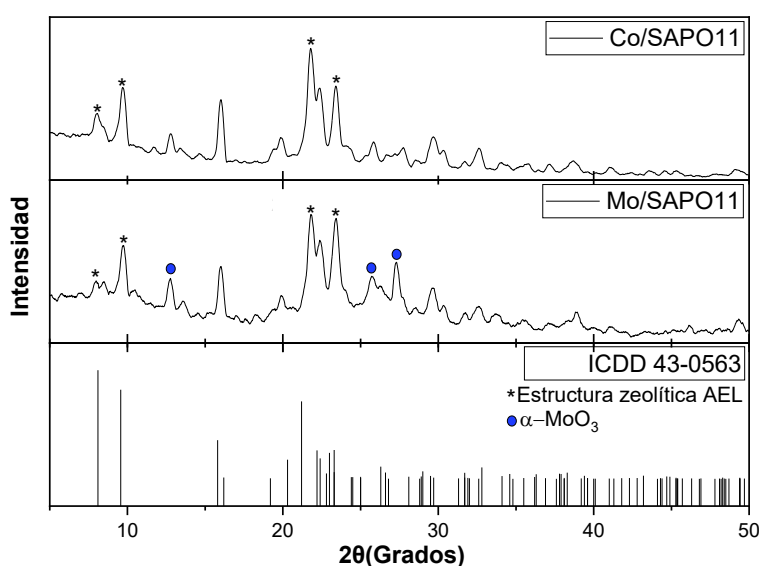


Figura 14 Difractogramas para los catalizadores Co/SAPO11 y Mo/SAPO11.

4.2.2. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos-X (XPS)

Los estados químicos superficiales y la composición elemental de los catalizadores sintetizados fueron evaluados mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Debido a la limitación de acceso a otras técnicas instrumentales para el análisis de *bulk*, se determinó realizar la cuantificación de los metales activos (Mo y Co) y del promotor (K) mediante el análisis XPS.

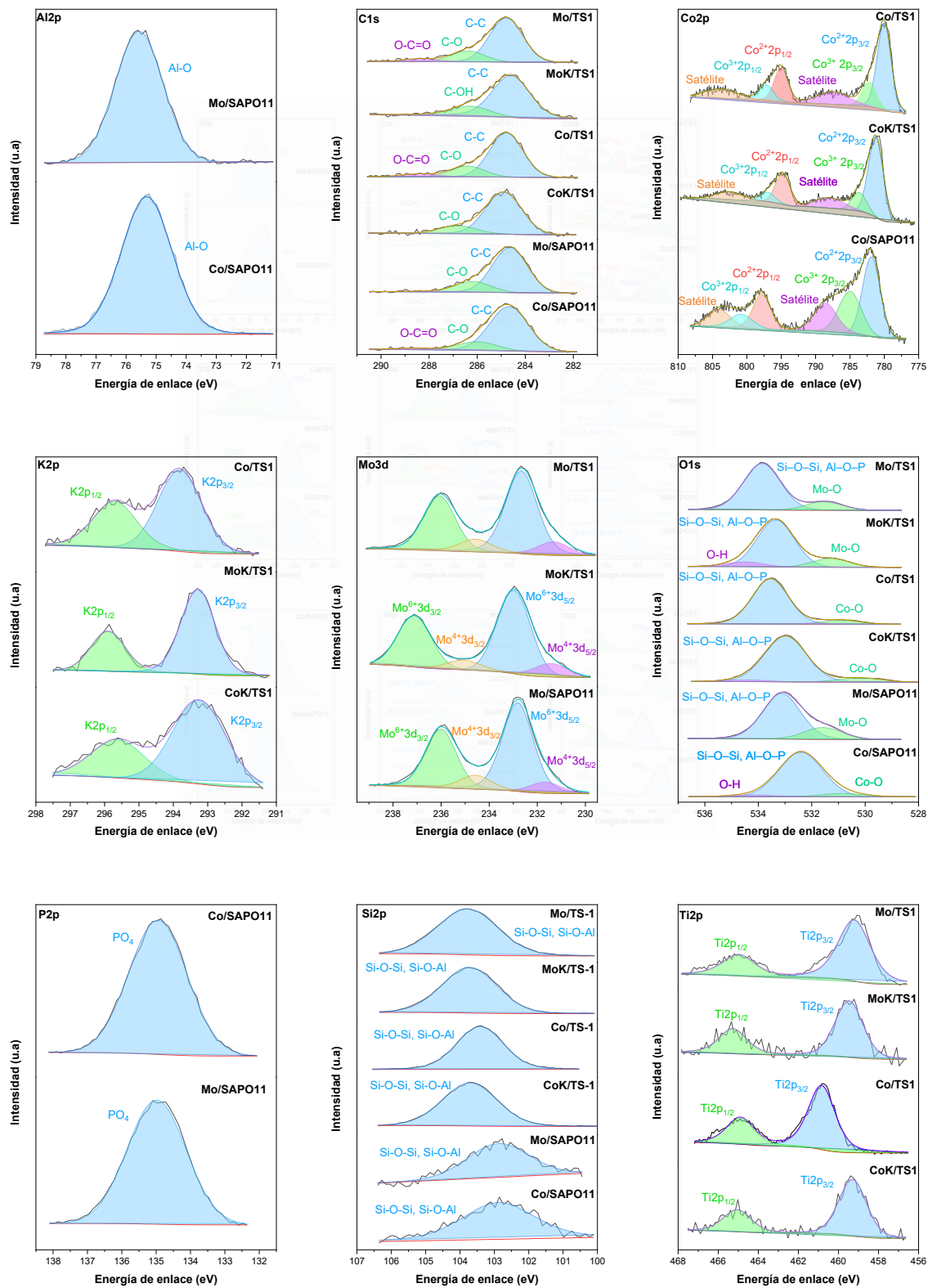


Figura 15 Espectros XPS de los catalizadores Mo/TS1, Mo-K/TS1, Co/TS1, Co-K/TS1, Mo/SAPO11 y Co/SAPO11, con determinación de las especies de Al, C, Co, K, Mo, O, P, Si y Ti, respectivamente.

Cabe destacar que la señal correspondiente a la región C 1s, observada en todos los catalizadores (Figura 15), es atribuida mayoritariamente a la presencia de carbono adventicio. Esta fina capa de hidrocarburos se deposita de manera natural sobre la superficie de los sólidos durante su exposición a la atmósfera y manipulación. La señal principal de enlaces C–C/C–H de este carbono fue utilizada como estándar interno para calibrar la escala de energías de enlace, fijando su posición en 284.8 eV para compensar los efectos de carga de las muestras [100]. Adicionalmente, las deconvoluciones del nivel C 1s a mayores energías de enlace (C–O a ~286 eV y O–C=O a ~288 eV) sugieren la posible presencia de trazas residuales derivadas de la descomposición incompleta de los precursores orgánicos o de los agentes directores de estructura empleados en la síntesis de los soportes. La Tabla 2 presenta la composición química expresada en porcentaje en peso (% en peso) derivada de los datos atómicos experimentales. Es imperativo señalar que, dado que el XPS es una técnica intrínsecamente sensible a la superficie, estos valores representan la concentración en los primeros nanómetros de espesor del sólido; esta información es importante para este estudio, ya que permite correlacionar directamente la disponibilidad de las especies metálicas con la actividad catalítica, validando que el método de impregnación empleado logra una dispersión efectiva de las fases activas en la interfaz gas-sólido.

Tabla 2 Composición química superficial (% en peso) de los catalizadores sintetizados mediante análisis XPS.

Muestra	Metal Activo (% p/p)	K (% p/p)	Soporte / Otros (% p/p)
Co/SAPO-11	9.85 (Co)	N/A	90.15
Mo/SAPO-11	21.13 (Mo)	N/A	78.87
Co/TS-1	5.25 (Co)	2.50*	92.25
Mo/TS-1	12.35 (Mo)	N/A	87.65
CoK/TS-1	6.78 (Co)	1.45	91.77
MoK/TS-1	13.06 (Mo)	N/R	86.94

Para los soportes basados en TS-1, la cuantificación elemental superficial (Tabla 2.) confirma porcentajes en peso de cobalto de 5.25 % (Co/TS-1) y 6.78 % (Co-K/TS-1), así como de molibdeno de 12.35 % (Mo/TS-1) y 13.06 % (Mo-K/TS-1). Estos valores, al correlacionarse con el contenido de silicio estructural de la matriz (~20.4 % – 27.2 % atómico), se traducen en relaciones atómicas Metal/Si bajas (0.06 – 0.11). Dicho comportamiento, caracterizado por valores de porcentaje en peso superficiales notablemente superiores a la carga nominal teórica del 3 %, es indicativo de un marcado efecto de enriquecimiento superficial. Este incremento sugiere la acumulación y probable aglomeración de las especies metálicas sobre la superficie externa y en las embocaduras del sistema poroso tridimensional del titanosilicato. En consecuencia, estos resultados evidencian que las partículas metálicas no se encuentran distribuidas de manera uniforme, lo que permite prever una baja dispersión de la fase activa sobre el soporte. Por otra parte, el entorno químico del soporte se ve influenciado por la presencia del promotor alcalino.

En la serie de catalizadores soportados en TS-1, la deconvolución del espectro Ti 2p_{3/2} confirma la presencia de dos especies distintas de Ti⁴⁺: una fase extra-red correspondiente a óxido de titanio segregado (~458.7 eV) y una fase estructural integrada de forma isomórfica en la red zeolítica (~459.5 – 460.2 eV) [101]. El análisis cuantitativo demuestra que la adición de potasio influye de manera crítica en la estabilidad del soporte. En la muestra Co-K/TS1 (0.71 % atómico de K), la fracción de Ti⁴⁺ tetraédrico alcanza un 52.65 % del área total de la región, mostrando un marcado contraste con el catalizador monometálico Co/TS1, donde el titanio de red representa únicamente el 16.53 %. Estos resultados indican que el modificador alcalino restringe eficazmente los procesos de segregación térmica del titanio. Adicionalmente, la incorporación de potasio induce una interacción electrónica directa tanto con el soporte como con las fases metálicas. Al comparar las energías de enlace de la muestra promovida (Co-K/TS1) frente a la mono metálica (Co/TS1), se observa un desplazamiento generalizado de las señales hacia menores energías de enlace (un corrimiento negativo de aproximadamente 0.2 a 0.8 eV para las regiones Co2p, O1s, Si2p y Ti2p). Este desplazamiento es atribuido a la naturaleza fuertemente electropositiva del potasio, el cual actúa como un donador de densidad

electrónica. El enriquecimiento electrónico sobre los átomos adyacentes apantalla la carga nuclear efectiva, facilitando la fotoemisión de los electrones de los niveles de núcleo y confirmando así una modificación exitosa de la basicidad superficial del sistema. Respecto a las fases metálicas activas, los espectros de alta resolución Co2p de las muestras base cobalto demuestran la presencia simultánea de dos estados de oxidación distintos.

Respecto a las muestras base cobalto, los espectros Co2p revelan la coexistencia de un pico de Co(III) a $\sim 779.8 - 780.1$ eV y una señal a mayores energías de enlace ($\sim 781.4 - 782.2$ eV) correspondiente a Co(II). La presencia simultánea de los estados de oxidación $+2$ y $+3$ confirma la formación de óxidos masivos tipo espinela Co_3O_4 segregados en la superficie [102], [103]. Es pertinente mencionar que la ausencia de señales de difracción para esta fase en los análisis de XRD no indica una estructura definitivamente amorfa, sino que la dispersión de estas especies se encuentra por debajo de los límites de detección del equipo. Además, las intensas señales satelitales de excitación (*shake-up*) demuestran que una fracción del Co(II) interactúa fuertemente con las posiciones de intercambio de la red del soporte [98]. De forma análoga, la deconvolución de los espectros Mo 3d para los catalizadores base molibdeno (ej. Mo-K/TS-1) muestra dos tipos de especies, ajustadas aplicando la relación teórica de áreas (3:2) correspondiente al desdoblamiento espín-órbita [104], [105]. El doblete mayoritario, con el pico Mo $3d_{5/2}$ a 232.7 eV, se atribuye a especies de Mo(VI) altamente oxidadas (como polimolibdatos o agregados de MoO_3 , mientras que el doblete minoritario a 231.5 eV confirma la presencia de una fracción de Mo(IV) parcialmente reducido en la superficie [106], [107]. Finalmente, la fotoemisión K $2p_{3/2}$ a ~ 291.9 eV en las muestras promovidas respalda la naturaleza estable e iónica del potasio (K^+) añadido como modificador de la basicidad del sistema catalítico [104], [105]. Además de validar su presencia, la posición de esta señal es congruente con el papel del potasio como promotor altamente electropositivo. Al actuar como un centro donador de carga, el K^+ transfiere densidad electrónica hacia los átomos vecinos de la matriz (Si, O) y de la fase activa (Co o Mo). Este fenómeno de interacción electrónica podría incrementar el apantallamiento de los núcleos cercanos, reduciendo la energía de enlace

requerida para la fotoemisión de sus electrones internos, lo que representa la evidencia fisicoquímica directa de la modificación y optimización de la basicidad superficial en el sistema catalítico.

En contraste, el perfil superficial de los sólidos soportados en la matriz SAPO-11 refleja la naturaleza química de su red, compuesta mayoritariamente por aluminio y fósforo, donde el silicio se encuentra únicamente como un elemento minoritario de sustitución. El análisis cuantitativo (Anexo 4) arroja porcentajes atómicos de 3.08 % para el cobalto (Co/SAPO-11) y 4.27 % para el molibdeno (Mo/SAPO-11). Debido al bajo contenido de silicio inherente a los sitios de sustitución de esta red silicoaluminofosfato (~0.86 % - 0.87 %), las relaciones Metal/Si se incrementan considerablemente hasta alcanzar valores de 3.58 y 4.91, respectivamente. Al igual que en los sistemas basados en TS-1, las fases activas depositadas en el SAPO-11 preservan una dualidad de estados de oxidación. Los espectros evidencian que coexiste una fase mayoritaria de óxidos masivos junto a una fracción fuertemente anclada o parcialmente reducida. En el caso del molibdeno, la predominancia del estado Mo(VI) corrobora y complementa la formación de la fase cristalina α -MoO₃ identificada previamente mediante XRD. Por su parte, para el cobalto, la presencia simultánea de Co(III) y Co(II) sugiere la formación de la espinela Co₃O₄; la ausencia de señales de difracción intensas para esta fase indica que dichas agrupaciones metálicas poseen una alta dispersión sobre el soporte, con tamaños de dominio inferiores al límite de detección del equipo. Esta heterogeneidad de especies superficiales proporciona los sitios coordinadamente insaturados necesarios para favorecer los ciclos de reducción-oxidación durante la reacción catalítica.

4.2.3. Espectroscopia Raman

La Figura 16A muestra los espectros Raman de los catalizadores soportados en TS1 y SAPO11 sintetizados, mientras que en la Figura 16B se presentan los espectros de las muestras después de la reacción de ODH-CO₂ (denominados con "r", en la Figura 16-B).

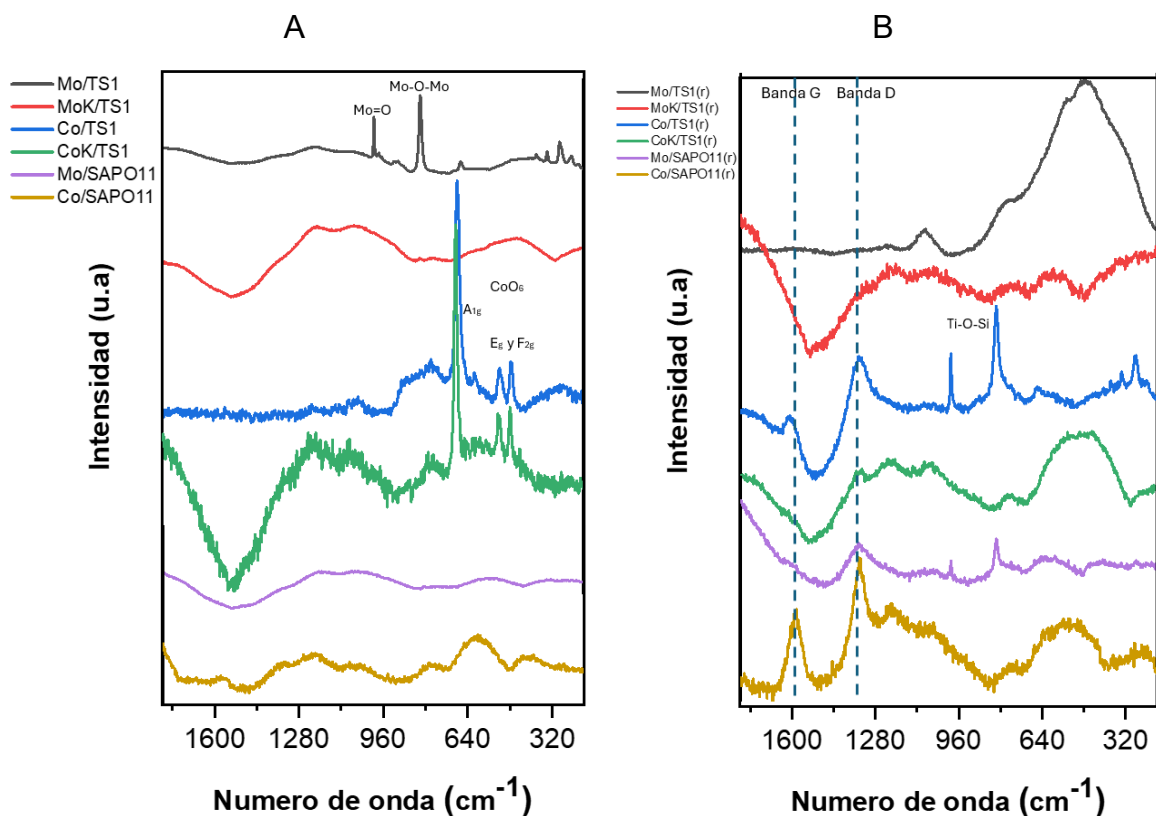


Figura 16 Espectros Raman de los catalizadores Mo/TS1, Mo-K/TS1, Co/TS1, Co-K/TS1, Mo/SAPO11 y Co/SAPO11 (a) en comparación con correspondiente a los mismos catalizadores luego de ser usados en reacción de ODH-CO₂ (b).

En cuanto a los catalizadores, el Mo/TS1 presenta bandas definidas a 994, 903 y 818 cm⁻¹. De acuerdo con la literatura, la banda a 994 cm⁻¹ se asigna al modo de estiramiento asimétrico del enlace terminal Mo=O, la señal a 903 cm⁻¹ corresponde a las vibraciones de estiramiento de los enlaces puente Mo-O-Mo, y la banda a 818 cm⁻¹ es característica del estiramiento simétrico de los puentes de oxígeno en la red de la fase ortorrómbica del trióxido de molibdeno (MoO₃). Adicionalmente, las bandas a menores frecuencias están plenamente identificadas: las situadas a 336 y 288 cm⁻¹ corresponden a modos de deformación de los enlaces O-Mo-O [108], [109].

Por su parte, el catalizador Co/TS1 muestra una banda principal muy intensa a 684 cm⁻¹, la cual es atribuida al modo vibracional simétrico A_{1g} característico de los octaedros de CoO₆. Esta señal está acompañada de bandas de menor intensidad a

519 y 477 cm^{-1} , correspondientes a los modos F_{2g} y E_g , respectivamente. Este perfil vibracional confirma la presencia del óxido de cobalto (Co_3O_4) en su fase espinela, la cual se caracteriza estructuralmente por ser un óxido de valencia mixta que aloja simultáneamente iones Co^{2+} en sitios tetraédricos e iones Co^{3+} en sitios octaédricos de la red cristalina [108], [109]. Las bandas vibracionales típicas del soporte TS-1 (como las vibraciones de estiramiento Ti-O-Si esperadas alrededor de 960 cm^{-1}) no se observan con claridad, lo que indica que las intensas señales de dispersión Raman de las fases oxídicas de molibdeno y cobalto enmascaran la señal del soporte.

En los catalizadores soportados sobre SAPO-11, las señales son mucho más débiles; el Mo/SAPO11 apenas muestra una banda a 818 cm^{-1} (trazas de MoO_3) y el Co/SAPO11 presenta un espectro prácticamente plano. Esta ausencia de bandas definidas no evidencia necesariamente una alta dispersión de las fases activas, sino que se atribuye a la fuerte fluorescencia intrínseca típica de estas estructuras zeolíticas, la cual enmascara las señales Raman. Por otro lado, la adición de potasio en las muestras soportadas en TS-1 atenúa drásticamente o desaparece las bandas Raman en comparación con las muestras sin promover. Este efecto es más pronunciado en el catalizador de molibdeno (MoK/TS1) debido a una combinación de factores químicos y ópticos. Químicamente, existe una fuerte afinidad entre el óxido de molibdeno y los metales alcalinos, lo que disrumpe los cristales tridimensionales de MoO_3 para formar especies tipo molibdatos de potasio superficiales, las cuales poseen una sección eficaz de dispersión Raman inherentemente menor. Ópticamente, las especies alcalinas dispersas en la superficie son altamente reactivas e higroscópicas; su interacción con la humedad y el CO_2 ambiental puede inducir fenómenos de fluorescencia y alteraciones en la línea base que enmascaran aún más las señales vibracionales del catalizador [110]. En contraste, la atenuación es menos severa en el cobalto (CoK/TS1) porque la estructura espinela del Co_3O_4 es termodinámicamente más robusta y resiste en mayor medida la integración del promotor en su red cristalina.

Considerando que los análisis de DRX muestran la presencia de fases formadas, la ausencia de señal Raman no se debe a una falta de cristalinidad. Esta atenuación se atribuye a una disminución en la polarizabilidad de los enlaces M-O provocada por la fuerte interacción electrónica del potasio con el metal, así como a alteraciones en las propiedades ópticas de la superficie que disminuyen la sección eficaz de dispersión Raman para estos óxidos [111], [112].

Tras ser evaluados en la reacción de ODH-CO₂, los espectros de las muestras usadas (r) muestran cambios estructurales significativos. En primer lugar, las intensas bandas vibracionales previamente observadas en Mo/TS1 (994 y 818 cm⁻¹) y Co/TS1 (684 cm⁻¹) desaparecen casi por completo o se atenúan drásticamente en los espectros de Mo/TS1 (r) y Co/TS1 (r). Esta pérdida de intensidad no puede atribuirse de manera concluyente a la reducción de las especies metálicas hacia estados de oxidación menores, dado que no emergen nuevas bandas vibracionales que confirmen inequívocamente la formación de fases reducidas (como MoO₂ o CoO). En su lugar, el colapso de las señales iniciales se explica principalmente por el fuerte efecto de enmascaramiento óptico provocado por la deposición de especies carbonosas (coque) durante la reacción; este depósito superficial absorbe fuertemente la radiación del láser incidente, atenuando la dispersión Raman de las fases oxídicas subyacentes. Si bien es posible que ocurran cambios estructurales o una mayor dispersión de la fase activa bajo las condiciones de reacción, la confirmación de modificaciones en los estados de oxidación requeriría el uso de técnicas de caracterización superficial directa, como la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) [109], [113], [114]

Para evaluar el estado de los catalizadores tras la reacción de ODH-CO₂, el análisis de espectroscopía Raman en las muestras usadas (r) se enfocó en determinar la posible formación de coque (Figura 16B). En los espectros de Co/TS1 (r), Mo/SAPO11 (r) y de forma notoria en Co/SAPO11 (r), se observa la aparición de bandas pronunciadas en la región de 1344-1356 cm⁻¹ y alrededor de 1593 cm⁻¹. Estas señales son atribuidas a las bandas D (asociada a los modos de vibración de anillos de carbono con defectos o hibridación sp³) y G (asociada a vibraciones en el

plano de enlaces carbono-carbono con hibridación sp^2) [115], [116], respectivamente, confirmando de manera concluyente la deposición de especies carbonosas sobre la superficie de los catalizadores durante el proceso de deshidrogenación oxidativa.

4.2.4. Resultados de desorción a temperatura programada (TPD) de NH_3 y CO_2

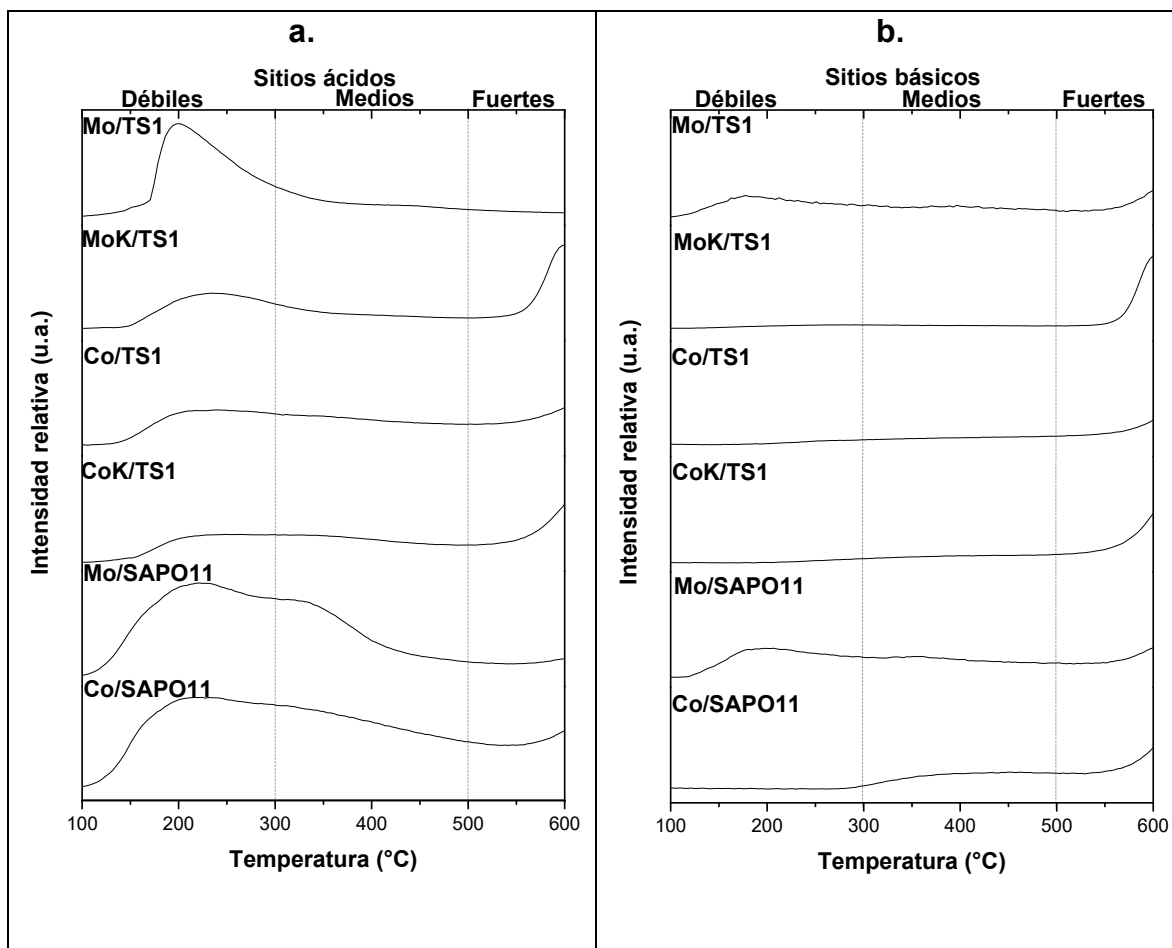


Figura 17 Perfiles de desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD- NH_3 , 17a) y dióxido de carbono (TPD- CO_2 , 17b) para los catalizadores sintetizados.

Los perfiles de desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD- NH_3) y dióxido de carbono (TPD- CO_2) de los catalizadores preparados se presentan en la Figura 17a, y la cuantificación correspondiente a los sitios débiles, medios y fuertes se detalla en las Tablas del Anexo 6. De acuerdo con las curvas de desorción, los picos ubicados a bajas temperaturas (< 300 °C) se asignaron a moléculas adsorbidas débilmente (sitios débiles), y los picos en el rango intermedio (300 - 500 °C) a sitios de fuerza media. Finalmente, las señales registradas a altas

temperaturas (500 - 600 °C) se atribuyeron a moléculas fuertemente quimisorbidas (sitios fuertes). Cabe destacar que el análisis y la discusión de los perfiles se restringieron a una temperatura máxima de 600 °C, límite que corresponde a la temperatura de calcinación de los soportes. Las variaciones en la señal del detector a temperaturas superiores a este umbral no se consideraron en la cuantificación, dado que en regímenes térmicos más severos la lectura puede no derivar de la desorción de las moléculas sonda, sino estar asociada a cambios estructurales de los catalizadores o fenómenos de reacción superficial.

El análisis de las áreas de los picos de TPD-NH₃ revela que la naturaleza del soporte influye significativamente en la acidez total. Los catalizadores soportados en SAPO-11 (Mo/SAPO11 y Co/SAPO11) exhibieron una mayor concentración de sitios ácidos totales (666.27 y 699.45 μmol/g, respectivamente) en comparación con sus análogos soportados en TS-1 (123.47 μmol/g para Mo/TS1 y 276.82 μmol/g para Co/TS1), tal como se resume en la Tabla 3. En los sistemas basados en SAPO-11, dominó ampliamente la contribución de los sitios ácidos débiles (503.59 μmol/g para Mo/SAPO11) y medios. La predominancia de estos sitios en la estructura del SAPO-11 se atribuye a la presencia de abundantes grupos hidroxilo terminales y defectos superficiales (P-OH, Al-OH y Si-OH defectuosos) que aportan acidez débil, así como a los puentes hidroxilo (Si-OH-Al) responsables de generar los sitios ácidos de Brønsted de fuerza media. Por otro lado, en el soporte TS-1, el catalizador no promovido Mo/TS1 mostró una acidez predominantemente débil (85.81 μmol/g), típica de los grupos silanol (Si-OH) aislados presentes en la red del titanosilicato, con una presencia casi nula de sitios fuertes. Sin embargo, al impregnar cobalto (Co/TS1), se observó una distribución más equitativa y la aparición de un pico de desorción a mayor temperatura, indicando la generación de nuevos sitios ácidos fuertes (115.29 μmol/g). La formación de estos nuevos sitios de mayor fuerza se debe principalmente a la dispersión de las especies de cobalto, las cuales introducen nuevos centros ácidos de Lewis provenientes de cationes metálicos (Co(II)/Co(III)) coordinativamente insaturados, además de posibles interacciones inductivas entre el óxido metálico y los silanoles vecinos de la superficie.

Tabla 3 Cuantificación y distribución de sitios ácidos (TPD-NH₃) y básicos (TPD-CO₂) en los catalizadores evaluados. Todos los valores están expresados en $\mu\text{mol/g}$.

Catalizador	Acidez Débil	Acidez Media	Acidez Fuerte	Acidez Total	Basicidad Débil	Basicidad Media	Basicidad Fuerte	Basic. Total
Mo/TS1	250.3	17.9	3.9	272.1	16.1	4.0	8,8	28,9
MoK/TS1	271.2	29.2	108.3	408.7	23.2	11.7	105.4	140.4
Co/TS1	128.6	33.1	24.8	186.5	28.8	19.0	23.6	71.4
CoK/TS1	132.9	45.1	47.9	225.9	36.4	33.9	54.1	124.4
Mo/SAPO11	503.6	65.1	11.0	579.7	29.7	15.0	32.9	77.5
Co/SAPO11	452.0	168.6	24.9	645.5	14.4	30.2	20.3	64.9

Un fenómeno destacable en los perfiles de acidez (analizados hasta el límite de estabilidad térmica de 600 °C) es el efecto del metal activo y del promotor sobre la distribución de los sitios. Al comparar los sistemas sin promover, se observa que la acidez del Mo/TS1 está dominada proporcionalmente por sitios ácidos débiles (250.3 $\mu\text{mol/g}$). En contraste, la incorporación de cobalto en el soporte (Co/TS1) modifica esta distribución, disminuyendo la acidez total, pero propiciando una mayor participación relativa de sitios de fuerza media y fuerte.

Por otro lado, al evaluar cuantitativamente el efecto del potasio (K), los resultados revelan un comportamiento que difiere de su rol clásico como simple neutralizador. Al contrastar los valores del Mo/TS1 y el MoK/TS1, se evidencia que la adición de K no suprime la acidez débil (la cual se mantiene en niveles de ~271 $\mu\text{mol/g}$), sino que promueve significativamente la aparición de sitios de fuerza alta (incrementando de 3.9 a 108.3 $\mu\text{mol/g}$). Este aumento cuantitativo y el desplazamiento de los perfiles hacia mayores temperaturas indican una fuerte interacción estructural entre el potasio y las especies de Mo/Co. Esta interacción reorganiza el entorno químico de la superficie, generando nuevas fases oxídicas (como molibdatos de potasio) que incrementan la fuerza de retención de las moléculas sonda y otorgan mayor estabilidad estructural al catalizador [117].

Respecto a la basicidad evaluada mediante TPD-CO₂ (Figura 17b), al restringir el análisis al límite térmico de 600 °C, el material Mo/TS1 presenta una basicidad muy baja (28.9 $\mu\text{mol/g}$ totales), lo cual es congruente con la naturaleza de la red del

soporte. La incorporación de cobalto (Co/TS1) incrementa esta propiedad, alcanzando una basicidad total de 71.4 $\mu\text{mol/g}$, con una distribución equilibrada donde destaca la generación de sitios débiles y fuertes. La aparición de estos sitios básicos es consistente con la literatura, donde se atribuye a la presencia de especies de cobalto en la superficie (Co^{n+}) y a los aniones oxígeno superficiales (O^{2-}) con baja coordinación, los cuales actúan como centros básicos de Lewis.

Al modificar los catalizadores con potasio, la cuantificación revela que el promotor sí indujo un incremento notable en la basicidad. En el caso del MoK/TS1, la basicidad total aumentó a 140.4 $\mu\text{mol/g}$, dominada drásticamente por la generación de sitios básicos fuertes (105.4 $\mu\text{mol/g}$). Un efecto análogo de mejora se observó para el CoK/TS1, que alcanzó 124.4 $\mu\text{mol/g}$ totales. La alta densidad de estos sitios básicos fuertes generados por el potasio tiene repercusiones directas en el mecanismo catalítico. Aunque la presencia de basicidad es un requisito fundamental para quimisorber y activar el CO_2 como oxidante suave, el exceso de sitios de alta energía de retención favorece la formación de especies termodinámicamente muy estables, tales como carbonatos superficiales. Si la fuerza de adsorción de estas especies es demasiado elevada, se compromete la tasa de recambio (turnover) al bloquear los centros activos y dificultar la desorción. Esta sobre-estabilización del CO_2 explica de manera congruente por qué el desempeño de los catalizadores promovidos no presentó una mejora sustancial en la deshidrogenación oxidativa de etano; el material logra activar el CO_2 , pero su fuerte retención impide un ciclo catalítico dinámico. Los resultados cuantitativos del TPD demuestran que, aunque el potasio modula efectivamente la superficie, el diseño del catalizador requiere optimizar esta carga promotora para alcanzar un equilibrio ácido-base que favorezca la activación de los reactivos sin comprometer la desorción de los productos.

Cabe destacar que, en las figuras presentadas, los perfiles de desorción se expresan en unidades arbitrarias (a.u.) e incluyen un desplazamiento en el eje Y para facilitar su comparativa cualitativa [118]. Por lo tanto, las intensidades no deben interpretarse visualmente como una cuantificación directa de la cantidad de sitios,

sino que ilustran la distribución energética de la desorción, mientras que la cuantificación precisa corresponde a los valores integrados en la Tabla 3.

4.2.5. Análisis elemental – COT

El análisis post-reacción (Tabla 5) revela variaciones significativas en la deposición de especies carbonosas en función de la fase activa y el soporte.

Tabla 4 Análisis elemental TOC

Muestra	% CT	% CI	% CO
Mo/TS1 (r)	0.19	0.04	0.15
MoK/TS1 (r)	0.25	0.14	0.11
Co/TS1 (r)	1.80	0.06	1.74
CoK/TS1 (r)	6.42	0.09	6.32
Mo/SAPO11 (r)	1.34	0.10	1.23
Co/SAPO11 (r)	1.52	0.09	1.42

Nota: % CT = Carbono Total; % CI = Carbono Inorgánico (fracción determinada por descarbonatación o análisis térmico, atribuible a trazas de carbonatos); % CR = Carbono Residual (calculado por diferencia: % CR = % CT -- % CI). La fracción de carbono residual observada se asocia a depósitos carbonosos acumulados durante la reacción.

Los catalizadores de molibdeno Mo/TS1 y MoK/TS1 exhiben bajos valores de contenido de carbono total (0.19% y 0.25%) lo que implica que tienen cierta resistencia a la formación de coque durante el tiempo de reacción. Mientras que los catalizadores con cobalto, se observó un aumento en la deposición de CT de 1.80% y 6.42% para Co/TS1 y CoK/TS1, respectivamente. Esto indica que estos catalizadores son más propensos a la formación de coque y en consecuencia podrían sufrir desactivación más rápida durante las pruebas de reacción. Por otro lado, en los sistemas soportados en SAPO11 se obtuvieron valores de CT de 1.34% y 1.52% CT los cuales con valores intermedios. Por otro lado, los sistemas soportados en SAPO-11 presentan valores de CT intermedios (1.34% – 1.52%), los cuales resultan significativamente menores que en los catalizadores de cobalto sobre TS-1. Estos resultados sugieren que, bajo las condiciones de reacción evaluadas, la estructura porosa de los materiales tipo SAPO-11 limita la

acumulación de depósitos carbonosos en comparación con las muestras más activas [119].

En todas las muestras, la fracción de Carbono Inorgánico (% CI) se mantuvo en niveles marginales (0,04% – 0,14%). Por otro lado, la diferencia, denominada Carbono Residual (% CR), representó la mayor proporción de la masa carbonosa total. Dado que esta fracción se incrementa sustancialmente tras la reacción, los resultados sugieren que el % CR corresponde mayoritariamente a depósitos de coque formados por reacciones secundarias de hidrocarburos sobre la superficie catalítica [119], [120]

4.3. Evaluación catalítica

4.3.1. Pruebas de control

Con el propósito de validar el desempeño de los catalizadores y descartar reacciones no catalíticas, se realizaron ensayos preliminares que permitieron definir las condiciones operativas de este estudio:

- **Blancos térmicos y soportes puros:** La prueba térmica con el reactor vacío demostró que no hubo una disminución significativa en la cantidad de etano (conversión nula) ni formación de etileno. Por su parte, la evaluación de los soportes puros (TS1 y SAPO11) mostró que el etano disminuyó en la salida lo suficiente para ser cuantificado, pero el cambio fue marginal y no se detectó formación de etileno ni de metano, mostrando que la conversión de etano y su selectividad hacia olefinas proviene de la fase metálica soportada.
- **Efecto de la reducción:** Se corroboró experimentalmente que los catalizadores en su estado de óxido calcinado son inactivos, al no detectarse formación de etileno sin una reducción previa. Este pretratamiento resulta indispensable para inducir la transición de las fases metálicas precursoras hacia estados de oxidación inferiores catalíticamente activos, modificando la distribución electrónica superficial sin llegar a la reducción total a estado cero. Este acondicionamiento promueve la transición del Mo^{6+} hacia subóxidos activos tipo Mo^{5+} y Mo^{4+} , mientras que en los sistemas de cobalto se favorece

la transformación de la estructura espinela (Co_3O_4) hacia especies de Co^{2+} . Es precisamente esta transición hacia especies parcialmente reducidas la que, de acuerdo con los mecanismos ampliamente reportados para la deshidrogenación oxidativa, propicia la generación de las vacantes de oxígeno reticular necesarias para activar eficazmente el enlace C-H del etano. Este pretratamiento resulta indispensable para reducir parcialmente a los metales. De acuerdo con los perfiles de TPR y en congruencia con la literatura [58], [121], este acondicionamiento promueve la reducción parcial del Mo^{6+} (proveniente del $\alpha\text{-MoO}_3$) hacia subóxidos tipo Mo^{5+} y Mo^{4+} . En los sistemas de cobalto, el pretratamiento favorece la reducción selectiva de los cationes Co^{3+} (sitios octaédricos de la espinela) hacia Co^{2+} . Este ajuste es crítico: el objetivo es enriquecer la superficie con especies Co^{2+} ; centros activos para la deshidrogenación selectiva, evitando la reducción profunda hacia cobalto metálico Co^0 . impedir la formación de este fundamental, ya que esta fase metálica posee una alta eficiencia para la ruptura indiscriminada de enlaces C–C, desviando el mecanismo hacia el craqueo profundo y la formación de subproductos indeseados [122].

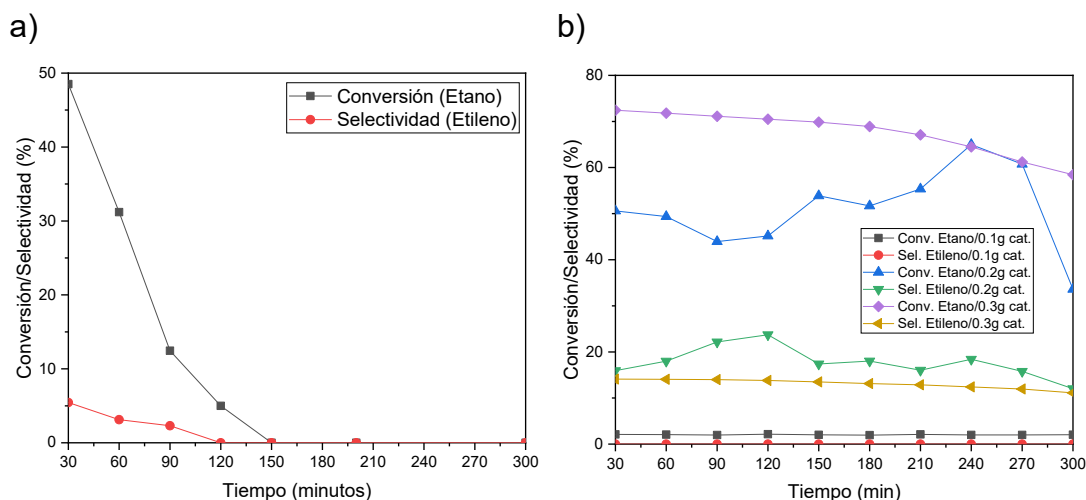
De acuerdo con los modelos mecanicistas ampliamente aceptados para la deshidrogenación oxidativa, la formación de estas especies parcialmente reducidas es un requisito previo para la creación de vacantes de oxígeno reticular [29]. En el contexto del presente estudio, se propone que la actividad catalítica observada procede a través de este mecanismo de ciclo redox, donde dichas vacantes actúan como los sitios activos donde ocurre la quimisorción y la activación selectiva del enlace C-H del etano.

- **Relación de alimentación y rol del CO_2 :** Para evaluar el efecto de la concentración del oxidante, se varió la composición de la corriente de alimentación probando mezclas con un contenido de CO_2 del 5.5%, 12.5% y 30.0% vol. Tras comparar el desempeño catalítico en estas diferentes relaciones, la mezcla moderadamente baja en CO_2 (12.5% vol.) resultó ser la más apropiada para favorecer la reacción. También, se realizó una prueba

de reacción sin la presencia de CO₂ (deshidrogenación directa, Figura 18a). Los resultados muestran que el catalizador Mo/TS1 alcanzó una conversión inicial de ~50%; sin embargo, este valor fue decreciendo rápidamente con el tiempo. Respecto a la selectividad, se obtuvo un valor inicial de 5% el cual decreció a cero a las 2 horas de reacción. Esto muestra que la presencia de CO₂ es importante para mantener la actividad catalítica y la selectividad por más tiempo. De acuerdo con lo discutido en el marco teórico su participa tanto en la oxidación de los sitios activos (mecanismo redox) para mantener el ciclo catalítico, como en la oxidación de los precursores de coque retrasando la desactivación de los catalizadores.

- **Cantidad de catalizador:** Se evaluó el efecto de la masa de catalizador para garantizar una conversión medible y estable. Al utilizar 0.1 g se observó una ausencia de formación cuantificable de etileno; esto se debe a que dicha cantidad resulta insuficiente para el flujo volumétrico de alimentación, lo que reduce drásticamente el tiempo de contacto de la mezcla reactiva con la cama catalítica. Esta limitación física impide que los reactivos permanezcan el tiempo necesario en la zona de reacción para alcanzar la conversión requerida, haciendo indispensable el uso de una masa mayor para asegurar un tiempo de residencia efectivo. Por lo tanto, se estableció 0.2 g como la mejor masa catalítica para las pruebas de estabilidad, como se observa en la figura 18b.
- **Condiciones definitivas:** Mediante evaluaciones operativas preliminares, se determinó que los sistemas soportados en TS-1 alcanzan un desempeño óptimo a 700 °C. En contraste, para los catalizadores basados en SAPO-11, la temperatura se ajustó a 650 °C; esto se debe a que, al operar a 700 °C, se observó un colapso en la selectividad hacia etileno (que descendió de un 10.4% a valores inferiores al 3.5%) mientras la conversión permaneció estancada, resultando en un incremento significativo en la producción de metano. Este fenómeno de metanación se atribuye al efecto de confinamiento espacial impuesto por los canales unidimensionales de la

estructura AEL (0.39×0.63 nm), una observación consistente con lo reportado en la literatura para zeolitas de poro estrecho [123]. En este régimen térmico, la severa restricción estérica dificulta la difusión y desorción de las olefinas, incrementando el tiempo de retención de los intermedios dentro del poro. Este contacto prolongado, fundamentado en la cinética de reacciones en zeolitas, favorece la ruptura directa del enlace C–C (craqueo profundo) en detrimento de la deshidrogenación selectiva (Figura 18c). Así, la disminución en selectividad se explica como una consecuencia cinéticamente controlada por la topología del soporte, donde el confinamiento facilita rutas de hidrogenólisis de los intermedios deshidrogenados antes de que puedan abandonar el sitio activo.



c)

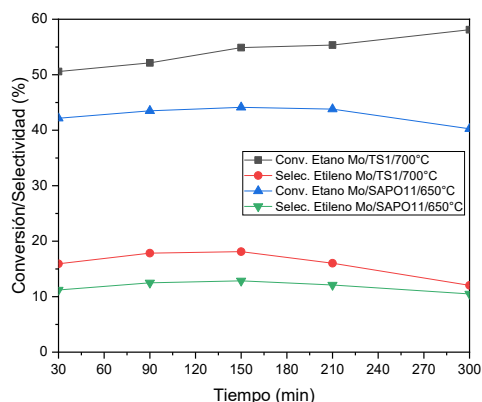


Figura 18 Pruebas de control y mejora operativa para la conversión de etano: **a)** Deshidrogenación en ausencia de CO_2 [35% etano] (flujo de Ar, Mo/TS1, 700 °C); **b)** Efecto de la masa de catalizador sobre la conversión de etano y selectividad a etileno (Mo/TS1, 700 °C, 300 min); **c)** Desempeño de la conversión de etano a temperaturas seleccionadas (Mo/TS1 a 700 °C y Mo/SAPO11 a 650 °C)

4.3.2. Mo/TS1 y MoK/TS1

Para evaluar la actividad de la fase activa y el efecto de la adición de un promotor alcalino, se comparó el desempeño del catalizador base (Mo/TS1) frente al sistema promovido con potasio (MoK/TS1) a una temperatura de reacción de 700 °C. En la Figura 19 se presentan los perfiles de conversión de etano y selectividad hacia etileno durante 300 minutos de operación continua.

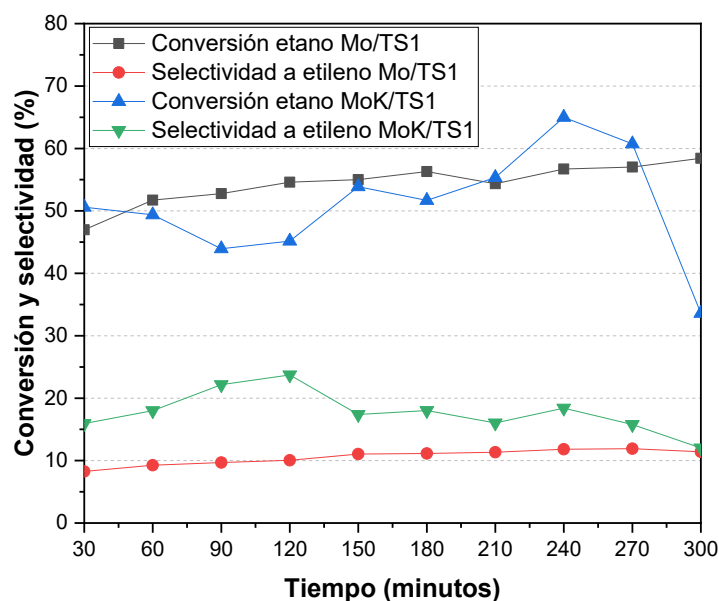


Figura 19 Comparación de la conversión de etano y selectividad hacia etileno entre los catalizadores Mo/TS1 y con adición de promotor (3% MoK/TS1) (3% Mo, 1% K) durante 5 h de reacción a 700 °C, 1 atm y WHSV 5,5 h⁻¹.

El catalizador sin promover mostró un aumento de alcanzando 58.4% a los 300 min y una selectividad estable con una ligera tendencia al alza (de 8.2% a 11.5%). Los análisis de COT revelan una deposición baja de coque en el Mo/TS1 (0.19% de CT), esto podría explicar su buena estabilidad durante los 300 min de reacción. Asimismo, de acuerdo con los resultados cuantitativos de TPD-NH₃, la acidez del catalizador Mo/TS1 estuvo dominada abrumadoramente por sitios débiles (250.3 μmol/g), con una presencia casi nula de sitios de fuerza alta (3.9 μmol/g). Esta carencia de centros ácidos de alta energía suprime eficazmente las reacciones sucesivas de polimerización. Al descartarse la oligomerización profunda debido a la ausencia de depósitos carbonosos significativos, el balance de materia sugiere que, sobre esta superficie, los reactivos se desvían predominantemente hacia rutas competitivas, como la reacción de reformado seco de etano ($C_2H_6 + CO_2 \rightarrow 2CO + 3H_2$). Aunque estos productos gaseosos no fueron cuantificados en el presente análisis, su formación es consistente con la estequiometría de la reacción bajo condiciones de oxidación suave con CO₂ reportada en la literatura [34]. Esta ruta

explica la baja selectividad hacia etileno, ya que los reactivos son consumidos para generar subproductos volátiles (CO e H₂) en lugar de residuos sólidos, justificando simultáneamente la alta estabilidad operativa del catalizador al evitar el bloqueo físico de los poros.

De acuerdo con los resultados de difracción de rayos-X, la fase precursora del molibdeno se identificó como agregados cristalinos de α -MoO₃ (fase ortorrómbica). Es importante señalar que esta caracterización corresponde a la muestra calcinada; previo al inicio de la reacción, el material fue sometido a un pretratamiento reductivo con H₂ para inducir la formación de los centros activos. No obstante, este proceso no implica una reducción total; bajo la atmósfera de reacción a 700 °C, las especies de Mo⁶⁺ remanentes en los cristales sufren una reducción parcial y progresiva hacia subóxidos activos (Mo⁵⁺, Mo⁴⁺). Este dinamismo redox explica el periodo de inducción observado: el aumento paulatino en la conversión refleja la reducción in situ de los precursores hacia las especies activas. Posteriormente, el catalizador entra en una operación estable impulsado por un balance cinético: se presume que la misma cantidad de sitios activos consumidos por el etano es regenerada de forma simultánea por la disociación del CO₂, lo que sostiene el ciclo en el tiempo [124],[125].

En el caso del catalizador Mo-K/TS1 se observó una conversión de 50.6% a los 30 min, después de algunas variaciones se alcanzó una conversión máxima de ~64.8% a los 240 min. Respecto a la selectividad se observó un valor máximo de 23.6% a los 120 min. Sin embargo, el desempeño decayó hacia el final de la reacción (conversión del 33.6% y selectividad del ~12%). La adición de potasio en el sistema Mo-K/TS1 modificó su comportamiento operativo. Tras un incremento inicial en la selectividad hacia etileno (hasta un 24%), el catalizador mostró una desactivación progresiva en la conversión. Los análisis de Carbono Orgánico Total (COT) tras la reacción revelaron una acumulación de depósitos carbonosos, los cuales, al contrastarse con los diámetros de poro determinados por fisisorción (~4.64 nm), indican una obstrucción de los canales. Este fenómeno de ensuciamiento orgánico, documentado por la cuantificación de carbono, explica el incremento en la

resistencia al transporte de reactivos y la consecuente pérdida de actividad operativa, al reducir la accesibilidad efectiva hacia los sitios activos [126].

Durante las primeras horas de reacción, el efecto es positivo. De acuerdo con lo reportado en la literatura para sistemas promovidos con alcalinos [127], el potasio actúa como un promotor electrónico al estabilizarse en la superficie e interactuar con la fase activa, sugiriendo la formación de enlaces K–O–Mo. En el presente trabajo, la existencia de una fuerte interacción estructural se respalda en la evidencia obtenida mediante los análisis de TPD-NH₃. En el rango de temperatura analizado (hasta 600 °C), la incorporación de potasio desplaza los picos de desorción de amoníaco hacia temperaturas más altas. Este cambio refleja la formación de molibdatos de potasio, resultado de una fuerte interacción entre el promotor y la fase activa. Estas nuevas especies superficiales poseen una acidez modulada y una mayor estabilidad térmica. Por tanto, el potasio no aumenta la acidez total, sino que reorganiza el entorno del molibdeno, sintonizando los sitios activos hacia una configuración más estable y resistente al sinterizado bajo condiciones de reacción.

Debido a su carácter electropositivo, el potasio actúa como promotor electrónico transfiriendo densidad hacia los centros de molibdeno. Esta transferencia de carga fue corroborada directamente mediante espectroscopía XPS, la cual reveló un corrimiento hacia menores energías de enlace (corrimiento negativo) en las regiones Mo 3d y O 1s tras la adición del promotor. Desde una perspectiva electrónica, el enriquecimiento de carga promovido por el potasio ocupando los orbitales antienlazantes del enlace metal-oxígeno (Mo–O), debilitándolo estructuralmente. Como consecuencia de este debilitamiento, se incrementa notablemente la movilidad y labilidad del oxígeno reticular. Esta dinámica se refleja en la formación de especies de oxígeno fuertemente polarizado o nucleofílico (evidenciadas en la señal XPS del O 1s a ~530.5 eV), las cuales actúan como los sitios activos primarios responsables de la abstracción homolítica del hidrógeno en la molécula de etano, favoreciendo su activación y propiciando el ciclo redox del catalizador.

Asimismo, la modificación con potasio transforma radicalmente la naturaleza de los sitios superficiales. Como se demostró en la cuantificación del TPD-NH₃, la adición de este promotor incrementó la densidad de sitios de alta energía de retención; sin embargo, esto refleja la formación de especies estables de molibdato de potasio (K–O–Mo) [128], más que la generación de sitios ácidos de Brønsted promotores de craqueo. La formación de esta fase oxídica altamente estable altera la interacción del catalizador con los hidrocarburos, mitigando las reacciones secundarias de combustión total y sobreoxidación. Al transformar el entorno químico y atenuar estas rutas competitivas, se facilita la desorción rápida del etileno recién formado antes de que sufra una degradación posterior. Esta sintonización estructural justifica de manera congruente el incremento en la selectividad hacia el producto de interés, alcanzando aproximadamente un 24% para el sistema promovido, frente al ~11.5% del catalizador base [67].

La desactivación progresiva observada a mayores tiempos de reacción se atribuye principalmente a la formación de depósitos carbonosos. Considerando que el diámetro de los canales del soporte base es de ~4.64 nm, es probable que el emplazamiento físico de las especies de potasio imponga una restricción estérica adicional. De acuerdo con lo reportado para sistemas microporosos similares, esta posible reducción en el espacio de difusión incrementa el tiempo de residencia de los intermedios, favoreciendo las reacciones secundarias de polimerización que conducen a la acumulación de coque y al eventual bloqueo de los sitios activos. Este fenómeno, ampliamente discutido en la literatura para sistemas microporosos similares, explica cómo el incremento en la tortuosidad y la reducción del diámetro efectivo facilitan el atrapamiento de intermedios pesados, acelerando la formación de coque y el bloqueo físico de los sitios activos. Como se ha documentado extensamente en la literatura para sistemas catalíticos promovidos con metales alcalinos [129], [130], el anclaje de estas especies impone una restricción estérica adicional desde el inicio del proceso. Esta limitación al transporte de masa incrementa la resistencia a la difusión intragranular y el tiempo de residencia del etileno. Esta limitación al transporte de masa incrementa la resistencia a la difusión intragranular y el tiempo de residencia del etileno a 700 °C. Se referencia [131] que

la prolongada exposición de la olefina en el interior del poro bajo estas condiciones térmicas favorece fuertemente las reacciones secundarias de oligomerización. Por lo tanto, es la deposición progresiva de estos residuos carbonosos la que termina por obstruir físicamente los canales y aislar los sitios activos, estableciendo al coque como la causa principal que explica tanto la caída en la selectividad como la desactivación final del catalizador.

4.3.3. Co/TS1 y CoK/TS1

La evaluación del desempeño catalítico para los materiales impregnados con cobalto se llevó a cabo a una temperatura de reacción de 700 °C. En la Figura 20 que ilustra la evolución temporal de la conversión de etano y la selectividad hacia etileno durante 300 minutos de operación continua para los sistemas Co/TS1 y el sistema promovido con potasio (CoK/TS1).

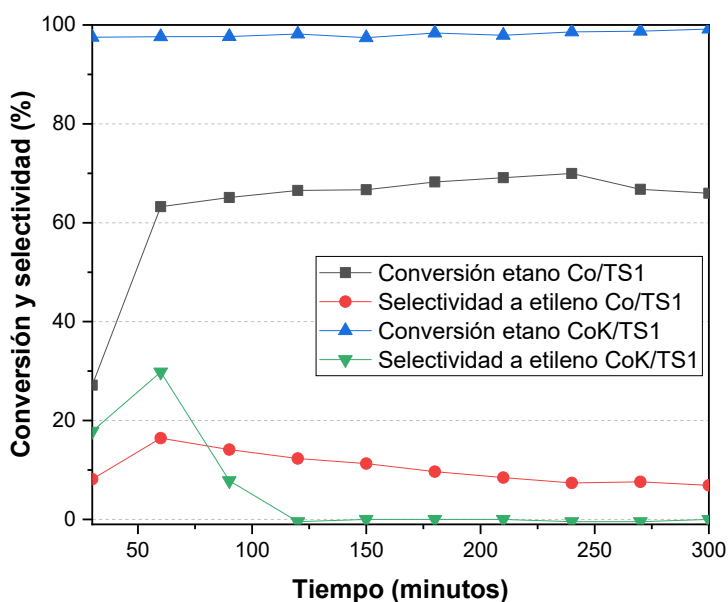


Figura 20 Comparación de la conversión y selectividad hacia etileno entre los catalizadores Mo/TS1 y con adición de promotor (3% CoK/TS1) (3% Co, 1% AcK) durante 5 h de reacción a 700 °C, 1 atm y WHSV 5,5 h⁻¹.

Se puede observar que el catalizador Co/TS-1 exhibió una alta actividad inicial, alcanzando su mayor valor de conversión (66.0%) a los 90 minutos, mientras que la

selectividad registró su nivel más alto (21.4%) a los 60 minutos. El nivel de conversión alcanzado no puede explicarse únicamente por el área superficial del soporte (325.9 m²/g), ya que esta es idéntica a la utilizada en los sistemas de molibdeno, los cuales mostraron un desempeño distinto. La clave de la alta reactividad observada radica en la naturaleza de la fase activa y su distribución superficial. Esta segregación periférica propicia la formación de óxido de cobalto en fase espinela (Co₃O₄), identificada por DRX. La superioridad catalítica de esta fase se debe a que la estructura espinela de cobalto es intrínsecamente más activa para la deshidrogenación de alcanos que otros óxidos de cobalto, debido a su capacidad para facilitar un ciclo redox eficiente entre los sitios Co²⁺/Co³⁺ y su sinergia con los centros redox del soporte (Ti⁴⁺) [132]. Esta arquitectura permite una activación más eficaz del enlace C–H, superando significativamente el desempeño de los catalizadores basados en molibdeno.

Sin embargo, tras alcanzar dichos valores máximos, el sistema experimentó una caída progresiva tanto en su conversión como en su selectividad, finalizando en 57.0% y 11.8% respectivamente a los 300 minutos. A diferencia del molibdeno, la naturaleza del óxido de cobalto posee una fuerte capacidad oxidante que favorece la ruptura directa de enlaces C–C (hidrogenólisis y craqueo) sobre la ruptura selectiva C–H. Esta tendencia orienta la reacción hacia rutas secundarias como la combustión profunda con respecto al tiempo de reacción en la operación continua, lo que conlleva a una desactivación moderada del catalizador por deposición de coque.

En el caso del catalizador CoK/TS1, se mantuvo una conversión constante superior al 98% durante las 5 horas de reacción; sin embargo, la selectividad hacia etileno se desplomó a un valor nulo (0%) a partir de los 120 minutos. De acuerdo con los resultados cuantitativos de TPD, la adición del promotor alcalino incrementó de manera simultánea la densidad de sitios básicos fuertes (alcanzando 54.1 μmol/g) y de sitios ácidos de alta energía de retención (47.9 μmol/g). Este incremento en la fuerza de los sitios superficiales rompe el equilibrio necesario para el ciclo catalítico. Por un lado, la basicidad fuerte favorece la sobre-estabilización del CO₂ en forma

de carbonatos inactivos; por otro lado, el aumento en la fuerza de retención ácida impide la desorción oportuna del intermediario. En consecuencia, las especies hidrocarbonadas quedan fuertemente adsorbidas en la superficie, lo que promueve rutas de degradación profunda y favorece una rápida formación de coque, justificando la total pérdida de selectividad hacia el etileno tras las primeras horas de reacción. El análisis COT mostró una deposición de 6.3% de CT en la muestra. El etano se consume casi en su totalidad, pero se promueve la formación de residuos carbonosos sólidos y probables subproductos de combustión o reformado (como CO), en lugar del etileno.

4.3.4. Mo/SAPO11:

La evaluación del desempeño del catalizador Mo/SAPO11 se llevó a cabo a una temperatura de 650 °C, en la Figura 21 se presenta la evolución temporal de la conversión de etano y la selectividad hacia etileno durante 300 minutos de operación continua.

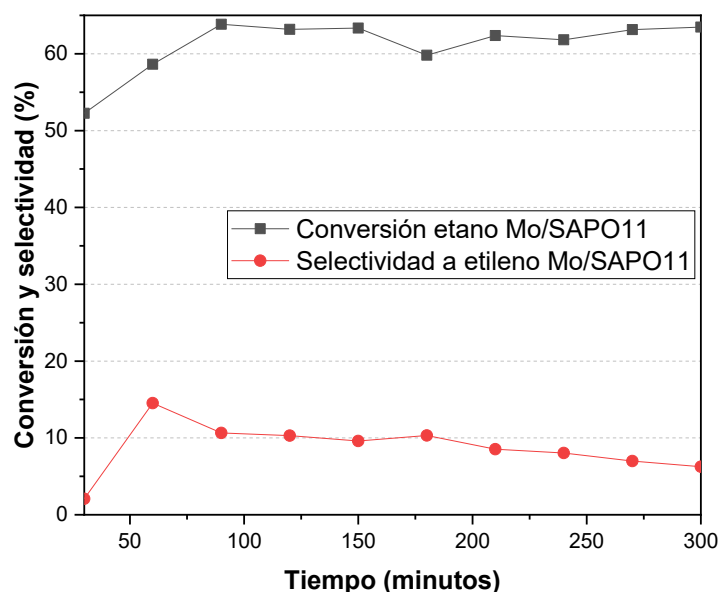


Figura 21 Conversión y selectividad hacia Etileno, con 0.2 g catalizador Mo/SAPO11 al 3%, durante 5 h a 650 °C 1 atm, WHSV 5.5 h⁻¹.

En términos de conversión global, este sistema demostró ser el más activo dentro del grupo de catalizadores soportados en la zeolita AEL. Exhibió una rápida activación inicial, superando el 52% de conversión a los 30 minutos, para luego estabilizarse en un régimen sostenido de entre 62% y 64% durante el resto del ensayo.

En contraste, la selectividad hacia etileno reveló una deficiencia en el desempeño de este material. Tras alcanzar un máximo inicial del 14.5% a los 60 minutos, el sistema experimentó una caída constante, descendiendo hasta apenas un 6.2% a los 300 minutos. Aunque la conversión global se mantuvo en niveles elevados durante la evaluación, esta disminución progresiva en la selectividad constituye un indicador de desactivación catalítica. Este fenómeno evidencia que los sitios específicos responsables de la deshidrogenación están siendo progresivamente modificados o bloqueados, lo cual altera el mecanismo principal y favorece cinéticamente el desarrollo de rutas de reacción secundarias que conducen a la formación y deposición de coque. Este comportamiento es congruente con la evaluación cuantitativa de acidez (TPD-NH₃), la cual confirma que el Mo/SAPO11 presenta una elevada densidad de sitios ácidos (alcanzando una acidez total de 579.7 μmol/g). Dado que la fase activa reside externamente, esta abundante acidez interactúa de forma prolongada con el etileno recién formado, catalizando reacciones secundarias. A pesar de esta severa desviación hacia rutas competitivas, los análisis de COT demuestran que la deposición de carbono orgánico se autolimita a un valor intermedio (1.34%). Este fenómeno de autolimitación se justifica claramente al observar la distribución energética de los sitios: aunque la acidez total es alta, está abrumadoramente dominada por sitios débiles (503.6 μmol/g), con una muy escasa contribución de sitios ácidos fuertes (11.0 μmol/g). Al carecer de una alta densidad de centros ácidos de alta energía, los cuales son los principales responsables del craqueo profundo y la formación de coque duro, la oligomerización superficial no progresa hacia una deposición carbonosa masiva.

4.3.5. Co/SAPO11:

Para la evaluación del catalizador Co/SAPO-11, las condiciones de reacción se fijaron en 650 °C, temperatura seleccionada para maximizar la selectividad hacia olefinas al inhibir cinéticamente las rutas de craqueo profundo y la formación de metano. La Figura 22 presenta el perfil de desempeño catalítico de este sistema durante 300 minutos de operación bajo estas condiciones

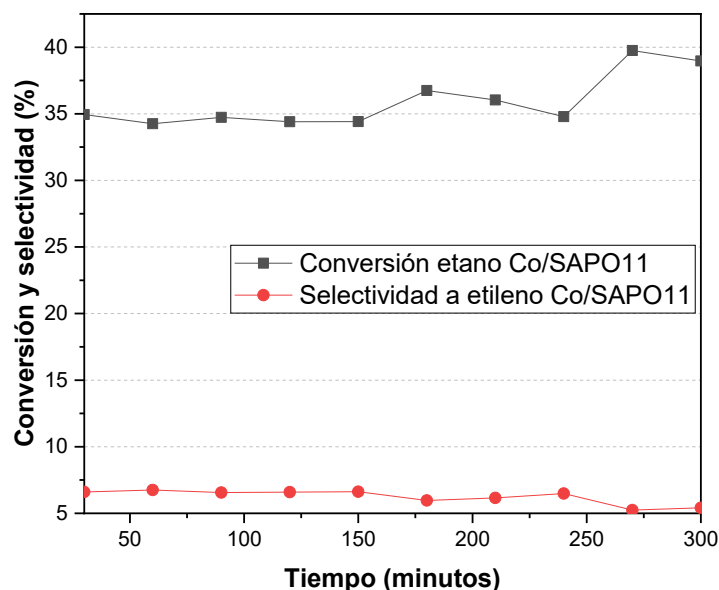


Figura 22 Conversión y selectividad hacia Etileno, con 0.2 g catalizador Co/SAPO11 al 3%, durante 5 h a 650 °C 1 atm, WHSV 5,5 h⁻¹.

Con este catalizador se alcanzó un 35.2% de conversión a los 30 minutos, la conversión se mantuvo en una meseta constante (entre 34% y 39%) durante todo el ensayo. De manera análoga, la selectividad a etileno fue baja pero estable, oscilando del 11.5% inicial al 10.4% final. Esta constancia sugiere que el material no sufre modificaciones superficiales severas en el tiempo, aunque su eficiencia intrínseca hacia la producción de olefinas es limitada.

Este desempeño moderado se asocia con las propiedades texturales y topológicas del soporte, es probable que la menor área superficial BET del SAPO11 (134.0 – 164.7 m²/g), en comparación con otros soportes, dificulte alcanzar una dispersión

óptima de las especies de cobalto, promoviendo potencialmente su aglomeración y reduciendo la densidad de sitios activos expuestos.

Asimismo, los canales unidimensionales de la estructura AEL (0.39×0.63 nm) dictan un régimen de difusión altamente selectivo. Si bien el etano y el CO_2 poseen un diámetro cinético que les permite acceder a los sitios activos sin restricciones significativas, la estructura impone una severa limitación estérica para la difusión de los productos. El etileno recién formado, debido a su tamaño y a la alta tortuosidad de los canales unidimensionales, experimenta una dificultad mayor para abandonar la red, lo que incrementa su tiempo de residencia y favorece reacciones secundarias [133]. Esta lectura confirma que la matriz de SAPO-11 actúa como un agente dispersante eficaz, limitando la movilidad superficial de las especies metálicas y evitando su segregación masiva. Esta interacción metal-soporte no solo estabiliza los centros activos, sino que prolonga su integridad estructural durante el tiempo de operación, mitigando la formación de agregados cristalinos inactivos que, en otros soportes, conducirían a una desactivación acelerada por sinterizado.

La estabilidad operativa de este material se explica por la ubicación preferencial de la fase activa. Dado que el tamaño de los cristallitos (53–65 nm, determinado por DRX) excede ampliamente el diámetro de los poros del SAPO-11 (0.39×0.63 nm), las especies activas se encuentran dispersas predominantemente sobre la superficie externa del soporte. Esta localización externa es determinante para su desempeño: al no estar alojados en el interior de los canales unidimensionales, los centros catalíticos quedan libres de las severas restricciones difusionales y de los efectos de confinamiento que, como se discutió anteriormente, favorecen el atrapamiento de intermedios y la formación acelerada de coque en sistemas de poro estrecho. Así, la alta accesibilidad de la fase externa permite un transporte de materia eficiente y minimiza la desactivación por bloqueo físico, favoreciendo un perfil de actividad más estable durante el tiempo de operación.

A modo de síntesis, la comparación entre los soportes evaluados revela una dicotomía fundamental: mientras que el SAPO-11 optimiza la actividad inicial mediante una interacción electrónica superior con la fase activa, el TS-1 favorece la

selectividad final al evitar las reacciones secundarias inducidas por la acidez superficial. En los párrafos siguientes, se detalla cómo estas diferencias estructurales y químicas determinan el desempeño catalítico global de los materiales sintetizados. De manera general los soportes evaluados, se evidencia que el desempeño catalítico no depende exclusivamente de las propiedades texturales o topológicas del soporte, sino fundamentalmente de la naturaleza de las especies activas formadas y su interacción específica con la química superficial. En los sistemas basados en TS1, si bien la red tridimensional MFI y la elevada área superficial ($325.9 \text{ m}^2/\text{g}$) favorecen físicamente la rápida desorción del etileno y mitigan su sobreoxidación, la actividad intrínseca está dictada por la sinergia entre el metal y los sitios propios del soporte.

Esto se correlaciona con el comportamiento del catalizador soportado en SAPO11, que, aunque su topología teóricamente es menos favorable (estructura 1D tipo AEL y menor área superficial), el sistema Mo/SAPO11 logró un nivel de conversión comparable e incluso superior (62-64% constantes) frente a sus homólogos en TS1. Dado que la carga de la fase activa se mantuvo fija al 3% en todos los materiales sintetizados, este notable nivel de conversión demuestra que el efecto principal radica en la fuerte interacción metal-soporte. Esta interacción queda de manifiesto experimentalmente al analizar en conjunto los resultados cuantitativos de TPD-NH₃, donde la incorporación del metal reconfigura la densidad y fuerza de la acidez superficial del silicoaluminofosfato. Donde el catalizador Mo/SAPO11 desarrolla una elevada acidez total ($579.7 \text{ } \mu\text{mol/g}$) que está dominada de manera abrumadora por sitios de fuerza débil ($503.6 \text{ } \mu\text{mol/g}$). De este modo, se sugiere que la superficie del SAPO-11 estabiliza químicamente al molibdeno, favoreciendo la formación de especies oxídicas altamente dispersas y reactivas. Esta proliferación de sitios ácidos accesibles y de menor energía de retención es lo que permite compensar las severas restricciones estéricas impuestas por los canales unidimensionales del aluminofosfato, garantizando una alta disponibilidad de centros activos para el contacto con los reactivos.

De acuerdo con la literatura para la reacción de deshidrogenación oxidativa, este fenómeno puede atribuirse a una interacción metal-soporte de naturaleza electrónica. Se ha documentado que las especies de molibdeno poseen una alta afinidad para anclarse en los grupos hidroxilo (Al-OH-P) o en los sitios de defecto del silicoaluminofosfato, generando especies poliméricas o monoméricas de MoO_x altamente dispersas y fácilmente reducibles[134]. Estas especies resultan catalíticamente eficientes para la ruptura inicial del enlace C-H del etano, justificando la elevada y sostenida actividad del material.

Esta hipótesis se alinea con los resultados integrales de la caracterización ácido-base y elemental, respondiendo congruentemente a las variaciones de selectividad. Este comportamiento se confirma directamente en los perfiles de TPD- NH_3 (Figura 17), los cuales demuestran que los catalizadores basados en SAPO-11 presentan una concentración de sitios ácidos notablemente superior a la de los sistemas en TS-1 (alcanzando una acidez total de 579.7 $\mu\text{mol/g}$ para el Mo/SAPO11). Esta acidez se caracteriza por un claro dominio de sitios débiles (503.6 $\mu\text{mol/g}$), complementados por una fracción de sitios de fuerza media (65.1 $\mu\text{mol/g}$). En lugar de un atrapamiento dentro de los microporos, esta elevada densidad de acidez disponible en la superficie externa del soporte, es la que interactúa de forma prolongada con el etileno recién formado. La abundancia de estos centros reactivos en la superficie exterior es la responsable de catalizar las reacciones secundarias de oligomerización y combustión, justificando de manera congruente la pérdida de selectividad hacia la olefina [135].

Por ello, aunque el SAPO-11 provee un entorno electrónico altamente eficiente para la activación inicial del etano, la interacción de los intermedios con la acidez externa descrita previamente desvía la ruta catalítica hacia reacciones secundarias termodinámicamente más favorables [134], [136]. Consecuentemente, el rendimiento a la olefina decae al promoverse la combustión total hacia CO_2 y rutas competitivas de hidrogenólisis u oligomerización que culminan en la formación de coque.

4.4. Evaluación del impacto ambiental

4.4.1. Metodología de Evaluación de Sustentabilidad (Herramienta DOZN™)

La evaluación cuantitativa del impacto ambiental para la síntesis de los soportes TS1 y SAPO11 se realizó utilizando la herramienta DOZN™ 2.0 (MilliporeSigma) [137], [138]. Este software califica la sustentabilidad de los procesos químicos basándose en los 12 Principios de la Química Verde propuestos por Anastas y Warner [137], generando una puntuación agregada en una escala adimensional de 0 a 100. En esta métrica, un valor cercano a 0 indica un proceso altamente deseable y alineado con el desarrollo sustentable[139]. Se obtuvieron las puntuaciones individuales para la síntesis del TS1 (basada en Li, 2017) y la SAPO11 (basada en Rahmani, 2016). El análisis comparativo de los gráficos de radar generados por el software permitió determinar cuál ruta sintética presenta un menor impacto ambiental y mayor eficiencia atómica, validando la sustentabilidad del diseño experimental seleccionado [53], [62].

Los resultados globales revelaron puntuaciones sobresalientes para ambos materiales: un "Green Score" de 11 para el soporte TS1 y de 8 para la zeolita SAPO11. Estas bajas puntuaciones confirman que ambas metodologías sintéticas poseen un perfil ambientalmente amigable. El desglose de las tres macro categorías de DOZN (Mejora en el Uso de Recursos, Eficiencia Energética y Reducción de Peligros) permitió identificar los puntos críticos o "hotspots" del diseño experimental [140].

Tabla 5 Comparativa de puntuaciones DOZN™ 2.0 para la síntesis de soportes catalíticos (Anexo 7 y 8).

<i>Categoría de Evaluación</i>		<i>TS1</i> (Score)	<i>SAPO11</i> (Score)	<i>Principios</i> <i>Involucrados</i>
<i>Puntuación</i> <i>(Aggregate Score)</i>	<i>Global</i>	11	8	Todos
<i>Mejora en el Uso de Recursos</i>		2.19	1.70	1, 2, 7, 8, 9, 11
<i>Eficiencia Energética</i>		100.00	73.78	6

Ambos soportes presentaron un impacto mínimo en esta categoría (2.19 para TS1 y 1.70 para SAPO11). Las penalizaciones moderadas en la Economía Atómica y el Uso de Materias Primas Renovables se deben a la naturaleza inorgánica de los precursores convencionales, los cuales no provienen de fuentes renovables y generan subproductos secundarios como alcoholes durante las fases de hidrólisis y gelificación [140]. A pesar de esto, la alta eficiencia en la incorporación de los átomos de red hacia las estructuras cristalinas finales mantiene los valores en rangos óptimos.

4.4.1.1. Eficiencia Energética (Principio 6)

Este rubro constituye el principal "hotspot" ambiental del proceso, un fenómeno ampliamente reportado en la literatura para la síntesis de materiales inorgánicos micro porosos, la cual depende fuertemente de tratamientos térmicos prolongados [140]. La síntesis del TS1 alcanzó la penalización máxima (100.00), mientras que el SAPO11 obtuvo un 73.78. Para la cristalización hidrotérmica del TS1 se requirieron 96 horas a 170 °C, en contraste con las 48 horas a 200 °C demandadas por el SAPO11. Adicionalmente, las etapas obligatorias de calcinación para la remoción de las plantillas orgánicas exigen temperaturas de 550 °C durante ciclos de 8 a 12 horas [53], [62].

4.4.1.2. Reducción de Peligros Humanos y Ambientales (Principios 3, 4, 5, 10. 12)

Los valores obtenidos evidencian procesos inherentemente seguros (3.07 para TS1 y 1.96 para SAPO11) [139]. Las ligeras penalizaciones derivan de la manipulación de agentes directores de estructura amínicos, así como de precursores de naturaleza ácida. No obstante, al realizarse en sistemas confinados a escala laboratorio (autoclaves de teflón), el riesgo de siniestralidad o exposición se minimiza drásticamente, satisfaciendo el principio de diseño de rutas más seguras [137].

4.4.2. Metodología basada en un ACV

Para evaluar y comparar el perfil ambiental de dos rutas tecnológicas para la producción de etileno. Se contrasta la ruta catalítica de deshidrogenación oxidativa de etano utilizando dióxido de carbono (ODH-CO₂) con el catalizador Mo/TS1, frente al proceso convencional de craqueo térmico con vapor (Steam Cracking).

Para esto, el estudio se fundamenta en las normas ISO 14040:2006 e ISO 14044:2006. Donde se establece como unidad funcional (UF) la producción de 1 kg de etileno. El enfoque adoptado es de "la cuna a la puerta" (Cradle-to-Gate), abarcando desde la extracción de las materias primas hasta que el producto final (etileno) sale del sistema de formación, sin incluir su uso final ni su disposición.

4.4.2.1. Diagramas de Fronteras

Los diagramas establecen los límites exactos de lo que se incluye en el Análisis de Inventario de Ciclo de Vida (ICV) para ambas alternativas tecnológicas.

a. Sistema Propuesto: Producción de Etileno vía ODH-CO₂ (Mo/TS1)

- **Entradas (Foreground y Background):** El sistema requiere recursos primarios específicos: etano, CO₂ y los precursores químicos para fabricar el catalizador (Mo/TS1). A nivel de inventario secundario (background), se contabiliza la electricidad de la red y la producción de reactivos químicos básicos.
- **Proceso Principal:** Incluye una etapa adicional que es la *Síntesis del Catalizador*. Posteriormente, la reacción de ODH-CO₂ ocurre en un reactor de cuarzo a 700 °C, seguida de las etapas de formación y cuantificación.
- **Salidas y Emisiones:** Además de la UF (1 kg de etileno), el diagrama destaca emisiones ambientales críticas. Un punto clave es el GWP (Global Warming Potential), donde se podría contabilizar un *crédito* por el consumo y fijación del CO₂ como reactivo. Sin embargo, también se señalan impactos potenciales como la lixiviación de metales (Mo), emisiones de NO_x y la Demanda Acumulada de Energía (CED).

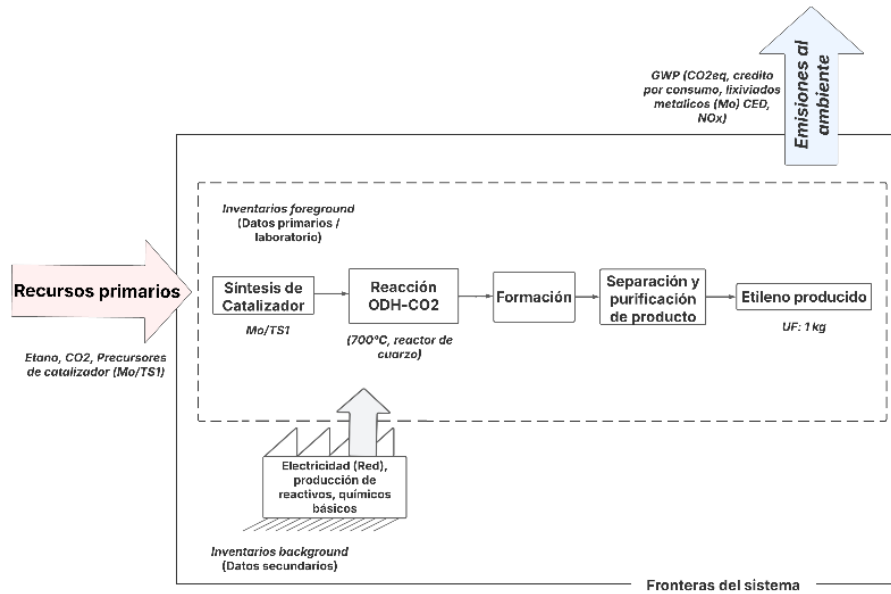


Figura 23. Diagrama de Fronteras del Sistema y Estructura del Inventario Cradle-to-Gate para la Producción de Etileno usando catalizador Mo/TS1.

b. Sistema Convencional: Producción mediante Craqueo Térmico

- **Entradas:** Utiliza etano proveniente del gas natural como recurso primario, sustentado por electricidad de la red y químicos básicos.
- **Proceso Principal:** La etapa central es el horno de pirólisis, el cual opera a temperaturas severas (> 900 °C) para el craqueo térmico con vapor, seguido de un enfriamiento rápido (Quenching) y una separación criogénica rigurosa.
- **Salidas y Emisiones:** Junto con el etileno producido, las fronteras evidencian cargas ambientales significativas: altas emisiones directas de CO₂ derivadas de la combustión en los hornos, generación de coque de pirólisis, emisiones de NO_x y un alto CED debido a la intensidad energética del proceso y la separación criogénica.

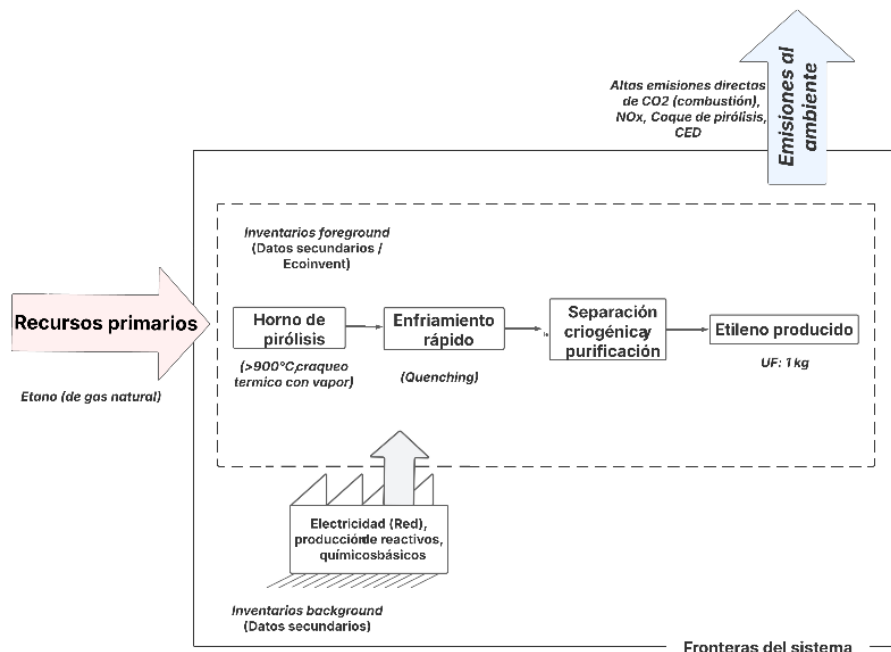


Figura 24. Diagrama de Fronteras del Sistema y Estructura del Inventario Cradle-to-Gate para la Producción Convencional de Etileno mediante Craqueo Térmico.

La principal diferencia estructural radica en la temperatura de operación (700 °C vs > 900 °C) y en el manejo del carbono. Mientras el sistema convencional es un emisor neto intensivo por combustión, el sistema propuesto tiene al CO₂ como insumo, lo que teóricamente mitiga la huella de carbono, aunque añade la carga ambiental de la fabricación del catalizador.

4.4.1.2. Análisis del Inventario de Ciclo de Vida (ICV)

La recopilación de datos para el ICV se estructuró dividiendo el sistema en las etapas principales de síntesis del catalizador, reacción ODH-CO₂ y separación/purificación. Los flujos de entrada (reactivos, energía) y salida (productos, emisiones) se normalizaron respecto a la unidad funcional (1 kg de etileno). Para la ruta catalítica propuesta, los datos de la etapa de reacción y síntesis de materiales se obtuvieron experimentalmente a escala de laboratorio, mientras que los datos secundarios (producción de reactivos de fondo, electricidad y el modelado de la ruta convencional por craqueo térmico) se extrajeron de la base de datos Ecoinvent.

Tabla 6 Inventario global de entradas y salidas para la producción de 1 kg de etileno vía ODH-CO₂ frente al craqueo térmico.

<i>Material/Energía</i>	<i>Energía incorporada (MJ/kg etileno)</i>	<i>Huella de carbono (kg CO₂ eq / kg etileno)</i>
<i>Síntesis del Catalizador</i>		
<i>Mo/TS1 (El Hotspot)</i>		
<i>Precursor de Silicio (TEOS)</i>	4.5	0.6
<i>Precursor de Titanio (TBOT)</i>	2.1	0.35
<i>Precursor de Molibdeno</i>	1.8	0.25
<i>Agente estructurante (TPAOH)</i>	12.5	1.8
<i>Disolventes (Isopropanol / Agua)</i>	3.2	0.45
<i>Cristalización hidrotermal (Días en estufa)</i>	22	2.1
<i>Calcinación (Mufla a >500 °C, varias horas)</i>	14.5	1.45
<i>Subtotal Síntesis</i>	60.6	7
<i>Reacción ODH-CO₂ en continuo</i>		
<i>Etano (Alimentación)</i>	2.5	0.35
<i>Dióxido de Carbono (CO₂) (Captura y bombeo)</i>	1.5	0.00 (Sin crédito tal como el proceso actual)
<i>Energía térmica (Reactor a 700 °C)</i>	8.5	0.85

<i>Subtotal Reacción</i>	12.5	1.2
<i>Separación y Purificación</i>		
<i>Electricidad (Bombeo, compresión y destilación)</i>	5.2	0.5
<i>Subtotal Separación</i>	5.2	0.5
<i>Total Global (ODH-CO₂ - 1 solo ciclo)</i>	78.3	8.7

4.4.1.3. Evaluación del Impacto de Ciclo de Vida (EICV)

Se evaluaron principalmente el Potencial de Calentamiento Global (GWP, en kg CO₂ eq.) y la Demanda Acumulada de Energía (CED, en MJ). El análisis comparativo permitió identificar las etapas con mayor contribución a los impactos globales (puntos críticos o hotspots). En el proceso convencional de craqueo térmico, los resultados indican que la etapa de pirólisis constituye la fase más intensiva tanto en huella de carbono como en demanda energética. Esto se debe directamente a las altas temperaturas de operación (> 900 °C) alimentadas por combustión, así como al alto requerimiento eléctrico de la separación criogénica posterior.

Por el contrario, en el sistema propuesto (ODH-CO₂), la distribución de los impactos es fundamentalmente distinta. Aunque la temperatura de reacción disminuye a 700 °C y el proceso tiene la posibilidad de recibir un crédito ambiental por la fijación de la molécula de CO₂ como reactivo, la síntesis del catalizador Mo/TS1 emerge como un punto crítico significativo. De manera similar a lo observado en otros procesos de síntesis de materiales avanzados, gran parte de las emisiones de carbono y el consumo energético en esta etapa no provienen directamente del tratamiento térmico (calcinación), sino de la producción industrial de los precursores y agentes estructurantes utilizados en la preparación del gel y la cristalización.

4.4.1.4. Hipótesis de Comparación

Para la ruta ODH-CO₂, los impactos ambientales están fuertemente ligados a la carga ambiental de la fabricación del catalizador. Por lo tanto, la mejora de su rendimiento operativo tiene un efecto más marcado que la simple reducción del consumo energético del reactor. Ante esto, se planteó un análisis de un escenario ideal considerando la vida útil y regeneración del sistema catalítico:

- Escenario de Reúso y Regeneración Sostenida: Al considerar la capacidad del catalizador para operar de manera estable durante ciclos prolongados (o ser regenerado in situ mediante oxidación del coque), la carga ambiental de la etapa de síntesis se diluye drásticamente. En este escenario, el beneficio del crédito por consumo de CO₂ en la reacción ODH logra compensar el impacto inicial de los materiales, haciendo que la tecnología emergente presente un perfil de sustentabilidad competitivo o superior al del método térmico tradicional.

CONCLUSIONES

1. La caracterización integral (DRX, fisisorción de N_2 y UV-Vis) permitió determinar las propiedades estructurales, texturales y la estabilidad térmica de los soportes. El material SAPO11 presentó un área superficial específica de 134.0–164.7 m^2/g y volumen de poro de 0.36 cm^3/g . Los resultados de DRX confirmaron la formación de la fase deseada tipo AEL y tamaño de cristalitos de 53–65 nm. El TS1 exhibió un área superficial específica de 325.9 m^2/g y un volumen de poro de 0.38 cm^3/g . También, DRX mostró la formación de la fase tipo MFI, mientras que UV-vis y XPS revelaron la presencia de especies de Ti^{4+} en coordinación tetraédrica. Mantener la estructura de ambas matrices tras la incorporación metálica y los tratamientos térmicos confirma la robustez y estabilidad de los soportes frente a las condiciones de preparación y activación catalítica.
2. El análisis por difracción de rayos X (DRX) de los catalizadores evidenció la formación de la fase ortorrómbica α - MoO_3 en los sistemas impregnados con molibdeno, incluyendo al catalizador promovido Mo-K/TS-1. Por su parte, en el sistema Co/TS-1 se identificó la cristalización de la fase espinela Co_3O_4 . En contraste, en el catalizador Co/SAPO-11 y en el sistema promovido Co-K/TS-1 no se detectaron señales de difracción asociadas a las fases activas ni al promotor. Esta ausencia de reflexiones sugiere una alta dispersión de las especies metálicas en la superficie, con tamaños de dominio por debajo de los límites de detección de la técnica.
3. La evaluación por espectroscopía Raman y XPS determinó el estado estructural de los catalizadores. Por Raman se identificaron los modos vibracionales de las fases α - MoO_3 y Co_3O_4 en el soporte TS-1, mientras que el XPS permitió determinar la composición química superficial y la coexistencia de los estados de oxidación (Mo^{6+}/Mo^{4+} y Co^{3+}/Co^{2+}) esenciales para los ciclos redox. El potasio ejerce una interacción electrónica que restringe la segregación térmica del titanio. Este efecto fue evidenciado por la atenuación de las señales Raman y la mayor retención de Ti^{4+} tetraédrico

(52.65% en Co-K/TS1) detectada mediante XPS. Por su parte, en los sistemas SAPO-11, el análisis por XPS validó la disponibilidad superficial de los metales, superando la interferencia por fluorescencia que limitó a la técnica Raman.

4. En cuanto al comportamiento catalítico, el sistema Mo/TS1 exhibió la mayor estabilidad operativa, alcanzando una conversión del 58.4% y una selectividad a etileno sostenida del 20.4% a los 300 minutos. Mientras que el Co/TS1 y el Mo/SAPO11 registraron conversiones iniciales superiores (>60%), experimentaron caídas severas en su selectividad (11.8% y 6.2%, respectivamente) debido a la posible promoción de reacciones secundarias y en consecuencia la desactivación por formación de coque.
5. La evaluación de los catalizadores promovidos con potasio evidenció cambios notorios en el desempeño catalítico; el sistema Mo-K/TS1 alcanzó un aumento inicial en la selectividad (24%), el cual fue seguido por una rápida desactivación. Por su parte, el catalizador Co-K/TS1 registró una conversión total de etano, pero con una selectividad nula hacia el etileno. Estos resultados sugieren que el promotor alcalino podría estar modificando las rutas de reacción. Para el sistema de molibdeno, la desactivación podría asociarse a un bloqueo espacial de los poros provocado posiblemente por la rápida deposición de coque o por la aglomeración de las especies activas dentro de los canales
6. El análisis métrico mediante la herramienta DOZN™ generó valores "Green Score" de 11 para la síntesis del TS1 y de 8 para la SAPO11, ubicándolos en un rango de bajo impacto ambiental. El desglose de la evaluación identificó al requerimiento energético derivado de los tratamientos térmicos prolongados como el principal parámetro susceptible a mejora.

REFERENCIAS

- [1] Aniq, "Volumen de producción y comercio exterior (Toneladas)." Accessed: Sep. 03, 2024. [Online]. Available: <https://aniq.org.mx/anuario/2022/Capitulo9/etileno.html>
- [2] Instituto Mexicano del Petróleo, "Se desarrolla tecnología catalítica de punta para producir etileno," Gobierno de Mexico. Accessed: Sep. 02, 2024. [Online]. Available: <https://www.gob.mx/imp/articulos/se-desarrolla-tecnologia-catalitica-de-punta-para-producir-etileno>
- [3] S. M. Sadrameli, "Thermal/catalytic cracking of hydrocarbons for the production of olefins: A state-of-the-art review I: Thermal cracking review," *Fuel*, vol. 140, pp. 102–115, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2014.09.034.
- [4] Z. Gholami, F. Gholami, Z. Tišler, and M. Vakili, "A Review on the Production of Light Olefins Using Steam Cracking of Hydrocarbons," *Energies (Basel)*, vol. 14, no. 23, p. 8190, Dec. 2021, doi: 10.3390/en14238190.
- [5] O. M. S. H. J. C. A. A. G. S. Editores. Manrique SM, "SISTEMAS DE BIOMASA Y BIOENERGÍA: CASOS EJEMPLARES EN IBEROAMÉRICA HACIA LA SUSTENTABILIDAD BIOENERGÉTICA TERRITORIAL PROGRAMA IBEROAMERICANO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA PARA EL DESARROLLO (PROGRAMA CYTED) RED IBEROAMERICANA DE TECNOLOGÍAS DE BIOMASA Y BIOENERGÍA RURAL (REBIBIR-T)," *CYTED*, pp. 1–444, 2021, Accessed: Sep. 02, 2024. [Online]. Available: https://www.cytel.org/assets/img/publicacao/183/libro_rebibir-t_2021.pdf
- [6] MITECO, "FABRICACIÓN DE ETILENO (EMISIONES DE PROCESO)," Ficha Técnica, Ministerio calidad y control ambiental MITECO España. Accessed: Sep. 02, 2024. [Online]. Available: https://www.miteco.gob.es/content/dam/miteco/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/sistema-espanol-de-inventario-sei-/040501-fabric-etileno_tcm30-502316.pdf
- [7] H. Saito and Y. Sekine, "Catalytic conversion of ethane to valuable products through non-oxidative dehydrogenation and dehydroaromatization," *RSC Adv.*, vol. 10, no. 36, pp. 21427–21453, 2020, doi: 10.1039/D0RA03365K.
- [8] Y. Gao *et al.*, "Recent Advances in Intensified Ethylene Production—A Review," *ACS Catal.*, vol. 9, no. 9, pp. 8592–8621, Sep. 2019, doi: 10.1021/acscatal.9b02922.
- [9] P. Tian, Y. Wei, M. Ye, and Z. Liu, "Methanol to Olefins (MTO): From Fundamentals to Commercialization," *ACS Catal.*, vol. 5, no. 3, pp. 1922–1938, Mar. 2015, doi: 10.1021/acscatal.5b00007.
- [10] U. Olsbye *et al.*, "Conversion of Methanol to Hydrocarbons: How Zeolite Cavity and Pore Size Controls Product Selectivity," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 51, no. 24, pp. 5810–5831, Jun. 2012, doi: 10.1002/anie.201103657.

- [11] C. A. Gärtner, A. C. van Veen, and J. A. Lercher, "Oxidative Dehydrogenation of Ethane: Common Principles and Mechanistic Aspects," *ChemCatChem*, vol. 5, no. 11, pp. 3196–3217, Nov. 2013, doi: 10.1002/cctc.201200966.
- [12] J. Wang, A. Zhang, X. Jiang, C. Song, and X. Guo, "Highly selective conversion of CO₂ to lower hydrocarbons (C₂-C₄) over bifunctional catalysts composed of In₂O₃-ZrO₂ and zeolite," *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 27, pp. 81–88, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.jcou.2018.07.006.
- [13] E. Catizzzone, G. Bonura, M. Migliori, F. Frusteri, and G. Giordano, "CO₂ Recycling to Dimethyl Ether: State-of-the-Art and Perspectives," *Molecules*, vol. 23, no. 1, p. 31, Dec. 2017, doi: 10.3390/molecules23010031.
- [14] L. M. Neal, S. Yusuf, J. A. Sofranko, and F. Li, "Oxidative Dehydrogenation of Ethane: A Chemical Looping Approach," *Energy Technology*, vol. 4, no. 10, pp. 1200–1208, Oct. 2016, doi: 10.1002/ente.201600074.
- [15] N. Mimura, M. Okamoto, H. Yamashita, S. T. Oyama, and K. Murata, "Oxidative Dehydrogenation of Ethane over Cr/ZSM-5 Catalysts Using CO₂ as an Oxidant," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 43, pp. 21764–21770, Nov. 2006, doi: 10.1021/jp061966l.
- [16] Y. Liu, D. Tang, K. Cao, L. Yu, J. Han, and Q. Xu, "Probing the support effect at the molecular level in the polyaniline-supported palladium nanoparticle-catalyzed Ullmann reaction of aryl iodides," *J. Catal.*, vol. 360, pp. 250–260, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.jcat.2018.01.026.
- [17] Y. , Y. Y. , & W. X. Teng, "Recent developments in catalysts for oxidative dehydrogenation of light alkanes with CO₂," *J. Catal.*, vol. 384, pp. 1–15, 2020.
- [18] F. Rahmani and M. Haghighi, "C₂H₆/CO₂ oxidative dehydrogenation (ODH) reaction on nanostructured CrAPSO-34 catalyst: One-pot hydrothermal vs. conventional hydrothermal/impregnation catalyst synthesis," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 33, no. 9, pp. 2555–2566, Sep. 2016, doi: 10.1007/s11814-016-0125-3.
- [19] R. Grabowski, "Kinetics of Oxidative Dehydrogenation of C₂ -C₃ Alkanes on Oxide Catalysts," *Catalysis Reviews*, vol. 48, no. 2, pp. 199–268, Jul. 2006, doi: 10.1080/01614940600631413.
- [20] J. B. García Martínez, K. A. Alvarado, X. Christodoulou, and D. C. Denkenberger, "Chemical synthesis of food from CO₂ for space missions and food resilience," *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 53, p. 101726, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.jcou.2021.101726.
- [21] W. Marquart, M. Claeys, and N. Fischer, "CO₂ reduction and C₂H₆ dehydrogenation over SiO₂ supported molybdenum carbide nanoparticles," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 663, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.apcata.2023.119291.
- [22] P. Liu, L. Zhang, M. Li, N. Sun, and W. Wei, "Recent progress in Cr-based catalysts for oxidative dehydrogenation of light alkanes by employing CO₂ as

- a soft oxidant,” *Clean Energy*, vol. 5, no. 4, pp. 623–633, Dec. 2021, doi: 10.1093/ce/zkab036.
- [23] G. do N. Franceschini, P. Concepción, M. Schwaab, M. do Carmo Rangel, J. Martínez-Triguero, and J. M. López Nieto, “Spectroscopic insights into the role of CO₂ on the nature of Cr species in a CrOX/Al₂O₃ catalysts during ethane dehydrogenation with CO₂,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 661, Jul. 2023, doi: 10.1016/j.apcata.2023.119260.
 - [24] V. Bikbaeva, N. Nesterenko, S. Konnov, T. S. Nguyen, J. P. Gilson, and V. Valtchev, “A low carbon route to ethylene: Ethane oxidative dehydrogenation with CO₂ on embryonic zeolite supported Mo-carbide catalyst,” *Appl. Catal. B*, vol. 320, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.apcatb.2022.122011.
 - [25] G. Li, C. Liu, X. Cui, Y. Yang, and F. Shi, “Oxidative dehydrogenation of light alkanes with carbon dioxide,” *Green Chemistry*, vol. 23, no. 2, pp. 689–707, 2021, doi: 10.1039/D0GC03705B.
 - [26] T. A. Bugrova, V. V. Dutov, V. A. Svetlichnyi, V. Cortés Corberán, and G. V. Mamontov, “Oxidative dehydrogenation of ethane with CO₂ over CrOx catalysts supported on Al₂O₃, ZrO₂, CeO₂ and CexZr_{1-x}O₂,” *Catal. Today*, vol. 333, pp. 71–80, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2018.04.047.
 - [27] Y. Gambo *et al.*, “CO₂-mediated oxidative dehydrogenation of light alkanes to olefins: Advances and perspectives in catalyst design and process improvement,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 623, p. 118273, Aug. 2021, doi: 10.1016/J.APCATA.2021.118273.
 - [28] P. Niu *et al.*, “Synthesis of Highly Selective and Stable Co-Cr/SAPO-34 Catalyst for the Catalytic Dehydration of Ethanol to Ethylene,” *Catalysts*, vol. 10, no. 7, p. 785, Jul. 2020, doi: 10.3390/catal10070785.
 - [29] X. Chang *et al.*, “Effect of acidity and oxygen vacancy in Mn loaded SAPO-34 on CO₂ hydrogenation to light olefin,” *Fuel*, vol. 353, p. 129160, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.fuel.2023.129160.
 - [30] Pacto mundial red España, “COP28: el inicio del fin de los combustibles fósiles.”
 - [31] X. Wang, Y. Wang, B. Robinson, Q. Wang, and J. Hu, “Ethane oxidative dehydrogenation by CO₂ over stable CsRu/CeO₂ catalyst,” *J. Catal.*, vol. 413, pp. 138–149, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.jcat.2022.06.021.
 - [32] S. Najari *et al.*, “Oxidative dehydrogenation of ethane: catalytic and mechanistic aspects and future trends,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 50, no. 7, pp. 4564–4605, Apr. 2021, doi: 10.1039/D0CS01518K.
 - [33] C. Li and P. Wang, “Thermodynamic Analysis of the Oxidation of Ethane to Ethylene with Carbon Dioxide,” *Chem. Eng. Technol.*, vol. 48, no. 5, May 2025, doi: 10.1002/ceat.70017.

- [34] Y. Chen, B. Yan, and Y. Cheng, "State-of-the-Art Review of Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene over MoVNbTeO_x Catalysts," *Catalysts*, vol. 13, no. 1, p. 204, Jan. 2023, doi: 10.3390/catal13010204.
- [35] M. D. Porosoff *et al.*, "Identifying Different Types of Catalysts for CO₂ Reduction by Ethane through Dry Reforming and Oxidative Dehydrogenation," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 54, no. 51, pp. 15501–15505, Dec. 2015, doi: 10.1002/anie.201508128.
- [36] S. Najari *et al.*, "Oxidative dehydrogenation of ethane: catalytic and mechanistic aspects and future trends," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 50, no. 7, pp. 4564–4605, 2021, doi: 10.1039/D0CS01518K.
- [37] Z. Pan *et al.*, "Tuning the zeolite acidity enables selectivity control by suppressing ketene formation in lignin catalytic pyrolysis," *Nat. Commun.*, vol. 14, no. 1, p. 4512, Jul. 2023, doi: 10.1038/s41467-023-40179-z.
- [38] S. Ding *et al.*, "Impact of zeolite properties on catalytic hydrodeoxygenation: Spatially segregated metal-acid site engineering for enhanced cascade efficiency," *Materials Today Catalysis*, vol. 11, p. 100129, Dec. 2025, doi: 10.1016/j.mtcata.2025.100129.
- [39] Y. , Y. Y. , & W. X. Teng, "Recent developments in catalysts for oxidative dehydrogenation of light alkanes with CO₂," *J. Catal.*, vol. 384, pp. 1–15, 2020.
- [40] E. E. GONZO, *CONCEPTOS BASICOS SOBRE LOS FENOMENOS DE TRANSPORTE Y TRANSFORMACION EN CATALISIS HETEROGENEAS*, 1ra. Edición., vol. 978-987-633-074–9. 2011.
- [41] G. Liu, Z.-J. Zhao, T. Wu, L. Zeng, and J. Gong, "Nature of the Active Sites of VO_x/Al₂O₃ Catalysts for Propane Dehydrogenation," *ACS Catal.*, vol. 6, no. 8, pp. 5207–5214, Aug. 2016, doi: 10.1021/acscatal.6b00893.
- [42] Y. Li *et al.*, "The role of K in tuning oxidative dehydrogenation of ethane with CO₂ to be selective toward ethylene," *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, vol. 4, no. 3, pp. 793–805, Sep. 2011, doi: DOI: 10.1039/d1sc04271h.
- [43] R. K. Grasselli *et al.*, "Active centers, catalytic behavior, symbiosis and redox properties of MoV(Nb,Ta)TeO ammoxidation catalysts," *Top. Catal.*, vol. 38, no. 1–3, pp. 7–16, Jul. 2006, doi: 10.1007/s11244-006-0066-x.
- [44] P. Brussino, M. A. del H. Ulla, and E. D. Banus, "Deshidrogenación oxidativa de etano empleando catalizadores estructurados. Efecto de la síntesis de la película y la geometría del sustrato en el desempeño catalítico," 2018.
- [45] D. Unsihuay, G. Picasso, and R. Sun Kou, "SÍNTESIS DE CATALIZADORES BASADOS EN ÓXIDOS MIXTOS DE Ni-Ti PARA LA PRODUCCIÓN DE ETILENO A PARTIR DE LA DESHIDROGENACIÓN CATALÍTICA DEL ETANO," *Revista de la Sociedad Química del Perú*, vol. 82, no. 4, pp. 491–504, 2016.

- [46] S. P. S. Andrew, "Theory and practice of the formulation of heterogeneous catalysts," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 36, no. 9, pp. 1431–1445, 1981, doi: 10.1016/0009-2509(81)85106-8.
- [47] Y. Zheng *et al.*, "Evolution of Co Species in CO₂-Assisted Ethane Dehydrogenation: Competing Cleavage of C–H and C–C Bonds," *ACS Catal.*, vol. 14, no. 7, pp. 4749–4759, Apr. 2024, doi: 10.1021/acscatal.4c00324.
- [48] S. B. Varandili *et al.*, "Elucidating the structure-dependent selectivity of CuZn towards methane and ethanol in CO₂ electroreduction using tailored Cu/ZnO precatalysts," *Chem. Sci.*, vol. 12, no. 43, pp. 14484–14493, Nov. 2021, Accessed: Sep. 18, 2024. [Online]. Available: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2021/sc/d1sc04271h>
<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2021/sc/d1sc04271h>
- [49] W. Marquart, M. Claeys, and N. Fischer, "Support effects on Mo₂C-based catalysts in CO₂-rich oxidative dehydrogenation of ethane," *Catal. Today*, vol. 435, p. 114727, Jun. 2024, doi: 10.1016/j.cattod.2024.114727.
- [50] J. M. López Nieto, P. Botella, P. Concepción, A. Dejoz, and M. I. Vázquez, "Oxidative dehydrogenation of ethane on Te-containing MoVNbO catalysts," *Catal. Today*, vol. 91–92, pp. 241–245, Jul. 2004, doi: 10.1016/j.cattod.2004.03.040.
- [51] L. Lisi, L. Marchese, H. O. Pastore, A. Frache, G. Ruoppolo, and G. Russo, "Evaluating the Catalytic Performances of SAPO-34 Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Ethane," *Top. Catal.*, vol. 22, no. 1/2, pp. 95–99, 2003, doi: 10.1023/A:1021424030847.
- [52] F. Lin *et al.*, "Confinement effect of Mn nanoparticles encapsulated in zeolite for efficient catalytic ozonation of S-VOCs at room temperature," *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, vol. 349, p. 123908, Jul. 2024, doi: 10.1016/j.apcatb.2024.123908.
- [53] J. Li *et al.*, "Size effect of TS-1 supports on the catalytic performance of PtSn/TS-1 catalysts for propane dehydrogenation," *J. Catal.*, vol. 352, pp. 361–370, 2017, doi: 10.1016/j.jcat.2017.05.024.
- [54] Y. S. Yun *et al.*, "Promoting effect of cerium on MoVTenb mixed oxide catalyst for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene," *Appl. Catal. B*, vol. 237, pp. 554–562, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.06.025.
- [55] K. M. Wong, Z. Ramli, and H. Nur, "Effect of Loaded Alkali Metals on the Structural, Basicity and Catalytic Activity of Zeolite Beta," *J. Teknol.*, Feb. 2012, doi: 10.11113/jt.v42.746.
- [56] D. J. Pérez-Martínez, S. A. Giraldo, and A. Centeno, "Efecto del Potasio en Catalizadores CoMo/g-Al₂O₃-K(x) sobre el Hidrotratamiento de Naftas," *Información tecnológica*, vol. 20, no. 6, 2009, doi: 10.4067/S0718-07642009000600003.

- [57] F. Ivars-Barceló, B. Solsona, E. Asedegbega-Nieto, and J. M. López Nieto, "Enhancement of ethylene production by alkali metal doping of MoVSb mixed oxide catalyst for ethane oxidative dehydrogenation," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 660, p. 119200, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.apcata.2023.119200.
- [58] Y. Zhou *et al.*, "Promotion effects of alkali metals on iron molybdate catalysts for CO₂ catalytic hydrogenation," *Journal of Energy Chemistry*, vol. 85, pp. 291–300, Oct. 2023, doi: 10.1016/j.jechem.2023.06.019.
- [59] R. Liu, C. Chen, W. Chu, and W. Sun, "Unveiling the Origin of Alkali Metal (Na, K, Rb, and Cs) Promotion in CO₂ Dissociation over Mo₂C Catalysts," *Materials*, vol. 15, no. 11, p. 3775, May 2022, doi: 10.3390/ma15113775.
- [60] W. Li *et al.*, "Nb-CoO catalysts for CO₂-assisted oxidative dehydrogenation of ethane: The trade-off between Co₂⁺ and Co₃O₄," *Chemical Engineering Journal*, vol. 523, p. 168787, Nov. 2025, doi: 10.1016/j.cej.2025.168787.
- [61] M. Zheng, J. Zhang, P. Wang, H. Jin, Y. Zheng, and S. Qiao, "Recent Advances in Electrocatalytic Hydrogenation Reactions on Copper-Based Catalysts," *Advanced Materials*, vol. 36, no. 14, Apr. 2024, doi: 10.1002/adma.202307913.
- [62] F. Rahmani and M. Haghighi, "C₂H₆/CO₂ oxidative dehydrogenation (ODH) reaction on nanostructured CrAPSO-34 catalyst: One-pot hydrothermal vs. conventional hydrothermal/impregnation catalyst synthesis," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 33, no. 9, pp. 2555–2566, Sep. 2016, doi: 10.1007/s11814-016-0125-3.
- [63] V. Bikbaeva, N. Nesterenko, S. Konnov, T. S. Nguyen, J. P. Gilson, and V. Valtchev, "A low carbon route to ethylene: Ethane oxidative dehydrogenation with CO₂ on embryonic zeolite supported Mo-carbide catalyst," *Appl. Catal. B*, vol. 320, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.apcatb.2022.122011.
- [64] F. Cavani, N. Ballarini, and A. Cericola, "Oxidative dehydrogenation of ethane and propane: How far from commercial implementation?," *Catal. Today*, vol. 127, no. 1–4, pp. 113–131, Sep. 2007, doi: 10.1016/j.cattod.2007.05.009.
- [65] J. Liu *et al.*, "Potassium-modified molybdenum-containing SBA-15 catalysts for highly efficient production of acetaldehyde and ethylene by the selective oxidation of ethane," *J. Catal.*, vol. 285, no. 1, pp. 134–144, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.jcat.2011.09.029.
- [66] B. Solsona, J. M. López Nieto, P. Concepción, A. Dejoz, F. Ivars, and M. I. Vázquez, "Oxidative dehydrogenation of ethane over Ni–W–O mixed metal oxide catalysts," *J. Catal.*, vol. 280, no. 1, pp. 28–39, May 2011, doi: 10.1016/j.jcat.2011.02.010.
- [67] J. Liu *et al.*, "Potassium-modified molybdenum-containing SBA-15 catalysts for highly efficient production of acetaldehyde and ethylene by the selective oxidation of ethane," *J. Catal.*, vol. 285, no. 1, pp. 134–144, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.jcat.2011.09.029.

- [68] D. Fairuzov, I. Gerzeliev, A. Maximov, and E. Naranov, "Catalytic Dehydrogenation of Ethane: A Mini Review of Recent Advances and Perspective of Chemical Looping Technology," *Catalysts*, vol. 11, no. 7, p. 833, Jul. 2021, doi: 10.3390/catal11070833.
- [69] M. Myint, B. Yan, J. Wan, S. Zhao, and J. G. Chen, "Reforming and oxidative dehydrogenation of ethane with CO₂ as a soft oxidant over bimetallic catalysts," *J. Catal.*, vol. 343, pp. 168–177, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.jcat.2016.02.004.
- [70] M. R. Agliullin, D. V. Serebrennikov, A. N. Khazipova, R. Z. Kuvatova, and B. I. Kutepov, "Effects of Gel Preparation Conditions on the Crystallization of SAPO-11 Molecular Sieves," *Petroleum Chemistry*, vol. 64, no. 2, pp. 193–201, Feb. 2024, doi: 10.1134/S0965544124010092.
- [71] M. R. Agliullin *et al.*, "Tailoring Silicoaluminophosphate SAPO-11 Nanocrystal Morphology: Silicon Content as a Switch for Two-Dimensional Growth and Enhanced Catalytic Performance in Isodewaxing of Gas-to-Liquid Waxes," *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 9, no. 6, pp. 2771–2788, Feb. 2026, doi: 10.1021/acsanm.5c04997.
- [72] Brent M. Lok, Celeste A. Messina, Robert L. Patton, Richard T. Gajek, Thomas R. Cannan, and Edith M. Flanigen, "Patente con drx Sapo-11 US4440871-Patente SAPO," *Katalistiks International Inc Honeywell UOP LLC*, 1982.
- [73] D. V. Serebrennikov *et al.*, "Synthesis and Application of SAPO-11 Molecular Sieves Prepared from Reaction Gels with Various Templates in the Hydroisomerization of Hexadecane," *Gels*, vol. 10, no. 12, p. 792, Dec. 2024, doi: 10.3390/gels10120792.
- [74] T Blasco, A Corma, MT Navarro, and J Pérez Pariente, "Synthesis, characterization, and catalytic activity of Ti-MCM-41 structures," *J. Catal.*, vol. 156, pp. 65–74, Sep. 1995.
- [75] P. Liu, L. Zhang, M. Li, N. Sun, and W. Wei, "Recent progress in Cr-based catalysts for oxidative dehydrogenation of light alkanes by employing CO₂ as a soft oxidant", doi: 10.1093/ce/zkab036.
- [76] R. MILLINI, "Framework composition of titanium silicalite-1," *J. Catal.*, vol. 137, no. 2, pp. 497–503, Oct. 1992, doi: 10.1016/0021-9517(92)90176-I.
- [77] M. Taramasso, S. Donato Milanese, G. Perego, and B. Notari, "United States Patent (19) Taramasso et al. 54 PREPARATION OF POROUS CRYSTALLINE SYNTHETIC MATERIAL COMPRISED OF SLICON AND TITANUM OXDES 75 Inventors," 1982.
- [78] M.M.J. Treacy and J.B. Higgins, *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*. Elsevier, 2007. doi: 10.1016/B978-0-444-53067-7.X5470-7.

- [79] A.A. Quoineaud, V. Montouillout, S. Gautier, S. Lacombe, and C. Fernandez, "Characterization and quantification of aluminum species in zeolites using high-resolution ^{27}Al solid state NMR," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 142, pp. 391–397, 2002.
- [80] Lee Yong-dan and W. , et al Huang, "Research progress on the synthesis of multi-stage pore zeolite molecular sieves by soft template method and their catalytic properties," *Columns belonging to: Roundup & Monograph*, vol. ISSN: 0438-1157, no. Year, Volume (Issue):2013, 64(2).
- [81] X. Jiang *et al.*, "Oxidative Dehydrogenation of Propane to Propylene with Soft Oxidants via Heterogeneous Catalysis," *ACS Catal.*, vol. 11, no. 4, pp. 2182–2234, Feb. 2021, doi: 10.1021/acscatal.0c03999.
- [82] G. Ricchiardi *et al.*, "Vibrational Structure of Titanium Silicate Catalysts. A Spectroscopic and Theoretical Study," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, no. 46, pp. 11409–11419, Nov. 2001, doi: 10.1021/ja010607v.
- [83] K. V. V. S. B. S. R. Murthy, S. J. Kulkarni, and S. Khaja Masthan, "Sorption properties of modified silicoaluminophosphate(SAPO)-5 and SAPO-11 molecular sieves," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 43, no. 2, pp. 201–209, Apr. 2001, doi: 10.1016/S1387-1811(00)00364-4.
- [84] L. Zhang, D. S. Firth, U. Olsbye, and X. Bao, "Two-Step Dry Gel Method Produces MgAPO-11 with Low Aspect Ratio and Improved Catalytic Performance in the Conversion of Methanol to Hydrocarbons," *Catalysts*, vol. 12, no. 4, p. 413, Apr. 2022, doi: 10.3390/catal12040413.
- [85] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, and M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, vol. 16. Dordrecht: Springer Netherlands, 2004. doi: 10.1007/978-1-4020-2303-3.
- [86] A. Corma, M. T. Navarro, and J. Pérez Pariente, "Synthesis of an ultralarge pore titanium silicate isomorphous to MCM-41 and its application as a catalyst for selective oxidation of hydrocarbons," *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*.
- [87] R. Giannantonio, V. Ragaini, and P. Magni, "Dispersion measurement by the single introduction method coupled with the back-sorption procedure: A chemisorption and TPD study of the different chemisorbed hydrogen species," *J. Catal.*, vol. 146, no. 1, pp. 103–115, Mar. 1994, doi: 10.1016/0021-9517(94)90013-2.
- [88] Y. Pan *et al.*, "Titanium Silicalite-1 Nanosheet-Supported Platinum for Non-oxidative Ethane Dehydrogenation," *ACS Catal.*, vol. 11, no. 15, pp. 9970–9985, Aug. 2021, doi: 10.1021/acscatal.1c02676.
- [89] A. S. Perera and M.-O. Coppens, "Titano-silicates: highlights on development, evolution and application in oxidative catalysis," pp. 119–143. doi: 10.1039/9781782626855-00119.

- [90] G. Ricchiardi *et al.*, "Vibrational Structure of Titanium Silicate Catalysts. A Spectroscopic and Theoretical Study," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, no. 46, pp. 11409–11419, Nov. 2001, doi: 10.1021/ja010607v.
- [91] B. M. . Weckhuysen, *In-situ spectroscopy of catalysts*. American Scientific Publishers, 2004.
- [92] S. Bordiga, E. Groppo, G. Agostini, J. A. van Bokhoven, and C. Lamberti, "Reactivity of Surface Species in Heterogeneous Catalysts Probed by In Situ X-ray Absorption Techniques," *Chem. Rev.*, vol. 113, no. 3, pp. 1736–1850, Mar. 2013, doi: 10.1021/cr2000898.
- [93] G. Ricchiardi *et al.*, "Vibrational Structure of Titanium Silicate Catalysts. A Spectroscopic and Theoretical Study," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, no. 46, pp. 11409–11419, Nov. 2001, doi: 10.1021/ja010607v.
- [94] A. C. K. Yip, F. L. Y. Lam, X. Hu, P. Li, and W.-K. Yuan, "Study on the Synthesis of Clay-Based Titanium Silicalite-1 Catalytic Composite," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, no. 11, pp. 5266–5275, Jun. 2009, doi: 10.1021/ie9002798.
- [95] H. Knözinger, "Characterization of Heterogeneous Catalysts by Vibrational Spectroscopies," 1991, pp. 167–189. doi: 10.1007/978-1-4684-5964-7_15.
- [96] X. Gao and I. E. Wachs, "Titania–silica as catalysts: molecular structural characteristics and physico-chemical properties," *Catal. Today*, vol. 51, no. 2, pp. 233–254, Jun. 1999, doi: 10.1016/S0920-5861(99)00048-6.
- [97] R. Kalakuntala, M. Mekala, S. Chirra, V. Narayanan, V. R. Kakara, and S. Suranani, "Preparation of Ti Material Supported SBA-15 Functionalized with Sulfonic Acid Environmental Friendly Catalyst: Application for Esterification Process," *J. Nanomater.*, vol. 2022, no. 1, Jan. 2022, doi: 10.1155/2022/6712464.
- [98] C. Hu, P. Dai, Z. Chen, and H. Zhang, "Property and Reactivity Relationships of Co₃O₄ with Diverse Nanostructures for Soot Oxidation," *ACS Omega*, vol. 7, no. 48, pp. 44116–44123, Dec. 2022, doi: 10.1021/acsomega.2c05550.
- [99] J. Shi, H. Zhang, X. Chen, and B. Shi, "Surfactant-free and controllable synthesis of hierarchically lithiated MoO₃ microspheres," *Micro Nano Lett.*, vol. 16, no. 2, pp. 97–102, Feb. 2021, doi: 10.1049/mna2.12017.
- [100] J. F. . Moulder and Jill. Chastain, *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy : a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp., 1992.
- [101] Y. Zuo, M. Liu, and X. Guo, "Coordination States and Catalytic Performance of Ti in Titanium Silicalite-1," in *Stability and Applications of Coordination Compounds*, IntechOpen, 2020. doi: 10.5772/intechopen.89864.

- [102] M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, and R. St. C. Smart, "Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 7, pp. 2717–2730, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.10.051.
- [103] T. Chellappa *et al.*, "Synthesis, characterization and catalytic properties of SAPO-11 molecular sieve synthesized in hydrothermal media using di-isopropylamine as template," *Bulletin of the Polish Academy of Sciences Technical Sciences*, vol. 62, no. 3, pp. 481–488, Sep. 2014, doi: 10.2478/bpasts-2014-0051.
- [104] G. Aguilar-Armenta, M. E. Patiño-Iglesias, J. Jiménez-Jiménez, E. Rodríguez-Castellón, and A. Jiménez-López, "Application of Porous Phosphate Heterostructure Materials for Gas Separation," *Langmuir*, vol. 22, no. 3, pp. 1260–1267, Jan. 2006, doi: 10.1021/la052390e.
- [105] G. Aguilar-Armenta, M. E. Patiño-Iglesias, J. Jiménez-Jiménez, E. Rodríguez-Castellón, and A. Jiménez-López, "Application of Porous Phosphate Heterostructure Materials for Gas Separation," *Langmuir*, vol. 22, no. 3, pp. 1260–1267, Jan. 2006, doi: 10.1021/la052390e.
- [106] E. THORSTEINSON, "The oxidative dehydrogenation of ethane over catalysts containing mixed oxides of molybdenum and vanadium," *J. Catal.*, vol. 52, no. 1, pp. 116–132, Mar. 1978, doi: 10.1016/0021-9517(78)90128-8.
- [107] J.-G. Choi and L. T. Thompson, "XPS study of as-prepared and reduced molybdenum oxides," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 93, no. 2, pp. 143–149, Feb. 1996, doi: 10.1016/0169-4332(95)00317-7.
- [108] A. R. Mayer, O. Zouina, M. Dienwiebel, C. Moreau, and P. P. Stoyanov, "Recreating cobalt – based glaze layers through thermal spraying for extreme environments," *Wear*, vol. 570, p. 205972, Jun. 2025, doi: 10.1016/j.wear.2025.205972.
- [109] M. Michalska *et al.*, "Solution combustion synthesis of a nanometer-scale Co_3O_4 anode material for Li-ion batteries," *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 12, pp. 424–431, May 2021, doi: 10.3762/bjnano.12.34.
- [110] M. Dieterle and G. Mestl, "Raman spectroscopy of molybdenum oxides," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 4, no. 5, pp. 822–826, Feb. 2002, doi: 10.1039/b107046k.
- [111] W. Kiefer, M. A. Bañares, and I. E. Wachs, "Molecular structures of supported metal oxide catalysts under different environments.," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 33, no. 3, pp. 133–133, Mar. 2002, doi: 10.1002/jrs.857.
- [112] A. PIÉPLU, O. SAUR, J.-C. LAVALLEY, O. LEGENDRE, and C. NÉDEZ, "Raman spectroscopy of monolayer-type catalysts: supported molybdenum oxides. Claus Catalysis and H_2S Selective Oxidation," *Catalysis Reviews*, vol. 40, no. 4, pp. 409–450, Nov. 1998, doi: 10.1080/01614949808007113.

- [113] W. Kiefer, "Molecular structures of supported metal oxide catalysts under different environments. Journal of Raman Spectroscopy," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 33, no. 3, pp. 133–133, Mar. 2002, doi: 10.1002/jrs.857.
- [114] N. Illyaskutty *et al.*, "Alteration of architecture of MoO₃ nanostructures on arbitrary substrates: growth kinetics, spectroscopic and gas sensing properties," *Nanoscale*, vol. 6, no. 22, pp. 13882–13894, 2014, doi: 10.1039/C4NR04529G.
- [115] P. K. Mubari, T. Beguerie, M. Monthieux, E. Weiss-Hortala, A. Nzihou, and P. Puech, "The X-ray, Raman and TEM Signatures of Cellulose-Derived Carbons Explained," *C (Base)*., vol. 8, no. 1, p. 4, Jan. 2022, doi: 10.3390/c8010004.
- [116] R. A. Khalil, S. Jayakumari, H. Dalaker, L. Wang, P. Tetlie, and Ø. Skreiberg, "Catalytic Methane Decomposition for the Simultaneous Production of Hydrogen and Low-Reactivity Biocarbon for the Metallurgic Industry," *Energies (Base)*., vol. 18, no. 3, p. 558, Jan. 2025, doi: 10.3390/en18030558.
- [117] G. Busca, "The Surface Acidity of Solid Oxides and its Characterization by IR Spectroscopy," *Catal. Today*, vol. 49(1–3), pp. 281–299., 1999.
- [118] N. Precisvalle *et al.*, "Temperature-Induced Structural Changes in Acidic L-Zeolite: An *In Situ* Synchrotron Time-Resolved Powder Diffraction Study," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 127, no. 27, pp. 13276–13285, Jul. 2023, doi: 10.1021/acs.jpcc.3c02326.
- [119] M. Guisnet and P. Magnoux, "Organic chemistry of coke formation," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 212, no. 1–2, pp. 83–96, Apr. 2001, doi: 10.1016/S0926-860X(00)00845-0.
- [120] M. Argyle and C. Bartholomew, "Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review," *Catalysts*, vol. 5, no. 1, pp. 145–269, Feb. 2015, doi: 10.3390/catal5010145.
- [121] Q. Zhang *et al.*, "Efficient aerobic oxidative desulfurization over Co–Mo–O bimetallic oxide catalysts," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 9, no. 11, pp. 2915–2922, 2019, doi: 10.1039/C9CY00459A.
- [122] J. K. Han, L. T. Jia, B. Hou, D. B. Li, Y. Liu, and Y. C. Liu, "Catalytic properties of CoAl₂O₄/Al₂O₃ supported cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis," *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, vol. 43, no. 7, pp. 846–851, Jul. 2015, doi: 10.1016/S1872-5813(15)30025-6.
- [123] M. Guisnet and P. Magnoux, "Organic chemistry of coke formation," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 212, no. 1–2, pp. 83–96, Apr. 2001, doi: 10.1016/S0926-860X(00)00845-0.
- [124] D. Li, Z. Wei, and K. Takanabe, "Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene over Potassium Tungstate Catalysts," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 63, no. 13, pp. 5646–5654, Apr. 2024, doi: 10.1021/acs.iecr.3c04549.

- [125] J. Zhou *et al.*, "Potassium-promoted Pt–In bimetallic clusters encapsulated in silicalite-1 zeolite for efficient propane dehydrogenation," *Chemical Engineering Journal*, vol. 455, p. 139794, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.cej.2022.139794.
- [126] C. H. Bartholomew, "Mechanisms of catalyst deactivation," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 212, no. 1–2, pp. 17–60, Apr. 2001, doi: 10.1016/S0926-860X(00)00843-7.
- [127] S. N. KOC, K. DAYIOGLU, and H. OZDEMIR, "Oxidative dehydrogenation of propane with K-MoO₃/MgAl₂O₄ catalysts," *Journal of Chemical Sciences*, vol. 128, no. 1, pp. 67–71, Jan. 2016, doi: 10.1007/s12039-015-0998-4.
- [128] S. V. Sancheti, G. D. Yadav, and P. K. Ghosh, "Synthesis and Application of Novel NiMoK/TS-1 for Selective Conversion of Fatty Acid Methyl Esters/Triglycerides to Olefins," *ACS Omega*, vol. 5, no. 10, pp. 5061–5071, Mar. 2020, doi: 10.1021/acsomega.9b03993.
- [129] H. Liu, W. Liu, Y. Wang, and H. Yuan, "Potassium-Modified Hierarchical MFI Zeolite Nanosheets for Producing Light Olefins and Aromatics by Catalytically Cracking Oleic Acid," *Energy & Fuels*, vol. 39, no. 9, pp. 4315–4330, Mar. 2025, doi: 10.1021/acs.energyfuels.4c05762.
- [130] C. H. Bartholomew, "Mechanisms of catalyst deactivation," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 212, no. 1–2, pp. 17–60, Apr. 2001, doi: 10.1016/S0926-860X(00)00843-7.
- [131] S. De *et al.*, "Stable Cr-MFI Catalysts for the Nonoxidative Dehydrogenation of Ethane: Catalytic Performance and Nature of the Active Sites," *ACS Catal.*, vol. 11, no. 7, pp. 3988–3995, Apr. 2021, doi: 10.1021/acscatal.0c05170.
- [132] M. Salamanca-Guzmán, Y. E. Licea-Fonseca, A. Echavarría-Isaza, A. Faro, and L. A. Palacio-Santos, "Oxidative dehydrogenation of propane with cobalt, tungsten and molybdenum based materials," *Revista Facultad de Ingenieria*, vol. 2017, no. 84, pp. 97–104, 2017, doi: 10.17533/udea.redin.n84a11.
- [133] M. R. Agliullin *et al.*, "Tailoring Silicoaluminophosphate SAPO-11 Nanocrystal Morphology: Silicon Content as a Switch for Two-Dimensional Growth and Enhanced Catalytic Performance in Isodewaxing of Gas-to-Liquid Waxes," *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 9, no. 6, pp. 2771–2788, Feb. 2026, doi: 10.1021/acsanm.5c04997.
- [134] N. Tang *et al.*, "Morphology tuning of porous CoO nanowall towards enhanced electrochemical performance as supercapacitors electrodes," *Catal. Today*, vol. 330, pp. 240–245, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2018.03.024.
- [135] E.-P. Ng, H. Awala, S. Komaty, and S. Mintova, "Microwave-green synthesis of AlPO_n and SAPO_n (n = 5 and 18) nanosized crystals and their assembly in layers," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 280, pp. 256–263, May 2019, doi: 10.1016/j.micromeso.2019.02.016.

- [136] H. Cheng *et al.*, "Application of Unconventional External-Field Treatments in Air Pollutants Removal over Zeolite-Based Adsorbents/Catalysts," *Catalysts*, vol. 13, no. 12, p. 1461, Nov. 2023, doi: 10.3390/catal13121461.
- [137] J. C. Warner, A. S. Cannon, and K. M. Dye, "Green chemistry," *Environ. Impact Assess. Rev.*, vol. 24, no. 7–8, pp. 775–799, Oct. 2004, doi: 10.1016/j.eiar.2004.06.006.
- [138] E. Ponnusamy and J. Whitford, "DOZNTM – A Quantitative Green Chemistry Evaluator," *Journal of Medical - Clinical Research & Reviews*, vol. 1, no. 3, pp. 1–6, Dec. 2017, doi: 10.33425/2639-944X.1019.
- [139] P. Sharma, C. Vetter, E. Ponnusamy, and E. Colacino, "Assessing the Greenness of Mechanochemical Processes with the DOZN 2.0 Tool," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 10, no. 16, pp. 5110–5116, Apr. 2022, doi: 10.1021/acssuschemeng.1c07981.
- [140] C. Brambila *et al.*, "A Comparison of Environmental Impact of Various Silicas Using a Green Chemistry Evaluator," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 10, no. 16, pp. 5288–5298, Apr. 2022, doi: 10.1021/acssuschemeng.2c00519.

ANEXOS

Anexo 1. Condiciones y especificaciones del cromatógrafo de gases, Agilent 7890^a

. En cuanto a las condiciones cromatógrafo, encontramos:

- Gas portador: Helio grado UHP (99.999%) de INFRA a un flujo constante de 1.0 mL/min y flujo de entrada de 80 mL/min,
- Programa de temperatura del horno: La temperatura inicial se mantuvo a 50 °C durante 5 minutos para eluir los gases permanentes. Posteriormente, se aplicó una rampa de calentamiento de 25 °C/min hasta alcanzar 150 °C, manteniendo esta temperatura final durante 10 minutos para asegurar la elución de posibles subproductos pesados o coque precursores.
- Inyector: Operado en modo Split-splitless (relación 30:1) a 250 °C y 2 psi, con un flujo total de 186.09 mL/min
- Temperatura de la línea de transferencia: 250 °C.
- Fuente de iones (MS): 230 °C.
- Cuadrupolo: 150 °C.
- Modo de adquisición: Scan completo en el rango de masa (m/z) de 10 a 100 uma, permitiendo la identificación de los productos mediante sus patrones de fragmentación característicos.

Anexo 2. Curva de calibración para el sistema de reacción ODH-CO₂

Para la determinación cuantitativa de los reactivos y productos gaseosos generados durante la reacción de deshidrogenación oxidativa de etano con CO₂ (ODH-CO₂), se elaboraron curvas de calibración individuales para etano (C₂H₆) y etileno (C₂H₄). Estas curvas se construyeron a partir de inyecciones de volúmenes conocidos de estándares gaseosos en un cromatógrafo de gases Agilent 7890A acoplado a detector de espectrometría de masas (GC-MS), registrando el área de los picos correspondientes a cada compuesto.

La relación obtenida entre el área del pico cromatográfico (respuesta del detector) y el volumen o concentración inyectada permitió establecer ecuaciones lineales de

calibración del tipo ($y = a + bx$) donde y corresponde al área del pico y x al volumen o concentración conocida. Estas ecuaciones se emplearon posteriormente para convertir las áreas medidas en las muestras de reacción en concentraciones reales de etano y etileno, posibilitando el cálculo de los parámetros catalíticos.

En particular, la curva de calibración del etano se utilizó para determinar la cantidad de reactivo remanente a la salida del reactor, lo que permitió calcular la conversión del etano según la relación:

$$X_{C_2H_6} = \frac{n_{C_2H_6, inicial} - n_{C_2H_6, salida}}{n_{C_2H_6, inicio}} \times 100$$

Por su parte, la curva de calibración del etileno permitió cuantificar la cantidad de producto formado, utilizada en el cálculo de la selectividad hacia etileno mediante:

$$S_{C_2H_4} = \frac{n_{C_2H_4}}{n_{C_2H_6, inicial} - n_{C_2H_6, salida}} \times 100$$

De esta manera, las curvas de calibración constituyen una herramienta esencial para traducir las señales instrumentales del GC–MS en información cuantitativa, garantizando la precisión y trazabilidad en la determinación de la actividad y selectividad catalítica.

Asimismo, el análisis de linealidad ($R^2 \approx 0.99$ para etano y $R^2 \approx 0.85$ para etileno) permitió validar el rango de trabajo del detector y evidenciar la necesidad de favorecer la calibración del etileno para reducir la dispersión y mejorar la exactitud del método.

Anexo 3 Energías de enlace (eV) de los niveles de los núcleos para los catalizadores sintetizados

<i>Muestra</i>	<i>Fase</i>	<i>Metálica</i>	<i>Ti 2p_{3/2} (o Al/P</i>	<i>Si 2p</i>	<i>O 1s</i>	<i>K 2p_{3/2}</i>
			<i>Activa(Co 2p_{3/2}</i>	<i>en SAPO)</i>		
			<i>o Mo 3d_{5/2})</i>			
Co/SAPO11	781.3 (Co ³⁺) / 782.7 (Co ²⁺)	75.3 (Al) / (P)	134.7	102.9	532.4	N/A

<i>Mo/SAPO11</i>	232.8 (Mo ⁶⁺) / 75.5 (Al) / 134.8 (P)	102.6	532.7	N/A
<i>Co/TS1</i>	780.1 (Co ³⁺) / 458.9 (extra-red)	103.9	533.2	N/A
<i>Mo/TS1</i>	232.9 (Mo ⁶⁺) / 459.3 (red)	104.2	533.5	N/A
<i>CoK/TS1</i>	779.8 (Co ³⁺) / 458.7 (extra-red) / 459.5 (red)	103.7	533	293.3
<i>MoK/TS1</i>	232.6 (Mo ⁶⁺) / 459.4 (red)	103.7	532.9	292.9

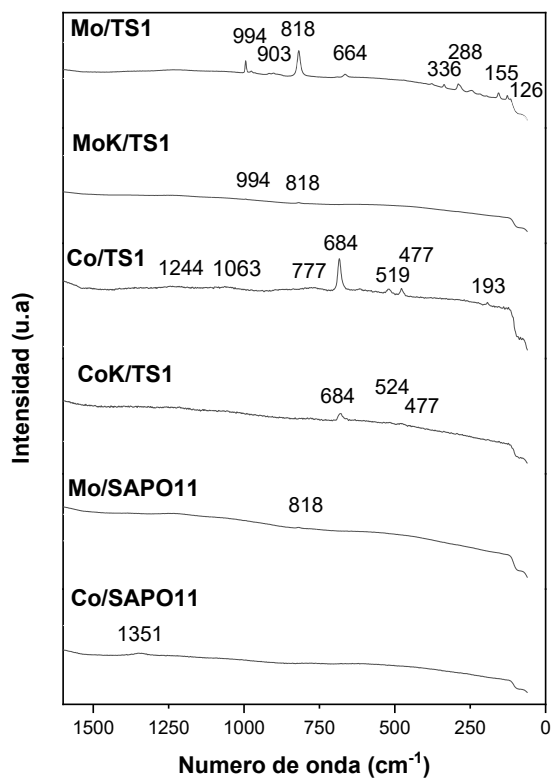
Anexo 4 Composición química superficial (% atómico) a partir del análisis XPS

<i>Muestra</i>	<i>Co o Mo</i>	<i>Ti (o Al / P)</i>	<i>Si</i>	<i>O</i>	<i>K</i>	<i>Relación Metal/Si</i>
<i>Co/SAPO11</i>	3.08	10.65 (Al) / 13.38 (P)	0.86	58.32	N/A	3.58
<i>Mo/SAPO11</i>	4.27	6.66 (Al) / 10.45 (P)	0.87	62.51	N/A	4.91
<i>Co/TS1</i>	1.61	1.4	24.71	60.48	1.13*	0.06
<i>Mo/TS1</i>	2.32	0.78	20.42	53.88	N/A	0.11
<i>CoK/TS1</i>	2.18	0.23	27.2	64.97	0.71	0.08
<i>MoK/TS1</i>	2.44	N/R	22.88	65.81	N/R	0.11

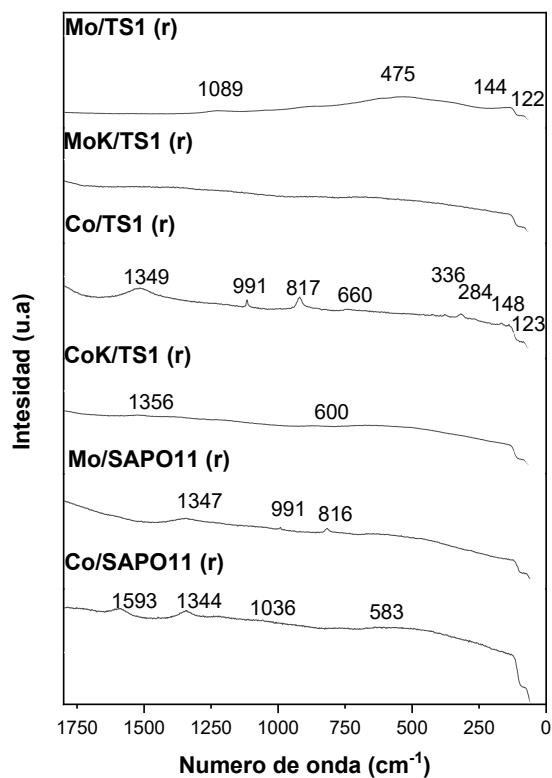
Anexo 5 Identificación Raman

Espectros Raman de los catalizadores Mo/TS1, Mo-K/TS1, Co/TS1,Co-K/TS1, Mo/SAPO11 y Co/SAPO11 (a) en comparación con correspondiente a los mismos catalizadores luego de ser usados en reacción de ODH-CO₂ (b).

A



B



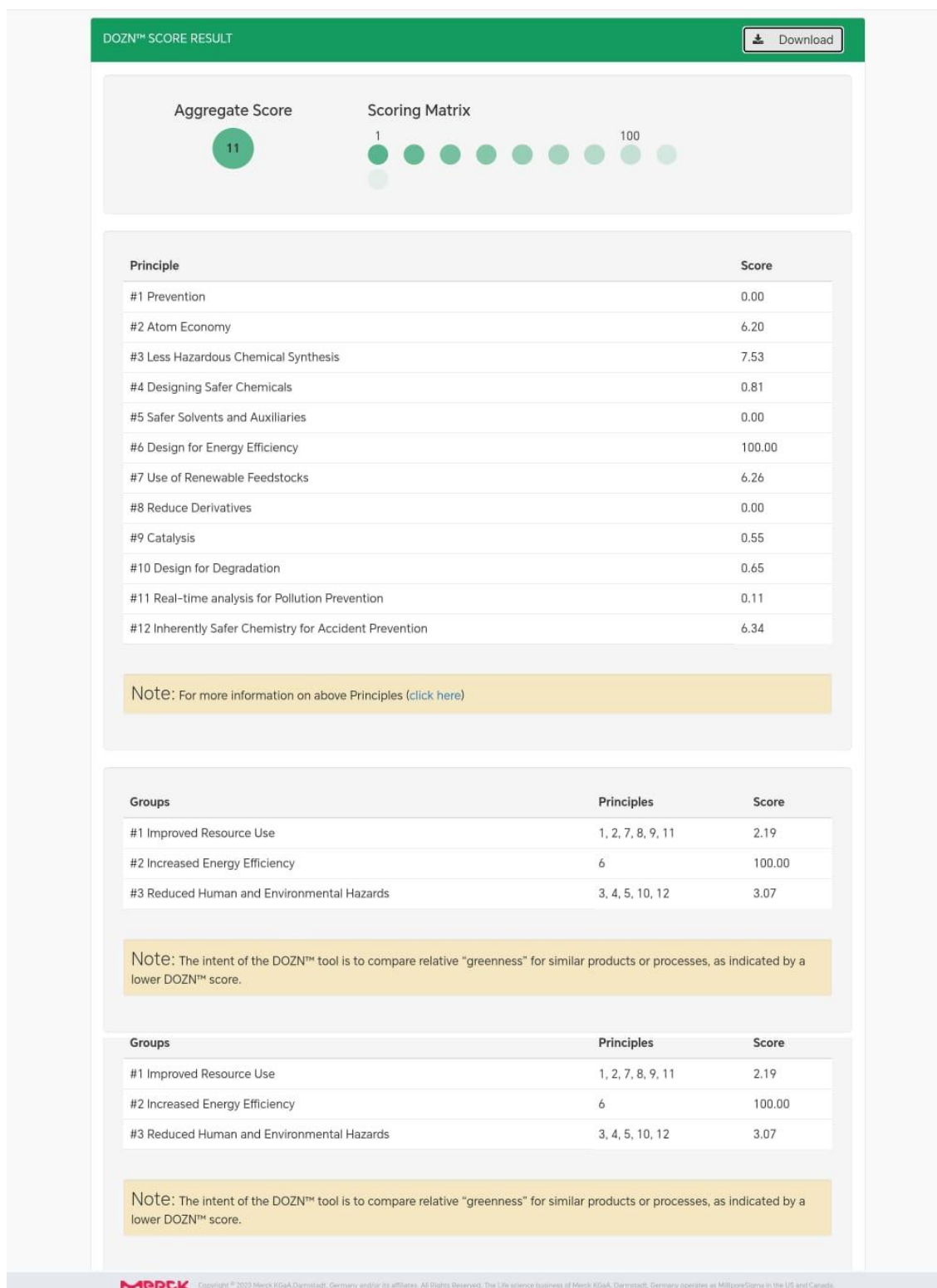
Anexo 6. Perfiles de acidez y basicidad de catalizadores de Mo y Co soportados en TS1 y SAPO11.

Catalizador	Cantidad (μmol/g)				Acidez T. (μmol/g)	Relación superficial (e)
	Débil	Media	Fuerte			
Mo/TS1	85,81900	27,63729	10.01759	-		
MoK/TS1	271.1599	29.15912	358.3251	152.5545		
	8		1	2		
Co/TS1	128.5829	32.95819	115.2932	190.2584		
	5		9	1		
CoK/TS1	132.9213	45.08933	172.9948	412.0186		
	2		2	0		

<i>Mo/SAPO1</i>	503.5937	65.09894	97.57833	11.24593
<i>1</i>	8			
<i>Co/SAPO1</i>	451.9539	168.6079	78.88970	41.97803
<i>1</i>	1	3		

<i>Catalizador</i>	<i>Cantidad (μmol/g)</i>			
	Débil	Media	Fuerte	
<i>Mo/TS1</i>	3.1026e-13	2.002e-13	1.0416e-12	1.6301e-12
<i>MoK/TS1</i>	23.23731	11.70672	396.01347	195.83840
<i>Co/TS1</i>	28.81711	18.99675	178.78954	223.41803
<i>CoK/TS1</i>	36.37988	33.92896	198.27607	393.44029
<i>Mo/SAPO11</i>	29.68018	14.96321	132.27561	21.12944
<i>Co/SAPO11</i>	14.35379	30.23113	81.86526	66.47387

Anexo 7. Simulación en software de puntuaciones DOZN™ 2.0 para la síntesis de soporte catalítico TS1.



Anexo 8. Simulación en software de puntuaciones DOZN™ 2.0 para la síntesis de soporte catalítico SAPO11.

