



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**Deshidrogenación y epoxidación
catalítica de propileno sobre
catalizadores de Pt-Sn y Au-Ti
soportados en silicatos mesoporosos.**

Tesis que presenta:

M. en C. Alfonso Talavera López

Para obtener el grado de:

Doctor en Ciencias (Ingeniería Química)

Asesor: Dr. Sergio Antonio Gómez Torres

México, D.F. Enero del 2020

Agradecimientos:

Al CONACyT por el apoyo económico brindado para la realización de este trabajo, por medio de la beca otorgada.

A la UAM-I por permitirme seguir creciendo profesionalmente y ampliar mis conocimientos.

A mi asesor el Dr. Sergio Gómez Torres por su amistad, tolerancia que me ha brindado y por los conocimientos compartidos. Además de toda la aportación para la realización de este trabajo.

Al Dr. Gustavo Fuentes Zurita por su orientación y participación en el desarrollo de éste trabajo.

Al Dr. Benito Serrano Rosales antes que nada por su amistad incondicional y la gran participación que brindo en la elaboración y mejora de la tesis.

Al Dr. José Antonio de los Reyes Heredia por su apoyo incondicional como revisor y autoridad universitaria en la elaboración de la tesis.

A mis revisores Dra. Nancy Martin, Dr. Enelio Torres y Dr. Carlos Omar Castillo por el tiempo empleado en la revisión de la tesis, y los comentarios propuestos, ya que ellos sirvieron para realizar un mejor trabajo.

A mis padres José Luis y Rosa María que me han apoyado incondicionalmente a lo largo de mi vida ya que fueron parte esencial en la realización de ésta meta.

A mis hermanos por su apoyo moral y económico brindado en el transcurso de éste proyecto.

A mis tías por su apoyo incondicional, ya que a lo largo de los años nunca han dudado de mí.

A mis amigos y compañeros de la UAM-I por todo su apoyo, amistad y tolerancia brindada en todo éste tiempo.

A la Línea Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) en Campinas Brasil, por apoyarnos para realizar los experimentos de absorción de rayos X cercana al borde de absorción (XANES) *in situ* en sus instalaciones.

Resumen

La obtención de propileno es de gran interés en la industria química. Esto es debido a su extenso uso como materia prima para diversos procesos, tales como la síntesis de óxido de propileno, el cual es intermediario para la elaboración de plásticos, fibras sintéticas, poliuretanos, solventes, pinturas, etc. Actualmente, la mayor parte del propileno producido es como subproducto de la refinación del petróleo, sin embargo, debido a su creciente demanda mundial se requieren alternativas de síntesis como la deshidrogenación catalítica de propano.

Por otro lado, el óxido de propileno es un compuesto de gran interés en el mercado de los polímeros, pero su producción requiere el uso de reactivos tóxicos, corrosivos y explosivos. Por ello se han hecho esfuerzos para obtener alternativas limpias de producción en una sola etapa como la epoxidación de propileno en fase gas.

En este proyecto se estudiaron las reacciones de deshidrogenación de propano a propileno y la epoxidación de propileno a óxido de propileno usando catalizadores con Pt-Sn y Au/Ti respectivamente, soportadas en sílices mesoporosos tipo KIT-6 y SBA-16 con diferente grado de conectividad.

Se exploraron dos rutas diferentes para la incorporación de Ti en los soportes: (i) impregnación durante la síntesis de KIT-6 y SBA-16 (AS) y (ii) post-síntesis de KIT-6 y SBA-16 (PR); ambos soportes y métodos con relaciones molares Ti/Si de 1, 1, 3, 6, 9, 13 y 16%. Los materiales se caracterizaron con espectroscopia de absorción atómica, adsorción-desorción de nitrógeno, difracción de rayos X, análisis termogravimétrico, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X y microscopia electrónica de alta resolución.

Se realizó la deshidrogenación de propano sobre los catalizadores de Pt-Sn soportados en sílices mesoporosas con alto grado de conectividad, KIT-6 y con un menor grado de conectividad, SBA-16. Además, se evaluaron los catalizadores de Au-Ti obtenidos por el método de deposición-precipitación (DP) mediante tres metodologías: epoxidación de propileno en un reactor tubular, espectroscopias *in situ* de reflectancia difusa UV-vis y absorción de rayos X cercana al borde de absorción.

Los resultados relevantes indican que el catalizador con 0.5 % en peso de Pt y 1% de Sn soportados en KIT-6 presentó la mayor conversión y selectividad en la deshidrogenación de propano debido a la formación eficiente de la aleación PtSn. La adición de Sn a los catalizadores permite la reducción significativa de la formación de depósitos de coque. Los resultados de caracterización de catalizadores ante de reacción, muestran que un incremento en la carga de estaño superior a 1% en peso, resulta en la aglomeración de partículas de Pt reduciendo el número de sitios activos. Así mismo, a mayor concentración de H₂ en la alimentación incrementa la estabilidad del catalizador, pero a su vez, disminuye la selectividad hacia propileno. Posterior a las pruebas de reacción, los catalizadores fueron sometidos a caracterización fisicoquímica. Mediante difracción de rayos X de alto ángulo, se encontró evidencia de la formación de una aleación de PtSn, la cual corresponde al sitio activo para esta reacción.

La reactividad y selectividad al óxido de propileno están estrechamente relacionadas con la reducción de especies Auⁿ⁺ y también con los cambios en la proporción de titanio tetraédrico/octaédrico en el catalizador. La mayoría de las especies de Au³⁺ inicialmente presentes en los catalizadores se reducen a Au⁰. Los resultados de los experimentos *in situ* sugieren claramente que la pérdida de actividad se relaciona con la rápida reducción de especies de Au y con los cambios en la coordinación del titanio.

INDICE

	Páginas
Resumen	1
Lista de Figuras	7
Lista de Tablas.....	12
Nomenclatura.....	13
Abreviaturas	14
Capítulo 1: INTRODUCCIÓN GENERAL	17
1.1.- Oxidación selectiva de alquenos.....	18
1.2.- Deshidrogenación de propano a propileno	18
1.3.- Epoxidación de propileno a óxido de propileno	19
Capítulo 2: REVISIÓN BIBLIOGRAFICA	21
2.1.- Deshidrogenación de propano a propileno	21
2.1.1.- <i>Obtención industrial de propileno</i>	21
2.1.1.1.- <i>Proceso catofin</i>	21
2.1.1.2.- <i>Proceso oleflex</i>	22
2.1.2.- <i>Catalizadores en la deshidrogenación de propano</i>	23
2.1.2.1.- <i>Catalizadores de platino</i>	23
2.1.2.2.- <i>Catalizadores de óxido de cromo</i>	25
2.1.2.3.- <i>Catalizadores de óxido de vanadio</i>	27
2.1.2.4.- <i>Catalizadores de óxido de molibdeno</i>	28
2.1.3.- <i>Conclusiones en la revisión bibliográfica de deshidrogenación de propano</i>	29
2.2.- Epoxidación de propileno a óxido de propileno	31

2.2.1.- Obtención industrial del óxido de propileno	31
2.2.1.1.- Proceso Clorhidrina	31
2.2.1.2.- Proceso hidroperóxido	32
2.2.2.- Catalizadores en la oxidación selectiva de propileno	33
2.2.2.1.- Catalizadores de óxido nitroso.....	33
2.2.2.2.- Catalizadores de sales fundidas	34
2.2.2.3.- Catalizadores de plata.....	35
2.2.2.4.- Catalizadores de oro	35
2.2.3.- Conclusiones en la revisión bibliográfica de epoxidación de propileno.	38
Capítulo 3: OBJETIVOS	39
3.1.- Hipótesis	39
3.2.- Objetivo General.....	39
3.3.- Objetivos Particulares	39
Capítulo 4: MÉTODOS EXPERIMENTALES	41
4.1.- Síntesis de soportes	41
4.1.1.- Material tipo KIT-6.....	41
4.1.2.- Material tipo SBA-16.	42
4.1.3.- Inserción del titanio dentro de los poros ya formados con un agente quelante (PR).	42
4.1.4.- Inserción del titanio dentro de los poros en formación con un agente quelante (AS).....	43
4.1.5.- Impregnación-Incipiente de platino-estaño (I-I)	44
4.1.6.- Deposición-Precipitación de oro (D-P).....	45

4.2.- Caracterización de catalizadores.....	45
4.2.1- <i>Análisis Químico</i>	46
4.2.2.- <i>Fisisorción de N₂ (FN₂)</i>	50
4.2.3.- <i>Difracción de Rayos X de alto ángulo (DRX-AA)</i>	50
4.2.4.- <i>Difracción de Rayos X de bajo ángulo (DRX-BA)</i>	51
4.2.5.- <i>Análisis Termogravimétrico (ATG)</i>	51
4.2.6.- <i>Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM)</i>	51
4.2.7.- <i>Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)</i>	51
4.3.- Mediciones de actividad catalítica en la hidrogenación de propano	52
4.4.- Mediciones de actividad catalítica en la epoxidación de propileno.....	53
4.4.1- <i>Espectroscopia in situ de Reflectancia Difusa UV-vis (RD UV-vis)</i>	54
4.4.2- <i>Espectroscopia in situ de Absorción de Rayos X Cercana al Borde de Absorción (XANES)</i>	55
4.4.3.- <i>Absorción de rayos X de estructura fina (XAFS)</i>	56
Capítulo 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN (DESHIDROGENACIÓN).....	59
5.1.- Deshidrogenación de propano a propileno	59
5.1.1.- <i>Efecto del contenido Sn en catalizadores Pt-Sn/K-100</i>	59
5.1.2.- <i>Cuantificación de coque depositado por Análisis Termogravimétrico.</i>	64
5.1.3.- <i>Difracción de Rayos X de alto ángulo</i>	65
CAPITULO 6: RESULTADOS Y DISCUSIÓN (EPOXIDACIÓN).....	70
6.1.- Epoxidación de propileno a óxido de propileno	70
6.1.1- <i>Efecto en la variación de la relación molar de Ti/Si en los catalizadores Au-Ti/K-100 (PR)</i>	70

6.1.2.- Efecto en la variación de la relación molar de Ti/Si en los catalizadores Au-Ti/S-100 (PR)	71
6.1.3.- Efecto de la temperatura de reacción para el catalizador Au-Ti/K-100 (PR).....	72
6.1.4.- Efecto de la variación en la temperatura de hidrotratamiento (T_H) para el catalizador Au-Ti/K-YYY (PR)	75
6.1.4.1 Análisis del tamaño de poro	77
6.1.5- Efecto de la variación del método de síntesis	78
6.1.5.1.- Espectroscopia in situ de reflectancia difusa UV-vis.....	82
6.1.5.2.- Espectroscopia in situ de absorción de rayos X cercana al borde de absorción.....	86
6.1.5.3.- Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X	89
6.1.5.4.- Fisisorción de Nitrógeno.....	92
6.1.5.5.- Difracción de rayos X de bajo ángulo.....	94
6.1.5.6.- Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución	96
6.1.6.- Efecto en la variación de la relación molar de Ti/Si en los catalizadores Au-Ti/K-100 (AS)	98
6.1.7.- Efecto en la variación de la relación molar de Ti/Si en los catalizadores Au-Ti/S-100 (AS).....	99
Capítulo 7: CONCLUSIONES	100
7.1.- Conclusiones en la deshidrogenación de propano	100
7.2.- Conclusiones en la epoxidación de propileno.....	100
7.3.- Conclusiones generales.....	101
Apéndice A: Termodinámica de la reacción	115
Curriculum Vitae	118

Lista de Figuras

	Páginas
Figura 1 Esquema de una unidad de deshidrogenación Catofin, ocho reactores alternados entre deshidrogenación (DH), purga y regeneración (Regen). Las olefinas producidas son separadas de los subproductos que posteriormente son mezclados con oxígeno y quemados para calentar los reactores durante el paso de regeneración ³⁰	22
Figura 2 Esquema de una unidad del proceso Oleflex. Versión simplificada de la unidad de separación de gases utilizada para separar los reactivos, subproductos e hidrógeno ²⁹	23
Figura 3 Estructura de las sílices mesoporosas A) SBA-15, B) SBA-16 y C) KIT-6.	30
Figura 4 Representación esquemática del proceso de clorhidrina para la producción de óxido de propileno ¹²	32
Figura 5 Representación esquemática del proceso del monómero de óxido de propileno-estireno (PO-SM) para la producción de óxido de propileno ¹²	33
Figura 6 Representación esquemática de reacción y desactivación ⁸⁴	36
Figura 7 Inserción de titanio en la silica mesoporosa.	43
Figura 8 Deposición-Precipitación de oro.	45
Figura 9 Sistema de reacción de hidrogenación de propano.	53
Figura 10 Sistema de reacción de epoxidación de propileno.	54
Figura 11 Celda Harrick Praying Mantis para UV-vis <i>in situ</i>	55
Figura 12 Celda capilar para XANES <i>in situ</i>	56
Figura 13 Equipo de EXAFS.	57
Figura 14 Producción de propileno en función del tiempo de reacción, usando el catalizador Pt/K-100 con carga fija de platino de 0.5% y Pt-Sn/K-100 con cargas de estaño de ■ 0, ● 0.5, ▲ 1.0, ▼ 1.5 y ◀ 2.0%.	59

Figura 15 Conversión de propano en función del tiempo de reacción usando el catalizador Pt/K-100 con carga fija de platino de 0.5% y Pt-Sn/K-100 con cargas de estaño de ■ 0, ● 0.5, ▲ 1.0, ▼ 1.5 y ◀ 2.0%.....	61
Figura 16 Selectividad hacia propileno en función del tiempo de reacción, usando el catalizador Pt/K-100 con carga fija de platino de 0.5% y Pt-Sn/K-100 con cargas de estaño de ■ 0, ● 0.5, ▲ 1.0, ▼ 1.5 y ◀ 2.0%.....	62
Figura 17 TOF en función del tiempo de reacción usando el catalizador Pt/K-100 con carga fija de platino de 0.5% y Pt-Sn/K-100 con cargas de estaño de ■ 0, ● 0.5, ▲ 1.0, ▼ 1.5 y ◀ 2.0%.	64
Figura 18 Difracción de Rayos X usando el catalizador Pt/K-100 con carga fija de platino de 0.5 % y Pt-Sn/K-100 con cargas de estaño de —(a) 0, —(b) 0.5, —(c) 1.0, —(d) 1.5 y —(e) 2.0 % antes de reacción.	66
Figura 19 Difracción de Rayos X usando el catalizador Pt/K-100 con carga fija de platino de 0.5 % y cargas de estaño de —(a) 0, —(b) 0.5, —(c) 1.0, —(d) 1.5 y —(e) 2.0 % después de reacción.	67
Figura 20 EDS 0.5Pt-1.0Sn/K-100.....	69
Figura 21 Velocidad de formación de OP por kg·cat para los catalizadores Au-Ti/K-100 con relaciones molares de Ti/Si: * 1 + 3% ● 6% ◆ 9% ■ 13% ▲ 16%. Método de síntesis (PR) y T _R =150 °C.....	70
Figura 22 Velocidad de formación de OP por kg·cat para los catalizadores Au-Ti/S-100 con relaciones molares de Ti/Si: * 1 + 3% ● 6% ◆ 9% ■ 13% ▲ 16%. Método de síntesis (PR) y T _R =150 °C.....	72
Figura 23 Producción de óxido de propileno con variación de temperatura de reacción ● Au-Ti/K-100 (PR) T _R =100 °C ■ Au-Ti/K-100 (PR) T _R =150°C ▲ Au-Ti/K-100 (PR) T _R =200°C. Relación molar de Ti/Si=13%.....	73
Figura 24 Conversión de C ₃ H ₆ contra tiempo de reacción: Efecto de la variación de temperatura de reacción ● Au-Ti/K-100 (PR) T _R =100 °C ■ Au-Ti/K-100	

(PR) $T_R=150^\circ\text{C}$ ▲ Au-Ti/K-100 (PR) $T_R=200^\circ\text{C}$. Relación molar de Ti/Si=13% y $T_H=100^\circ\text{C}$	74
Figura 25 Selectividad a óxido de propileno contra tiempo de reacción: Efecto de la variación de temperatura de reacción ● Au-Ti/K-100 (PR) $T_R=100^\circ\text{C}$ ■ Au-Ti/K-100 (PR) $T_R=150^\circ\text{C}$ ▲ Au-Ti/K-100 (PR) $T_R=200^\circ\text{C}$. Relación molar de Ti/Si=13%.....	75
Figura 26 Producción de óxido de propileno contra el tiempo de reacción: Efecto de la variación de la temperatura de hidrotatamiento en la silica KIT-6 ● Au-Ti/K-080 (PR) $T_H 80^\circ\text{C}$ ■ Au-Ti/K-100 (PR) $T_H 100^\circ\text{C}$ ▲ Au-Ti/K-120 (PR) $T_H 120^\circ\text{C}$. Relación molar Ti/Si=13% y $T_R=150^\circ\text{C}$	76
Figura 27 Conversión de C_3H_6 contra el tiempo de reacción: Efecto de la variación de la temperatura de hidrotatamiento en la silica KIT-6 ● Au-Ti/K-80 (PR) ■ Au-Ti/K-100 (PR) ▲ Au-Ti/K-120 (PR). Relación molar Ti/Si=13% y $T_R=150^\circ\text{C}$	77
Figura 28 Selectividad a óxido de propileno contra el tiempo de reacción: Efecto de la variación de la temperatura de hidrotatamiento en la silica KIT-6 ● Au-Ti/K-80 (PR) ■ Au-Ti/K-100 (PR) ▲ Au-Ti/K-120 (PR). Relación molar Ti/Si=13% y $T_R=150^\circ\text{C}$	78
Figura 29 Velocidad de formación de OP por kg-cat para los diferentes catalizadores: ♦ Au-Ti/K-100 (PR) ■ Au-Ti/K-100 (AS) ○ Au-Ti/S-100 (PR) △ Au-Ti/S-100 (AS). Relación molar Ti/Si=13% y $T_R=150^\circ\text{C}$	79
Figura 30 Formación de OP por g-Au para los materiales: ♦ Au-Ti/K-100 (PR) ■ Au-Ti/K-100 (AS) ○ Au-Ti/S-100 (PR) △ Au-Ti/S-100 (AS). Relación molar Ti/Si=13% y $T_R=150^\circ\text{C}$	80
Figura 31 Formación de OP por g-Ti para todos los materiales: ♦ Au-Ti/K-100 (PR) ■ Au-Ti/K-100 (AS) ○ Au-Ti/S-100 (PR) △ Au-Ti/S-100 (AS). Relación molar Ti/Si=13% y $T_R=150^\circ\text{C}$	81

Figura 32 Espectros UV-vis del calentamiento en N ₂ del catalizador Au-Ti/K-100 (PR) Ti/Si=13 % y 0.17 % p/p de Au.	82
Figura 33 Espectros UV-vis <i>in situ</i> de Au-Ti/K-100 (PR) con la mezcla C ₃ H ₆ , O ₂ , H ₂ y N ₂ inerte, Ti/Si=13 % y 0.17 % p/p de Au.....	83
Figura 34 Espectros UV-vis <i>in situ</i> de Au-Ti/K-100 (PR) con la mezcla O ₂ , H ₂ y N ₂ inerte. Relación molar Ti/Si=13 % y 0.17 % p/p de Au.	84
Figura 35 Producción de óxido de propileno contra banda prohibida ♦ Au-Ti/K-100 (PR) ■ Au-Ti/K-100 (AS) ○ Au-Ti/S-100 (PR) △ Au-Ti/S-100 (AS). Relación molar de Ti/Si=13% y T _R =150 °C.	85
Figura 36 Espectros Ti-K-XANES <i>in situ</i> de Au-Ti/K-100 (PR) con la mezcla C ₃ H ₆ , O ₂ , H ₂ y He inerte, Ti/Si=13 % y T _R =150 °C.	87
Figura 37 Espectros Au _{LIII} -XANES del calentamiento con Helio para Au-Ti/K-100 (PR), Ti/Si=13 % y T _R =150 °C.	88
Figura 38 Espectros Au _{LIII} -XANES <i>in situ</i> del Au-Ti/K-100 (PR) con la mezcla de reacción C ₃ H ₆ , O ₂ , H ₂ y He inerte, Ti/Si=13 % y T _R =150 °C.....	88
Figura 39 Espectro fotoelectrónico del nivel Au 4f de Au-Ti/K-100 (PR) con Ti/Si=13 %. a) Fresco y b) Después de reacción.	89
Figura 40 Espectro fotoelectrónico del nivel Ti 2p del catalizador Au-Ti/K-100 (PR) con Ti/Si=13 %.	91
Figura 41 Isotermas de Adsorción-desorción de N ₂ ---- KIT-6 --- Ti-KIT-6 (PR) — Au-Ti/K-100 (PR). Relación molar de Ti/Si=13% y T _H =100 °C.	92
Figura 42 Distribución de volumen de poro ---- KIT-6 --- Ti-KIT-6 (PR) — Au-Ti/K-100 (PR). Relación molar de Ti/Si=13% y T _H =100 °C.....	93
Figura 43 Difracción de rayos X de bajo ángulo ---- KIT-6 --- Ti-KIT-6 (PR) — Au-Ti/K-100 (PR). Relación molar de Ti/Si=13% y T _H =100 °C.....	95
Figura 44 Difracción de rayos X de bajo ángulo ---- SBA-16 --- Ti-SBA-16 (PR) — Au-Ti/S-100 (PR). Relación molar de Ti/Si=13% y T _H =100 °C.	96

Figura 45 Microscopias HR-TEM del catalizador Au-Ti/K-100 (PR) fresco. Relación molar de Ti/Si=13% y $T_R=150\text{ }^\circ\text{C}$	97
Figura 46 Microscopias HR-TEM del catalizador Au-Ti/K-100 (PR) Después de reacción. Relación molar de Ti/Si=13% y $T_R=150\text{ }^\circ\text{C}$	97
Figura 47 Velocidad de formación de OP por kg·cat para Au-Ti/K-100 con relaciones molares de Ti/Si: * 1 + 3% ● 6% ◆ 9% ■ 13% ▲ 16%. Método de síntesis (AS) y $T_R=150\text{ }^\circ\text{C}$	98
Figura 48 Velocidad de formación de OP por kg·cat para Au-Ti/S-100 con relaciones molares de Ti/Si: * 1 + 3% ● 6% ◆ 9% ■ 13% ▲ 16 %. Método de síntesis (AS) y $T_R=150\text{ }^\circ\text{C}$	99
Figura 49 Variación en la conversión de equilibrio y efecto de la presión a temperatura constante de $520\text{ }^\circ\text{C}$	116
Figura 50 Variación en la conversión de equilibrio y efecto de la temperatura a presión constante de 1 bar.....	116

Lista de Tablas

	Páginas
Tabla 1 Principales productos petroquímicos ¹	17
Tabla 2 Contenido metalico para catalizadores de Pt-Sn soportados en silica KIT-6.....	47
Tabla 3 Contenido metalico para catalizadores de Pt-Sn soportados en silica SBA-16.	47
Tabla 4 Contenido metalico para catalizadores con Au-Ti/K-100 (PR).....	48
Tabla 5 Contenido metalico para catalizadores con Au-Ti/S-100 (PR).	48
Tabla 6 Contenido metalico para catalizadores con Au-Ti/K-100 (AS).	49
Tabla 7 Contenido metalico para catalizadores con Au-Ti/S-100 (AS).....	49
Tabla 8 Determinación del coque depositado en los catalizadores 0.5Pt-0.0Sn/K-100, 0.5Pt-0.5Sn/K-100, 0.5Pt-1.0Sn/K-100 y 0.5Pt-1.5Sn/K-100 por TGA.	65
Tabla 9 Analisis cuantitativo XPS de Au-Ti/K-100 (PR) con Ti/Si=13 % del nivel Au 4f. a) Fresco y b) Después de reacción.	90
Tabla 10 Contenido atomico superficial por XPS para los catalizadores Au-Ti/K-100 (PR), Au-Ti/K-100 (AS), Au-Ti/S-100 (PR), Au-Ti/S-100 (AS) frescos y despues de reaccion.....	91
Tabla 11 Características texturales de los catalizadores y absorción atómica.....	94

Nomenclatura

C_3H_8	propano
C_3H_6	propileno
C_3H_6O	óxido de propileno
C_3H_4O	acroleína
C_3H_6O	acetona
H_2O	agua
O_2	oxígeno
H_2	hidrógeno
N_2	nitrógeno
CO_2	dióxido de carbono
HCl	ácido clorhídrico
$CaCl_2$	cloruro de calcio
NH_4OH	hidróxido de amonio
TiO_2	dióxido de titanio
SiO_2	dióxido de silicio
CeO_2	óxido de cerio
SnO_2	óxido de estaño
Cr_2O_3	óxido de cromo (III)
V_2O_5	óxido de vanadio (V)
Al_2O_3	óxido de aluminio
ZnO_2	peróxido de zinc
MoO_3	óxido de molibdeno (VI)

N ₂ O	óxido nitroso
KIT-6	óxido de silicio tipo KIT-6
SBA-16	óxido de silicio tipo SBA-16
Ti/KIT-6	titanosilicato (KIT-6)
Ti-SBA-16	titanosilicato (SBA-16)
Au	oro
Pt	platino
Sn	estaño
Si	silicio
NaOH	hidróxido de sodio
H ₂ O ₂	peróxido de hidrogeno
HAuCl ₄	ácido cloro áurico
Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	nitrato tetraamin platino II
SnCl ₂	cloruro de estaño II
LaB ₆	hexaboruro de lantano

Abreviaturas

BuOH	butanol
PEG-PPG-PEG	copolimero P123
TEOS	tetraetil ortosilicato
TPOT	propóxido de titanio IV
ACAC	acetilacetato
MTBE	metil ter-butil éter
nm	nanómetros

NR	no reportada
OP	óxido de propileno
PR	inserción de titanio después de la síntesis de la silica
AS	inserción de titanio dentro de la síntesis de la silica
D-P	deposición-precipitación
I-I	impregnación-incipiente
% p	% peso
T _H	temperatura de hidrotratamiento
T _R	temperatura de reacción
V _E	velocidad espacial
S _{BET}	área superficial
DTP	distribución del tamaño de poro
UOP	universal oil products
DH	deshidrogenación
Regen	regeneración
DQV	deposición química de vapor
PSO	plasmón de superficie de oro
DRX-AA	difracción de rayos X de alto ángulo
DRX-BA	difracción de rayos X de bajo ángulo
EAA	espectroscopía de absorción atómica
EDX	dispersión de energía de rayos X
RD UV-vis	reflectancia difusa UV-vis
FN ₂	fisisorción de N ₂

XANES	absorción de rayos X cercana al borde de absorción
XPS	espectroscopia fotoelectrónica de rayos X
HR-TEM	microscopia electrónica de transmisión de alta resolución
DCT	detector de conductividad térmica
DIF	detector de ionización de flama
EDS	espectrometría de dispersión de energía de rayos X
LNLS	Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón

Capítulo 1: INTRODUCCIÓN GENERAL

La función de la industria petroquímica es transformar el gas natural y algunos derivados del petróleo en materias primas que representan la base de diversas cadenas productivas. En la Tabla 1 se encuentran los principales compuestos químicos producidos por esta actividad económica¹. Los productos petroquímicos en general, son compuestos o polímeros derivados directa o indirectamente del petróleo y utilizados en el mercado químico. Los productos obtenidos son utilizados como intermediarios para la elaboración de plásticos, fibras sintéticas, caucho sintético, detergentes y fertilizantes nitrogenados. Además de industrias importantes como las de pinturas, adhesivos, aerosoles, insecticidas y productos farmacéuticos entre otras, pueden involucrar a uno o más productos petroquímicos dentro de sus etapas de fabricación².

Tabla 1 Principales productos petroquímicos¹.

Petroquímicos básicos	Petroquímicos no básicos
Etano	Etileno
Metano	Benceno
Pentano	Dicloroetano
Propano	Propileno
Butanos	Metanol
Naftas	Óxido de etileno
Materia prima para negro de humo	Óxido de propileno
Hexano	Paraxileno
Heptano y	Amoniaco
Otros	Tolueno
	Xilenos y otros

Las principales cadenas petroquímicas son:

- metano (gas natural)
- etano y propano (olefinas ligeras)
- naftas (aromáticos)

Las materias primas básicas para la producción de estos productos son el gas natural y el petróleo crudo. Sin embargo, otras sustancias como el carbón, la lutita bituminosa y la base de alquitrán se pueden utilizar para fabricar estos químicos aunque de manera más costosa².

La industria petroquímica se basa principalmente en tres tipos de productos intermediarios, que se derivan de las materias primas básicas (Tabla 1). Estas son las olefinas (C₂-C₄), los hidrocarburos aromáticos (C₆-C₈) y el gas de síntesis (mezcla de H₂/CO₂)².

1.1.- Oxidación selectiva de alquenos

Las olefinas de bajo peso molecular como el propileno y el etileno están entre los compuestos más importantes dentro de la industria química³, debido a su extenso uso como materias primas para diversos procesos, como la síntesis de óxido de propileno, polipropileno, polietileno, cumeno, ácido acrílico, entre otros. La demanda de estos productos se ha incrementado, registrando un crecimiento tanto en consumo como en producción en diferentes mercados alrededor del mundo^{4,5}.

1.2.- Deshidrogenación de propano a propileno

A la fecha, la mayor parte del propileno producido a nivel mundial se obtiene como subproducto de procesos de las refinerías del petróleo, sin embargo, con la creciente demanda actual de este producto, se ha estimado que su producción podría no ser suficiente en un futuro cercano, aunado al encarecimiento del petróleo y al desarrollo de nuevas tecnologías mediante las cuales se están obteniendo grandes cantidades de gas natural con una proporción elevada de propano, colocándolo como una materia prima atractiva y barata para la producción de propileno. Es por esto que hay interés en encontrar rutas alternas para la obtención de propileno, como por ejemplo, la deshidrogenación catalítica de propano:



Se han implementado varios métodos comerciales para esta reacción como el método Catofin que utiliza catalizadores de cromo y el método de Oleflex que utiliza catalizadores de platino-estaño⁵.

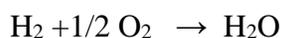
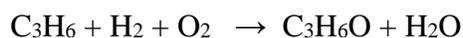
A pesar de la existencia de métodos comerciales, los catalizadores empleados presentan desventajas para su empleo, una de las principales es la desactivación que sufren después de un tiempo de uso. Debido a esto se han realizado diversos estudios para encontrar las causas de la desactivación, atribuida principalmente a la formación de incrustaciones de moléculas polimerizadas a base de carbón conocidas como coque⁶.

Para evitar la desactivación por la formación de coque, se han realizado investigaciones donde se utiliza un tercer metal en el catalizador de Pt-Sn, entre ellos sodio o potasio, y diversos tipos de soportes como alúmina, zeolitas y sílices mesoporosas^{7,8}.

1.3.- Epoxidación de propileno a óxido de propileno

La reacción de epoxidación de propileno a óxido de propileno (OP), también conocido como óxido de propeno, metiloxirano o 1,2-epoxipropano, es un ejemplo de oxidación parcial. Es uno de los compuestos más utilizados como materia prima en la industria química, particularmente en el mercado de los polímeros⁹. Se ha calculado que la producción de óxido de propileno consume más de 10% del todo el propileno producido. Durante 2007, la producción mundial de óxido de propileno fue 7.5 millones de toneladas¹⁰ a partir de este año, el mercado crece anualmente entre 4 y 5%.

El uso principal del OP es la producción de poliálcool poliéter (65%), que se usa para la producción de poliuretano (espumas)¹¹. El segundo y tercer gran uso del OP son la producción de propenglicol (30%) y propeno glicol éter (5%), respectivamente. Los propeno glicoles son usados en la producción de poliésteres, mientras que los propeno glicol éteres son usados principalmente como solventes. Las posibles reacciones son:



El OP se produce en la actualidad por dos procesos en fase líquida: el proceso clorhidrina y el proceso hidroperóxido¹². Desde 2003, la capacidad de producción se ha distribuido de manera uniforme entre estos dos procesos. Sin embargo, debido a los impactos ambientales del proceso clorhidrina, las construcciones de plantas recientes están basadas en la tecnología del proceso hidroperóxido. La desventaja de este es la alta generación de subproductos, que alcanzan un volumen 3 veces mayor que el del OP producido, por lo que la investigación de este proceso se encuentra orientada a la disminución de subproductos.

Los problemas anteriores han mantenido la búsqueda de alternativas como la epoxidación directa en fase gas para la producción de OP. La literatura indica el uso de catalizadores de

plata^{13,14} sales fundidas¹⁵, peróxido de hidrógeno¹⁶, óxido nítrico¹⁷, catálisis homogénea¹⁸ y catalizadores de oro¹⁹. Estos aún no son competitivos, ya que alcanzan bajas conversiones y selectividades, además de existir desactivación catalítica.

La epoxidación directa utilizando peróxido de hidrógeno (H_2O_2) con catalizadores soportados en titanosilicatos (TS-1) es un proceso industrialmente viable con selectividades de 90% y una velocidad de formación de 1 kg_{OP}/(kg·cat·h)²⁰. Sin embargo, un problema trascendente para su comercialización es que el OP y H_2O_2 tienen valores comerciales similares¹². La desventaja económica de usar H_2O_2 puede ser resuelta por la producción *in situ* de intermediarios en la superficie del catalizador, es decir, especies hidroperoxi (*OOH), que actúan como oxidantes precursores a partir de mezclas H_2 - O_2 ^{21,22} y también a partir de mezclas de H_2O - O_2 ^{23,10}. Esto evitaría el uso de reactivos tóxicos (antraquinona), corrosivos ($CaCl_2$) o explosivos (H_2O_2) durante la producción de OP.

Uno de los avances más prometedores en la epoxidación directa en fase gas son los catalizadores de oro, esto debido a su eficiencia en la formación *in situ* de especies hidroperoxi durante la reacción con H_2 y O_2 ²⁴. Sin embargo, aún no se conoce completamente el modo de operación de estos catalizadores, aunque se han propuesto varios mecanismos de reacción. La comparación de los trabajos reportados indica que la presencia de oro y óxido de titanio son necesarias para lograr actividad catalítica. La producción de OP está influenciada por la naturaleza cristalina de los soportes, en particular la presencia de la fase anatasa de TiO_2 , da como resultado la formación del OP, en contraste, la fase rutilo y la amorfa de TiO_2 causan la oxidación completa a CO_2 y H_2O ²⁵. Debido a la importancia de las dos reacciones mencionadas que involucran al propileno, en el siguiente capítulo se presenta el estado del arte para la deshidrogenación de propano a propileno y para la epoxidación catalítica de propileno a óxido de propileno.

Capítulo 2: REVISIÓN BIBLIOGRAFICA

2.1.- Deshidrogenación de propano a propileno

Debido a su gran importancia como materias primas o intermediarios en la industria química, las olefinas como el etileno y propileno han incrementado su demanda gradualmente durante los últimos años²⁶.

Los métodos más comunes para la producción de propileno eran el craqueo catalítico y el craqueo con vapor de petróleo, en los cuales el propileno es un subproducto. Como ejemplo, en 2007 menos de 3% de la producción total de propileno se obtuvo por métodos donde el producto principal era esta olefina. Actualmente, la alta demanda energética de estos procesos, la baja selectividad hacia la producción de olefinas específicas y la disminución de las reservas de petróleo, han impulsado a la industria petroquímica a buscar rutas alternas para la obtención de propileno²⁷.

En años recientes, las nuevas tecnologías han permitido mayor extracción de gas natural, lo que ha disminuido el precio de propano, convirtiéndolo en una materia prima atractiva y barata para la producción de olefinas ligeras como propileno y etileno, mediante procesos de deshidrogenación directa²⁸.

2.1.1.- *Obtención industrial de propileno*

Actualmente existen dos procesos industriales mencionados para la obtención comercial del propileno, el proceso catofin y el proceso oleflex, en los cuales se utilizan catalizadores de cromo y platino respectivamente²⁹.

2.1.1.1.- *Proceso catofin*

El proceso catofin (Figura 1) se utiliza para la deshidrogenación de isobutano a isobuteno, este último empleado para la producción de metil-ter-butyl-éter (MTBE), que es un aditivo para aumentar el octanaje en gasolinas, sin embargo, por razones de cuidado ambiental se ha dejado de usar provocando que las instalaciones de catofin cambiaran a propósitos alternos, como la deshidrogenación de propano.

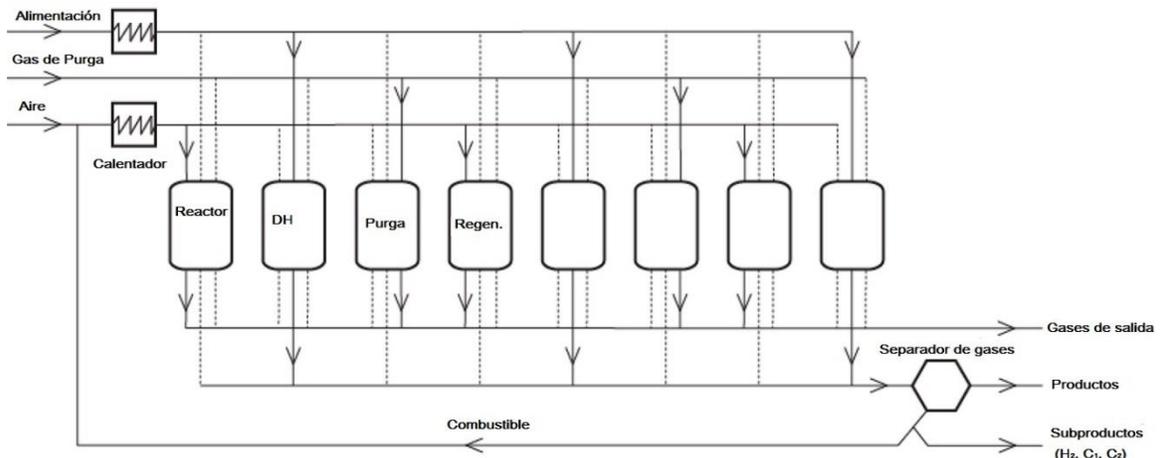


Figura 1 Esquema de una unidad de deshidrogenación Catofin, ocho reactores alternados entre deshidrogenación (DH), purga y regeneración (Regen.). Las olefinas producidas son separadas de los subproductos que posteriormente son mezclados con oxígeno y quemados para calentar los reactores durante el paso de regeneración³⁰.

En este proceso utiliza catalizadores de cromo soportados en alúmina, la reacción se lleva a cabo a 575 °C y presiones entre 0.2 y 0.5 bar. Consta de tres etapas, deshidrogenación, regeneración y purga, cada etapa requiere entre 15 y 30 minutos para un ciclo completo³⁰. El tiempo de vida útil de los catalizadores es de 2 a 3 años y la pérdida en la actividad se evita con aumentos ligeros en la temperatura de reacción³¹.

2.1.1.2.- *Proceso oleflex*

En el proceso oleflex (Figura 2), la reacción se lleva a cabo sobre un catalizador a base de platino y estaño a presiones de 1 a 3 bar y entre 525 y 705 °C²⁹. Se utilizan reactores de lecho fluidizado continuos para la obtención de un flujo constante de propileno.

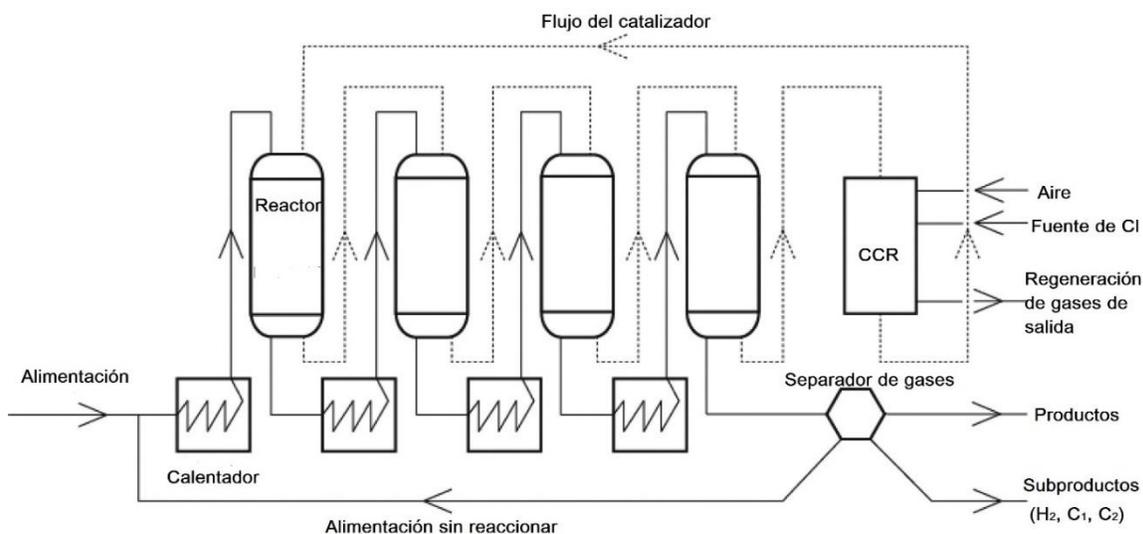


Figura 2 Esquema de una unidad del proceso Oleflex. Versión simplificada de la unidad de separación de gases utilizada para separar los reactivos, subproductos e hidrógeno²⁹.

El catalizador fluye a través del sistema hasta la unidad de regeneración donde se queman los residuos de coque y se redispersa al platino mediante un método parecido a la deposición química de vapor (DQV). El tiempo de vida de los catalizadores es de 1 a 3 años, adicionando continuamente pequeñas cantidades de catalizador fresco y removiendo la fracción desactivada y polvos creados por uso de los catalizadores²⁹.

2.1.2.- Catalizadores en la deshidrogenación de propano

Para la deshidrogenación de parafinas ligeras se utilizan catalizadores de Pt y basados en óxidos metálicos como CrO_x, óxidos de galio, indio, vanadio, zinc y molibdeno⁵.

2.1.2.1.- Catalizadores de platino

A pesar de que todos los metales nobles del grupo VIII B son activos en la deshidrogenación catalítica de alcanos, Pt es el único utilizado en aplicaciones comerciales debido a su gran actividad sobre enlaces C-H y baja sobre los enlaces C-C ya que, al romperlos se producen cadenas de hidrocarburos menores que son productos no deseados⁵.

Los metales nobles son activos para la deshidrogenación de alcanos estando en estado metálico, y en algunos casos se necesita una etapa de reducción antes de llevar a cabo la reacción. La deshidrogenación de alcanos no depende de la estructura de las partículas de

platino; es decir, del tamaño de la partícula metálica o del plano cristalográfico expuesto. Sólo depende de la cantidad de sitios activos en el catalizador, por lo que se prefieren catalizadores con tamaños de partícula pequeños. Sin embargo, las reacciones secundarias que ocurren durante la deshidrogenación, como la hidrogenólisis, isomerización y formación de coque si dependen de la estructura de las partículas metálicas³².

Los dos procesos responsables de la desactivación de platino son: i) la reacción secundaria que forma depósitos de carbono obstruyendo sitios activos. Debido a que es imposible prevenir por completo la formación de coque, los catalizadores se regeneran mediante combustión. ii) El sinterizado de partículas de platino debido a las altas temperaturas, lo que causa desactivación³³. Otro proceso que determina la sinterización del catalizador es la interacción Pt-soporte. Se ha reportado³⁴ que Pt/Al₂O₃ se sinteriza en aire a 800 °C, mientras que Pt/CeO₂ permanece estable debido a la interacción metal-soporte.

Sin embargo, el platino puede ser redispersado mediante la adición de bajas cantidades de O₂ y Cl₂ en la unidad de regeneración a 500 °C. Esto ocurre sólo si la interacción entre soporte, óxido de platino y especies PtO_xCl_y forma complejos móviles superficiales^{35, 36, 37}.

Los soportes de catalizadores para la deshidrogenación de alcanos deben ser termoestables bajo las condiciones severas del proceso de regeneración. Además, se requiere una acidez límite en el soporte para evitar la formación de coque y la isomerización. Por último, para una óptima distribución de sitios metálicos se prefieren soportes con alta área superficial y distribución uniforme de tamaño de poro⁸.

La alúmina es el soporte más utilizado en catalizadores de platino para la deshidrogenación, debido a su fuerza mecánica y su habilidad para mantener disperso a platino. Sin embargo, el carácter ácido de la alúmina requiere la adición de litio, sodio y/o potasio para suprimir acidez y disminuir entonces, la formación de coque en el soporte³⁸.

Como soportes alternativos, las zeolitas son utilizadas para catalizadores de deshidrogenación. Se ha reportado que la combinación Pt-Sn en zeolita K-L es altamente activa, selectiva y estable en la deshidrogenación de isobutano. Los autores sugieren que con la presencia del potasio en la zeolita L puede estabilizar las partículas de Pt-Sn y disminuir la deposición del coque³⁹.

A pesar de que los catalizadores de platino presentan gran actividad en deshidrogenación, la selectividad hacia alquenos específicos y la estabilidad del catalizador no son satisfactorias. Consecuentemente, se ha utilizado la adición de promotores que modifiquen las propiedades catalíticas del platino para la obtención de un catalizador óptimo⁵.

El estaño es el promotor más estudiado a la fecha; todos los catalizadores industriales a base de platino incluyen este metal. El estaño modifica la fase activa del platino y al soporte. Suprime hidrogenólisis e isomerización, minimiza la sinterización del metal, neutraliza la acidez del soporte y facilita la difusión de coque de las partículas metálicas hacia el soporte⁸.

A pesar de que estos efectos benéficos del estaño son conocidos y han sido ampliamente reportados, el principio mediante el cual el sistema Pt-Sn funciona aún está bajo debate. En cualquier caso, es claro que las especies SnO₂ en el catalizador se reducen por el flujo de hidrocarburos durante las reacciones de deshidrogenación produciendo aleaciones Pt-Sn⁸.

Se ha sugerido que las reacciones de isomerización, hidrogenólisis y la formación de coque pueden ser suprimidos mediante la reducción del tamaño de las partículas de Pt⁴⁰.

La formación de la aleación Pt-Sn y/o el cubrimiento parcial de las partículas de Pt por especies de Sn producen arreglos más pequeños de Pt. Se ha sugerido que el estaño cubre selectivamente sitios de Pt de baja coordinación como escalones, esquinas, bordes y defectos los cuales se cree que son responsables de la hidrogenólisis^{41, 42}.

Un efecto secundario de la adición de Sn es la modificación de las propiedades electrónicas del (PtSn)⁰ y especies Sn²⁺ mezcladas o en contacto con Pt transfieren electrones a las bandas 5d de Pt, lo que altera las propiedades adsorptivas y catalíticas del metal⁴³.

2.1.2.2.- Catalizadores de óxido de cromo

En el año de 1940, la universal oil products (UOP) utilizó catalizadores de cromo en alúmina para deshidrogenar industrialmente butano a buteno, el cual era dimerizado e hidrogenado para producir combustible de aviones de alto octanaje³⁰.

Debido a que la adsorción de parafinas ocurre en especies Cr-O, es importante entender la naturaleza de estas especies bajo las condiciones de deshidrogenación⁴⁴.

En catalizadores basados en cromo, se ha identificado especies superficiales que incluyen Cr^{6+} , Cr^{5+} , Cr^{3+} y Cr^{2+} , además, cromatos, policromatos, cristales de α -cromia y cromia amorfa⁴⁵. La concentración relativa de estas especies depende de la carga de cromo, la calcinación del catalizador y el soporte⁴⁶.

Respecto la coordinación, parece que las especies Cr^{3+} deben de estar insaturadas para mostrar actividad catalítica⁴⁷. De hecho, se ha reportado una relación semi cuantitativa entre la cantidad de Cr^{3+} pseudo octaédrico formado durante la reducción y la actividad deshidrogenante⁴⁸. Esto sugiere la necesidad de una fase activa altamente dispersa debido a que la actividad aumenta con la carga de cromo hasta al punto en el que se forma Cr_2O_3 ⁴⁹.

En γ -alúmina⁵⁰, las especies de óxido de cromo oligomerizadas muestran alta actividad catalítica y selectividad. Sin embargo, en SBA-15 como soporte, las especies aisladas de Cr^{4+} mostraron aún mayor actividad.

Sin embargo, los catalizadores de Cr pierden gradualmente su actividad debido a la deposición de coque y, como en el caso de los catalizadores de Pt, deben ser regenerados periódicamente. Experimentos realizados con una micro balanza revelaron que el peso del catalizador sólo se incrementa durante el tiempo inicial de la reacción (10-40 min) sin mostrar cambios posteriores, sin embargo, la conversión disminuye continuamente durante la reacción, lo que sugiere que el carbón depositado original se vuelve más tóxico con el paso del tiempo⁵¹.

A pesar de que el catalizador recupera la mayor parte de su actividad después de cada ciclo de reacción-regeneración, la pérdida en la actividad es irreversible. De hecho, el calor liberado tras la combustión del coque facilita la incorporación de cromo dentro de la alúmina, por lo que la cantidad de especies de Cr disminuye en cada regeneración⁵².

Es importante notar, que las ventajas de la combustión de coque en la regeneración superan a los efectos no deseados. Primero y más importante, el calor liberado es aprovechado para la reacción de deshidrogenación, además, la oxidación de Cr^{3+} a Cr^{6+} durante la regeneración ayuda a la redispersión de Cr, esto muy importante, ya que la sinterización es responsable de la desactivación⁵³.

2.1.2.3.- *Catalizadores de óxido de vanadio*

A pesar del desempeño de los catalizadores de Pt y Cr en deshidrogenación, la desactivación, el alto precio del platino y las preocupaciones ambientales relacionadas con el uso del cromo han intensificado la búsqueda de alternativas. Los óxidos de vanadio son conocidos por ser activos para oxidación y deshidrogenación⁵⁴.

La naturaleza del vanadio en el catalizador depende del precursor, el área superficial del soporte, la carga metálica y el estado de oxidación⁵⁵. La presencia de grupos -OH en la superficie del soporte es importante para obtener catalizadores con partículas dispersas, ya que, estos grupos funcionan como puntos de anclaje para los precursores de vanadio. Por otro lado, los sitios ácidos disminuyen la actividad de los catalizadores, ya que estos facilitan las reacciones de rompimiento e inducen la formación de coque⁵⁶.

Varios autores afirman que las especies poliméricas bidimensionales de V^{3+} o V^{4+} son las más activas para la deshidrogenación, siendo las especies de vanadio unidas directamente con el soporte $\lambda/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ las más activas en la deshidrogenación de propano. Las especies aisladas, también son activas, a pesar de ser muy susceptibles a la desactivación por coque. Los cristales de V_2O_5 son inactivos para la reacción⁵⁷.

Previo a la reacción, el vanadio se encuentra como V^{5+} . Sin embargo, la reducción del catalizador mediante los hidrocarburos promueve la formación de especies V^{4+} y V^{3+} ⁵⁸.

Inicialmente la desactivación es causada por una fuerte adsorción de reactivos en los sitios activos y en menor cantidad por la formación de coque. Cuando el coque se remueve mediante la calcinación del catalizador, se promueve la desactivación debido a que las especies de óxido de vanadio se sinterizan y forman cristales inactivos de V_2O_5 ⁵⁷.

En diversos estudios^{59, 60, 61} se añade CO_2 en la alimentación como oxidante ligero para aumentar la producción de alquenos. El efecto benéfico de la adición del CO_2 se ha referido a la remoción de sitios ácidos que catalizan reacciones secundarias no deseadas, la gasificación del coque, la oxidación de centros de vanadio sobre reducidos y a la remoción de hidrógeno mediante la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (inverse water-gas shift reaction). Se ha reportado que el efecto de CO_2 depende del tipo de soporte. Los

sitios básicos como los presentes en carbón activado, facilitan la reacción inversa de agua-gas, lo cual aumenta la conversión de alcanos. En soportes con sitios básicos fuertes, como en Al_2O_3 y ZnO_2 , la adsorción de CO_2 provoca la formación de coque y disminuye la selectividad. Si estos sitios básicos están ausentes como en el caso del SiO_2 estos efectos no son observados⁶¹.

2.1.2.4.- Catalizadores de óxido de molibdeno

La química del óxido de molibdeno es similar a la del óxido de vanadio, ya que, el molibdeno puede estar presente como monómeros MoO_x , polímeros o cristales de MoO_3 , dependiendo de la carga de molibdeno, el tipo de soporte utilizado y las condiciones de síntesis del catalizador⁶².

En catalizadores frescos, el molibdeno está presente como Mo^{6+} , pero análogamente a los catalizadores de vanadio y de óxido de cromo, el MoO_3 se reduce por los hidrocarburos durante la reacción, produciendo especies activas⁶³. Estas especies son Mo^{4+} y Mo^{5+} , una mayor reducción produce sitios más activos, sin embargo, también catalizan reacciones de rompimiento y se desactivan rápidamente por deposición de coque⁶⁴.

Se ha reportado la formación de oxcarburos de molibdeno (MoO_xC_y) durante la deshidrogenación de butano sobre óxido de molibdeno no soportado. Al inicio, estos materiales poseen una alta actividad cercana a la del equilibrio termodinámico, sin embargo, después de unas cuantas horas, la selectividad disminuye a cero y la reacción produce únicamente metano. Durante este periodo, se agota el oxígeno de MoO_xC_y y se forma un amplio rango de carburos activos en hidrogenólisis⁶⁵.

Para mejorar la estabilidad de estos óxidos, se puede agregar vapor o dopar el catalizador con vanadio. Sin embargo, la adición de vapor induce la sinterización de las partículas. La adición de H_2 previene la formación de coque e incrementa la conversión, a pesar de que se cree que se adsorbe competitivamente en los sitios activos del catalizador⁶⁶.

2.1.3.- Conclusiones en la revisión bibliográfica de deshidrogenación de propano.

En la literatura podemos encontrar reportes de catalizadores útiles para la obtención de propileno a partir de la deshidrogenación del propano. Estos catalizadores contienen partículas metálicas soportadas en distintos óxidos, pero los catalizadores de Pt y Cr son los más prometedores ya que tienen aplicación industrial, los catalizadores de Pt son preferidos debido a su alta eficiencia catalítica y a los peligros que se tienen al trabajar con especies de Cr por su naturaleza tóxica⁶⁷. Una de las principales desventajas de los catalizadores con Pt soportado radica en que su eficiencia decae con el tiempo. La baja en la eficiencia se debe a que los catalizadores sufren de desactivación y disminución de la selectividad hacia propileno a medida que avanza el tiempo de reacción. La desactivación es ocasionada en gran medida por la formación de coque en el catalizador.

Aunque hay una gran cantidad de estudios realizados con los catalizadores de Pt, hay pocos reportes que examinen la influencia que existe entre la conectividad del soporte poroso usado en el catalizador y la formación de coque. La conectividad de un material poroso viene dada por las uniones que existen entre poros. Dicha propiedad es concedida al catalizador cuando el material que se emplea como soporte la posee.

Con el fin de analizar únicamente la influencia de la conectividad del soporte con la formación de coque, se experimentó con catalizadores de NiMo soportado en KIT-6 y SBA-15 durante el hidrot ratamiento del gasóleo⁶⁸. Ambos soportes están formados por óxidos de Silicio, la diferencia entre ellos radica en que el soporte KIT-6 cuenta con una mayor conectividad entre los mesoporos que en el soporte SBA-15 (Figura 3). Los autores observaron una mayor eficiencia del catalizador NiMo soportado en KIT-6 durante reacción, además, fue más resistente a la formación de coque. La explicación fue que la porosidad interconectada del soporte KIT-6 permite una difusión efectiva de las moléculas voluminosas, así evitando la formación de coque. En un trabajo más reciente, se compararon una serie de catalizadores de Ni soportado en SBA-15 y KIT-6 para el reformado de CH₄ con CO₂⁶⁹. Al efectuar experimentos de estabilidad, los autores notaron que el catalizador con KIT-6 presentaba una tasa de desactivación menor. Lo anterior fue atribuido a la estructura

única del soporte KIT-6, que hace favorable la difusión de las moléculas reactivas durante reacción.

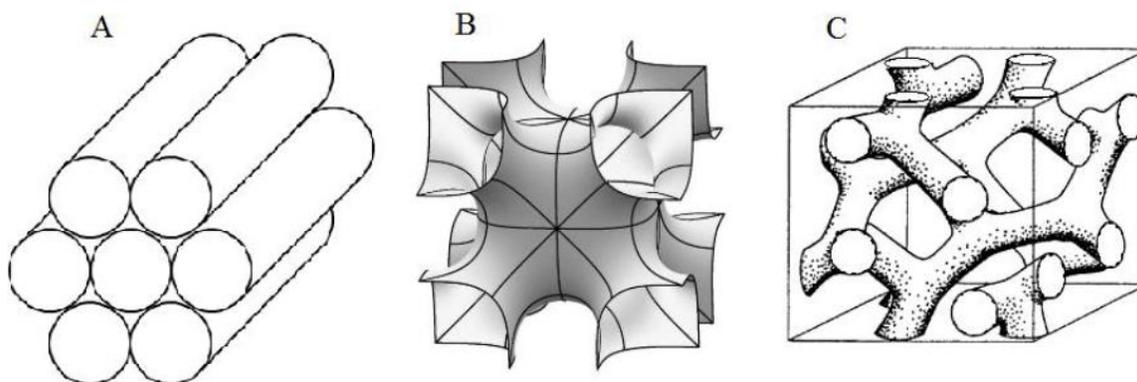


Figura 3 Estructura de las sílices mesoporosas A) SBA-15, B) SBA-16 y C) KIT-6.

En los trabajos previamente presentados, se muestra evidencia acerca de la posibilidad de disminuir la desactivación por coque al usar un soporte con más ramificaciones, o con una mayor conectividad. Esto todavía no se ha realizado de manera adecuada en la deshidrogenación de propano para producir propileno, en donde una de las principales desventajas del catalizador es la desactivación por coque. Por estos motivos, es que en esta propuesta se plantea trabajar con Pt-Sn soportado en KIT-6 y SBA-16 para analizar la relación que existe entre la conectividad del soporte y la formación de coque durante la deshidrogenación de propano para producir propileno.

Las estructuras de las sílices mesoporosas de la literatura (SBA-15)⁷⁰ y en este trabajo son SBA-16 y KIT-6 están representadas en la Figura 3. En la sílice mesoporosa SBA-15 (Figura 3 A) los mesoporos cilíndricos unidireccionales tienen un arreglo hexagonal ordenado⁷⁰. La sílice SBA-16⁷¹ (Figura 3 B) consta de un mesoporo unido a otros 8 mesoporos. El tamaño del poro de entrada de un mesoporo a otro es usualmente de menor tamaño que el mesoporo primario, siendo este tamaño el factor limitante durante procesos de transferencia de masa. En la sílice KIT-6⁷² (Figura 3 C) los mesoporos cilíndricos están interconectados, lo cual favorece a una mejor difusión del sustrato/producto al compararse con los mesoporos cilíndricos unidireccionales.

2.2.- Epoxidación de propileno a óxido de propileno

Con la creciente demanda de óxido de propileno y las limitaciones de los procesos actualmente en operación, se requieren nuevos procesos. Se puede decir que la investigación de nuevos catalizadores y procesos para la epoxidación de propileno está dirigida a mejoras continuas y la aplicación.

2.2.1.- Obtención industrial del óxido de propileno

Actualmente existen dos procesos industriales patentados para la obtención comercial del óxido de propileno, el proceso clorhidrina (utilizado por Dow, Asahi Glass y Tokuyama) y el proceso hidroperóxido (utilizado por Lyondell, Shell, Sumitomo, Huntsman, Nihon Oxirane, SKC Chemical y Repsol)⁷³.

2.2.1.1.- Proceso Clorhidrina

El proceso clorhidrina (Figura 4) se realiza en dos etapas, dando lugar a OP con una serie de subproductos como ácido clorhídrico y cloruro de calcio. En el primer reactor, el propileno reacciona con cloro en presencia de agua, dando lugar a 1-cloropropan-2-ol y 2-cloropropan-1-ol con alta selectividad. En el segundo reactor, se lleva a cabo la deshidrocloración de estos compuestos mediante la adición de hidróxido de calcio para obtener OP y cantidades estequiométricas de cloruro cálcico.

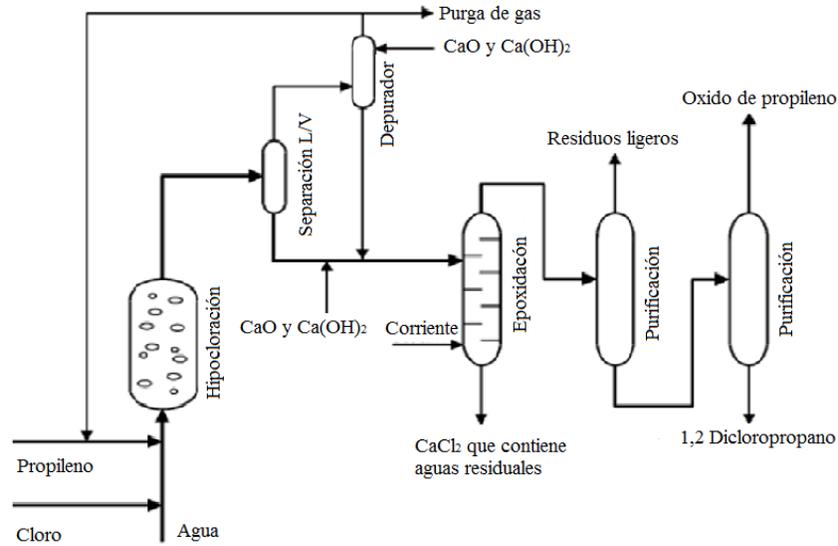


Figura 4 Representación esquemática del proceso de clorhidrina para la producción de óxido de propileno¹².

Aunque en este proceso presenta alta selectividad a OP, también da lugar a grandes cantidades de subproductos no deseados y aguas residuales. Por cada tonelada de propileno adicionada al sistema se tienen que usar 1.4 toneladas de clorhidrina y 1 tonelada de hidróxido de calcio, generándose 2 toneladas de cloruro cálcico. Además, el cloruro cálcico no tiene valor comercial, lo que representa uno de los mayores problemas de este proceso.

2.2.1.2.- *Proceso hidroperóxido*

Los procesos de hidroperóxido se basan en la peroxidación de un alcano a un hidroperóxido de alquilo. Estos alquil-hidroperóxidos reaccionan luego con el propileno, produciendo OP y un alcohol. Una característica de estos procesos es que, además de OP, se produce un subproducto en una proporción fija, generalmente de 2 a 4 veces la cantidad de OP. Actualmente, se aplican comercialmente, dos variantes de este proceso. El primero es el proceso del monómero de OP-estireno (PO-SM), 60% de las plantas de hidroperóxido usan esta versión (Figura 5).

ácido adípico utilizando la producción de óxido nítrico de ciclohexanol, de tal forma que, si uno fuera a producir OP usando N_2O , sería necesario colocar la instalación de producción cerca de una planta de ácido adípico. Las plantas de ácido adípico de mayor escala actualmente producen 300,000 toneladas de ácido adípico por año. Aunque estos procesos pueden producir N_2O en cantidades equimolares, la cantidad de OP producido como un subproducto junto al ácido adípico podría ser, como estimación, solo de 30,000 ton/año, lo que corresponde a una producción a pequeña escala. Si uno imaginara este proceso como una forma de deshacerse del óxido nitroso (gas de efecto invernadero), este podría ser un proceso moderadamente rentable. Si uno quisiera producir mayores cantidades de OP, sería necesario producir N_2O mediante la conversión de NH_3 . Sin embargo, uno usaría efectivamente 1 mol de metano para producir 1 mol de óxido nitroso, que no sería muy eficiente⁷⁶.

2.2.2.2.- Catalizadores de sales fundidas

Otro proceso para la epoxidación de propileno usando sales de nitrato alcalino fundidas fue desarrollado por Olin quien ha presentado un gran número de patentes sobre este proceso, la última en 1991¹⁵. En este proceso, a 20 bar y 473 K, la selectividad hacia OP es 65% al 15% de conversión de propileno cuando una mezcla de propileno-aire fluye a través de una mezcla de sal de nitrato alcalino fundido. Los principales subproductos son aldehídos, CO y CO_2 . La recirculación de los aldehídos da lugar a mayor selectividad. Cuando se usa un co-catalizador de Pd soportado o cuando se agrega NaOH a la sal fundida, la selectividad aumenta. También se ha reportado que el propano puede ser directamente epoxidado a óxido de propileno. Sin embargo, las selectividades reportadas para la epoxidación de propano son <15%. La selectividad de epoxidación debe ser lo más alta para ejecutar un proceso de epoxidación directa rentable.

Un estudio sobre catalizadores de sal fundida, demostró la función no catalítica de la sal fundida, sino que solo es el iniciador de una reacción homogénea en fase gas⁷⁷. En varios trabajos sobre la epoxidación de propileno homogénea en fase gas⁷⁸, se obtuvieron altos rendimientos a OP. Después de las patentes de sales fundidas, Olin patentó un proceso en el que se produce OP por reacción homogénea en fase gas con una selectividad de 65% a 7% de conversión de propileno. La desventaja es que es extremadamente sensible al tipo de

reactor y a las condiciones de operación. En estudios que se han realizado en condiciones similares en la literatura, se han obtenido diferentes conversiones y selectividades. Además, la gran cantidad de subproducto hace la separación costosa.

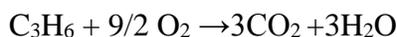
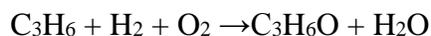
2.2.2.3.- Catalizadores de plata

Los catalizadores Ag difieren de los utilizados para la producción de óxido de etileno por tener altos contenidos de Ag y numerosos aditivos. Los aditivos son metales alcalinos en fase sólida, metales alcalinotérreos y halógenos, siendo las sustancias más comunes NaCl y CaCO₃. También se ha encontrado la epoxidación directa por nitratos en la superficie es una posibilidad⁷⁹ ya que son efectivos para mejorar la producción de OP.

2.2.2.4.- Catalizadores de oro

La epoxidación de propileno utilizando H₂-O₂ se realizó por primera vez con catalizadores Au/TiO₂²⁴. Los reportes muestran selectividad de 99%, pero muy baja conversión (<1%) a condiciones de reacción moderadas (323 K y 1 bar) y eficiencia de hidrógeno del orden de 30%²⁵, valores que aún no son suficientes para hacer económico el proceso. Si no se logra incrementar la conversión, los costos tanto de H₂, como de la separación del OP serían elevados⁸⁰. Es necesario considerar la actividad y la estabilidad del catalizador^{81, 82}.

Las posibles reacciones de epoxidación de propileno son:



El método más utilizado para obtener partículas nanométricas de oro, es deposición-precipitación⁸³. Para esta reacción, el control del tamaño de nanopartícula es fundamental, pues se afirma que los requisitos para la epoxidación de propileno involucra sitios aislados de Ti combinados con nanopartículas de Au con tamaños de 2-4 nm, soportes con mesoporos mayores a 5 nm para la dispersión efectiva de nanopartículas de oro en el interior los poros, y buena hidrofobicidad del soporte para mejor desorción de OP.

A pesar de la atención de varios grupos de investigación, el modo de operación es todavía un tema en discusión, mientras que tanto oro como titanio parecen ser necesarios para que el catalizador forme OP. Existe poca información sobre el mecanismo de reacción. Se ha propuesto un mecanismo⁸⁴ para Au/TiO₂ que no se ha demostrado experimentalmente (Figura 6). Una meta importante es, entonces, determinar la naturaleza de las especies o intermediarios bajo condiciones de reacción.

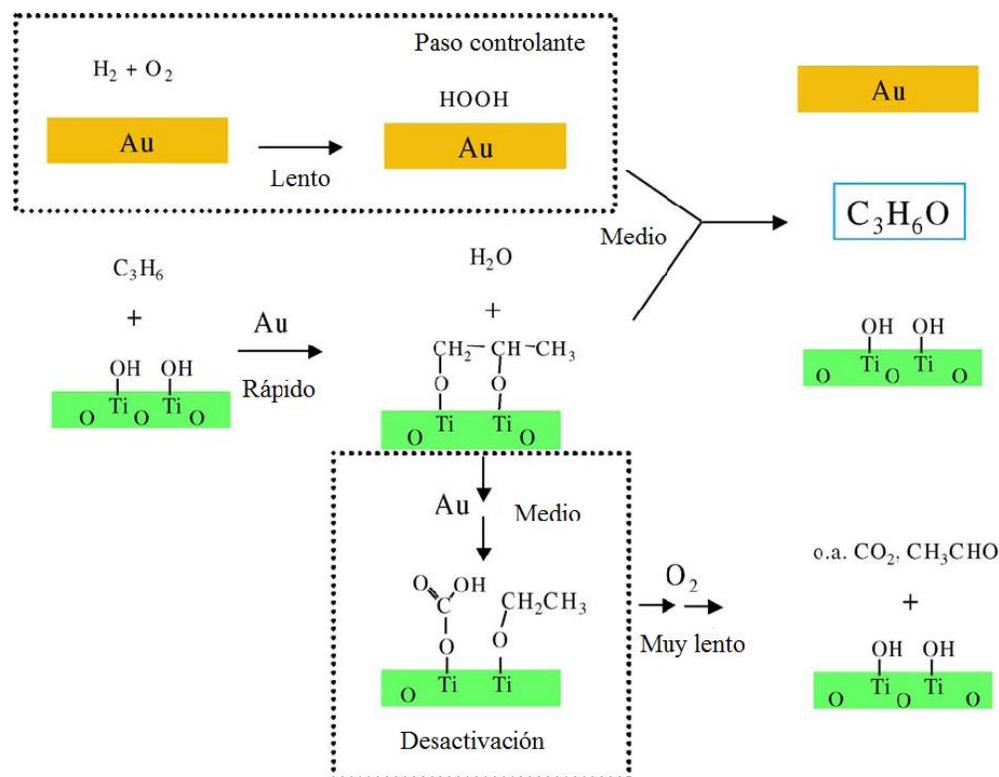


Figura 6 Representación esquemática de reacción y desactivación⁸⁴.

Se propuso que la etapa controlante es la formación de especies peróxido sobre las nanopartículas de oro a partir de H_2 y O_2 . Por otro lado, se propuso una adsorción reactiva de propileno sobre TiO_2 catalizada por las nanopartículas de Au para producir especies propoxi bidentadas, todo seguido de una desorción reactiva de estas especies adsorbidas para producir OP⁸⁵. La desactivación del catalizador se atribuyó a posibles reacciones consecutivas entre óxido de propileno producido hacia oligomerización, adsorción irreversible como una especie propoxi bidentada y la oxidación a carboxilatos adsorbidos fuertemente TiO_2 . También se argumenta que no hay sinterizado de Au⁸⁶. Durante la reacción hay formación

de agua que compite con OP por sitios activos de TiO₂. Cuando la producción de agua es la única reacción no hay desactivación del catalizador, mientras que, durante la epoxidación el catalizador se desactiva a la misma tasa para la epoxidación y para la formación del agua. Esto indica que ambas reacciones comparten la misma zona de reacción o tienen un intermediario en común⁸⁷.

Las mejoras a catalizadores de Au/TiO₂ podrían dirigirse a un proceso económicamente viable. La principal ventaja sería la facilidad de oxidar propileno en una sola etapa²⁴ y la formación de subproductos inocuos. Debido a esto, la elucidación de los modos de funcionamiento de los catalizadores Au/TiO₂ es fundamental para avanzar en la catálisis de oxidación selectiva.

Una propuesta para incrementar el rendimiento, consiste en utilizar un soporte con titanio en forma dispersa, por ejemplo, Ti-SiO₂, titano-silicatos (TS-1), Ti-MCM-41, o Ti-MCM-48. Con catalizadores de Au sobre estos soportes, la temperatura de reacción es entre 50-100 °C mayor que la de catalizadores Au/TiO₂. Además, los catalizadores son considerablemente más estables y presentan menor desactivación. La actividad aumenta al doble en 2 h de reacción comparados con la actividad de Au/TiO₂, además presentan mayor rendimiento de OP, y selectividades de 95% a conversión de 2% y una eficiencia de hidrogeno de 30%⁸⁸.

La sílice porosa se utilizada para soportar Ti y Au, sin embargo, no se ha logrado una actividad ideal ya que se requiere alta temperatura para formar enlaces Ti-O-Si, que son necesarios para lograr alta selectividad⁸⁹. Los catalizadores Au/TS-1 son activos, sin embargo, a baja temperatura, son menos activos que Au/TiO₂. Suponiendo que la actividad se manifiesta a través del número de sitios activos, se necesita una temperatura de reacción más alta para alcanzar una conversión idéntica a aquella del catalizador de Au/TiO₂. Por otro lado, la principal ventaja de nanopartículas de oro en Au/TS-1 es la capacidad de resistir la desactivación⁹⁰. Ti se incorpora en materiales con áreas superficiales elevadas, como MCM-41⁹¹ y MCM-48, utilizando diferentes técnicas de preparación, incluyendo síntesis hidrotérmica y procedimientos sol-gel, encontrándose que el rendimiento del epóxido es dependiente del método y la cantidad de Ti incorporado en la sílice mesoporosa. Los sitios

de Ti coordinados tetraédricos dispersos en una matriz de sílice y el tamaño de las nanopartículas de Au, son importantes para sintetizar un catalizador activo.

Los óxidos que podrían cumplir estos requisitos son Ti-SBA-16 y Ti-KIT-6. Las principales ventajas sobre materiales como Ti-MCM-41 y Ti-MCM-48 son la mayor estabilidad hidrotérmica, paredes más gruesas y mayor diámetro de poro⁹². Los materiales SBA-n y KIT-6 tienen la ventaja de tener diámetros de poro mayores de 6.9-8 nm comparados con los 2.4 a 2.7 nm de las MCM-n, lo que facilita la adsorción y desorción de reactivos y productos⁹³.

2.2.3.- Conclusiones en la revisión bibliográfica de epoxidación de propileno.

El papel que juega el soporte en una reacción catalítica es complejo; en el caso de la epoxidación de propileno, a la fecha, aún no está del todo claro. Además de dispersar las partículas metálicas, el soporte también puede participar en la reacción como parte del sitio activo, dependiendo de la habilidad para activar oxígeno.

La revisión bibliográfica indica que soportes mesoporosos podrían mejorar la dispersión de titanio y de las partículas de oro. En particular, aquí se propone que soportes mesoporosos con poros largos e interconectados en una red tridimensional podrían tener mejor comportamiento que los basados en estructuras hexagonales con canales unidimensionales debido a la posibilidad de mayor difusión selectiva.

Los materiales de sílices mesoporosas antes mencionados como la MCM-41 y MCM-48⁹⁴ resultaron activos, no obstante los materiales del tipo SBA-16 y KIT-6 tienen una pared más gruesa lo que les otorga mayor resistencia a la temperatura⁹⁵ y estabilidad en presencia de agua haciéndolos una mejor opción. Los soportes propuestos se preparan con precursores similares, lo que permite eliminar o al menos disminuir en gran medida las diferentes especies que se pudieran generar en la superficie al obtener el catalizador final.

Capítulo 3: OBJETIVOS

3.1.- Hipótesis

La estabilidad de sitios activos en catalizadores Pt-Sn/KIT-6 reducirán la desactivación por coque. La estabilidad catalítica en catalizadores de Au-Ti/KIT-6 y Au-Ti/SBA-16 dependerá de la coordinación de Ti y la proporción Au^{n+}/Au^0 mejorando la actividad y selectividad a oxido de propileno.

3.2.- Objetivo General

Investigar el efecto de la conectividad en catalizadores de Pt-Sn soportadas en sílices mesoporosas sobre la formación de coque durante la deshidrogenación de propano y los cambios de las propiedades electrónicas en las especies metálicas que ocurren en los catalizadores de Au-Ti en la epoxidación de propileno.

3.3.- Objetivos Particulares

- a. Desarrollar la metodología para la síntesis de los soportes de sílices mesoporosas KIT-6 y SBA-16.
- b. Sintetizar los catalizadores de Pt-Sn soportados utilizando diferentes porcentajes en peso tanto de platino como de estaño.
- c. Sintetizar los catalizadores de Au-Ti soportados utilizando relaciones molares de Ti/Si del 1-16%.
- d. Caracterizar los catalizadores y soportes mediante análisis químico, fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos X (DRX) de bajo y alto ángulo y microscopia electrónica de alta resolución.
- e. Realizar pruebas de reacción para conocer su eficiencia en la deshidrogenación de propano y epoxidación de propileno.
- f. Caracterizar los catalizadores después de reacción mediante difracción de rayos X (DRX) de alto ángulo, análisis termogravimétrico (ATG) y microscopia electrónica de alta resolución.

g. Analizar los cambios que ocurren en las especies de Au^{n+} y Ti^{n+} *in situ* con Reflectancia Difusa en la región de UV-vis (DR-UV) y Absorción de Rayos X Cercana al Borde de Absorción (XANES) en la epoxidación de propileno, ya que nos permitiría ver los cambios que sufre tanto el soporte como las nanopartículas de Au, complementado el análisis con Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

Capítulo 4: MÉTODOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se describen las técnicas experimentales empleadas durante la síntesis, caracterización y pruebas de reacción de los catalizadores, así como la descripción de los equipos utilizados.

4.1.- Síntesis de soportes

En esta sección se presenta la síntesis detallada del método de hidrotratamiento para la obtención de los soportes KIT-6 y SBA-16, de las dos formas de inserción de titanio (PR y AS) para producir los titanosilicatos Ti-KIT-6 (PR y AS) y Ti-SBA-16 (PR y AS) y de los métodos de deposición-precipitación de oro y de la impregnación de platino-estaño para la síntesis de catalizadores Pt-Sn/KIT-6, Pt-Sn/SBA-16, Au-Ti/KIT-6 y Au-Ti/SBA-16.

4.1.1.- *Material tipo KIT-6*

La sílica mesoporosa tipo KIT-6 se sintetizó de acuerdo al método reportado por Kleitz y col. 2010⁷². Se disolvieron 12 g de copolímero pluronic P123 (PEG-PPG-PEG, 99.9%, Aldrich) con agitación en 434.4 g de agua destilada y 22.2 g de ácido clorhídrico concentrado (HCl, 36.5-38.0%, Merk) a temperatura ambiente durante por 24 h. La solución se calentó a 35 °C y se agregaron 12 g de co-surfactante butanol (BuOH, 99.8%, Aldrich). Después de una hora, se añadieron 31.2 g de tetraetil ortosilicato (TEOS, 98%, Aldrich). La composición molar de la mezcla de reacción TEOS/P123/BuOH/HCl/H₂O fue 1.0/0.017/1.31/1.83/195⁷².

La mezcla resultante se dejó en agitación a 400 rpm a 35 °C durante 24 h. Posteriormente, la mezcla se trasladó en un recipiente de teflón que se colocó en una autoclave, a temperatura de hidrotratamiento (T_H) de 80 °C, 100 °C y 120 °C durante 24 h.

Después del hidrotratamiento, el sólido precipitado se separó del líquido por filtración y se lavó con 750 ml de agua destilada y se filtró nuevamente. Después, el sólido se secó 24 h a 100°C. Finalmente, el producto se calcinó a 550 °C por 5 h usando una rampa de calentamiento de 1 °C/min.

4.1.2.- Material tipo SBA-16.

La silica mesoporosa tipo SBA-16 se sintetizó de acuerdo al método reportado de Gobin y col. 2007⁷¹. Se disolvieron 6.42 g de copolímero pluronic F127 (F127, 99.9%, Aldrich) con agitación en 308.64 g de agua destilada y 12.72 g de ácido clorhídrico concentrado (HCl, 36.5-38.0%, Merk) a temperatura ambiente durante 2 h. La solución se calentó a 45 °C y se agregaron 19.26 g de co-surfactante butanol (BuOH, 99.8%, Aldrich). Después de una hora, se añadieron a la solución 30.54 g de tetraetil ortosilicato (TEOS, 98%, Aldrich). La composición molar de la mezcla de reacción TEOS/F127/BuOH/HCl/H₂O fue 1.0/0.003/1.78/0.88/119⁷¹.

La mezcla resultante se dejó en agitación a temperatura constante de 45 °C durante 24 h. Luego, la mezcla se trasladó en un recipiente de teflón que se colocó en una autoclave, a temperatura de hidrotatamiento de 100 °C por 24 horas.

Después del hidrotatamiento, el sólido precipitado se separó del líquido por filtración y se lavó con 750 mL de agua destilada y se filtró nuevamente. Luego, el sólido se secó 24 h a 100°C. Finalmente, el producto se calcinó a 550 °C por 5 h usando una rampa de calentamiento de 1 °C/min.

4.1.3.- Inserción del titanio dentro de los poros ya formados con un agente quelante (PR).

4.2 g de la silica mesoporosa obtenida (KIT-6 o SBA-16) se colocaron en 289.6 g de agua y 14.8 g de ácido clorhídrico en un vaso de vidrio enchaquetado con agitación y recirculación de agua inicialmente a temperatura ambiente. El pH se incrementó hasta 10 con hidróxido de amonio (NH₄OH, 28-30%, Aldrich) y la temperatura se disminuyó hasta 5 °C. Esta solución se denominó como solución A (Figura 7). Mientras tanto, otra solución, denominada Solución B se preparó con la masa necesaria de propóxido de titanio IV (TPOT, 98%, Aldrich) para obtener una relación molar Ti/Si de 1%, 3%, 6%, 9%, 13% y 16% y masa necesaria de acetilacetato (ACAC, 98%, Aldrich) para mantener constante una proporción molar TPOT/ACAC de 3.15% y se agregaron en 20 g de etanol anhidro⁹⁶. La solución B se agregó a la solución A y la mezcla resultante, solución C se ajustó a pH 10 y a temperatura de 5 °C y se mantuvo así por 2 h.



Figura 7 Inserción de titanio en la silica mesoporosa.

La solución C se filtró con 200 mL de etanol anhidro para eliminar el titanio no insertado y que permanece en la superficie. El sólido se secó a 100 °C durante 24 h y finalmente, se calcinó a 550 °C por 5 h usando una rampa de calentamiento de 1 °C/min. Este producto se llama titanosilicato (PR)⁹⁶ o Ti-KIT-6 (PR) y Ti-SBA-16 (PR).

4.1.4.- Inserción del titanio dentro de los poros en formación con un agente quelante (AS).

Para el material KIT-6 (AS) se disolvieron 12 g de copolímero pluronic P123 (PEG-PPG-PEG, 99.9%, Aldrich) con agitación en 434.4 g de agua destilada y 22.2 g de ácido clorhídrico concentrado (HCl, 36.5-38.0%, Merk) a temperatura ambiente durante 24 h. La solución se calentó a 35 °C y se agregaron 12 g de co-surfactante butanol (BuOH, 99.8%, Aldrich). Después de una hora, se añadieron 31.2 g de tetraetil ortosilicato (TEOS, 98%, Aldrich). La composición molar de la mezcla de reacción TEOS/P123/BuOH/HCl/H₂O fue 1.0/0.017/1.31/1.83/195⁷² (solución D KIT-6).

En el material SBA-16 (AS) se disolvieron 6.42 g de copolímero pluronic F127 (F127, 99.9%, Aldrich) con agitación en 308.64 g de agua destilada y 12.72 g de ácido clorhídrico concentrado (HCl, 36.5-38.0%, Merk) a temperatura ambiente durante 2 h. La solución se calentó a 45 °C y se agregaron 19.26 g de co-surfactante butanol (BuOH, 99.8%, Aldrich).

Después de una hora, se añadieron a la solución 30.54 g de tetraetil ortosilicato (TEOS, 98%, Aldrich). La composición molar de la mezcla de reacción TEOS/F127/BuOH/HCl/H₂O fue 1.0/0.003/1.78/0.88/119⁷¹ (solución E SBA-16).

En las soluciones D y E para el material KIT-6 y SBA-16 respectivamente de manera independiente se incrementó el pH a 10 con NH₄OH y se enfrían a 5 °C en la chaqueta de enfriamiento. Mientras tanto, otra solución, denominada solución F para los dos casos se preparó con la masa necesaria de propóxido de titanio IV (TPOT, 98%, Aldrich) para obtener una relación molar Ti/Si de 1%, 3%, 6%, 9%, 13% y 16% y la masa necesaria de acetilacetato (ACAC, 98%, Aldrich) para mantener constante una proporción molar TPOT/ACAC de 3.15% y se agregan en 20 g de etanol anhidro⁹⁷. La Solución D o E se agregan a la solución F y la mezcla resultante, solución G se ajustó a pH 10 y a temperatura de 5 °C y se mantuvo así por 2 h.

La solución G se filtró con 200 mL de etanol anhidro para eliminar el titanio no insertado; el sólido se secó a 100 °C por 24 h. Finalmente, el producto se calcinó a 550 °C durante 5 h usando una rampa de calentamiento de 1 °C/min. Este producto se llama titanosilicato (AS)⁹⁷ o Ti-KIT-6 (AS) y Ti-SBA-16 (AS).

4.1.5.- Impregnación-Incipiente de platino-estaño (I-I)

Los catalizadores mono y bimetalicos se sintetizaron por impregnación incipiente⁵⁰. Se obtuvieron catalizadores con diferente contenido de estaño Sn: 0.0, 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0% en peso, para el soporte KIT-6 y 0.0, 1.0 y 2.0% en peso para el soporte SBA-16, mientras el contenido de platino Pt se mantuvo en 0.5% en peso. Las cantidades requeridas de nitrato tetraamin platino II (Pt(NH₃)₄(NO₃)₂, 50.0%, Aldrich) y los precursores de cloruro de estaño II (SnCl₂, 99.99%, Aldrich) se disolvieron en la cantidad apropiada de agua para llenar el volumen de poros del soporte. Esta solución se añadió gota a gota a los soportes luego se secó a 100 °C por 16 h, seguido de calcinación a 400 °C durante 4 h, con una rampa de 10 °C/min.

4.1.6.- Deposición-Precipitación de oro (D-P)

Se prepararon catalizadores de Au con los titanosilicatos Ti-KIT-6 y Ti-SBA-16 (PR) y (AS) usando el método deposición-precipitación²⁴ (Figura 8). Se ha demostrado que este método permite obtener una distribución estrecha de tamaño de partícula de Au⁹⁸, además de favorecer el depósito de oro sobre la superficie del soporte, y evitar que sea incorporada en la red del soporte⁹⁹.

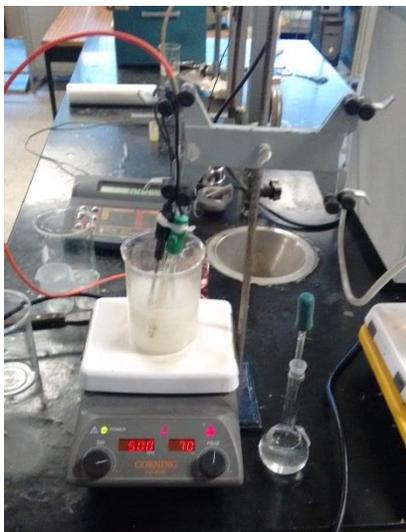


Figura 8 Deposición-Precipitación de oro.

Para esto, se preparó una solución acuosa de ácido cloro áurico (HAuCl_4 , Sigma Aldrich, 99,9%) con una concentración de 0.25% en peso de Au, en 100 mL. La temperatura se incrementó a 70 °C y el pH se ajustó a 7, utilizando hidróxido de sodio (NaOH 0.1 M). El soporte titanosilicato (PR) o (AS) se añadió a la solución de HAuCl_4 y se agitó durante 1 h bajo las mismas condiciones de temperatura y pH (Figura 8). El sólido se filtró y se lavó con 600 mL de agua desionizada para eliminar el cloro. Posteriormente el sólido se secó a 120 °C durante 2 h y se calcinó a 300 °C por 4 h, bajo una rampa de calentamiento de 10 °C/min⁹¹.

4.2.- Caracterización de catalizadores.

En esta sección se enlistan y describen las técnicas de caracterización usadas para encontrar las propiedades físicas y químicas de los catalizadores de Pt-Sn/KIT-6, Pt-Sn/SBA-16, Au-Ti/KIT-6 y Au-Ti/SBA-16.

4.2.1- Análisis Químico

El análisis químico se realizó por Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA) usando un espectrofotómetro (SpectrAA Varian 220 FS) para determinar la cantidad real de Pt, Sn, Au, Ti y Si presente en los catalizadores.

Para el Pt y Au se realizó la EAA con flama de aire/acetileno, el flujo fue de 13.5 L/min de aire y 2 L/min para el acetileno, siendo el intervalo de temperatura de 2100 a 2400°C. Se disolvió 0.1 g de cada muestra de catalizador en 200 mL de agua regia a 95 °C con agitación, hasta que sólo quedaran 50 mL de la solución y se dejó enfriar a temperatura ambiente. La solución se aforó a 100 mL con agua desionizada y se cuantificó el metal correspondiente con la lámpara y longitud de onda específicas. En las muestras con Au además de la cuantificación en el catalizador, también se midieron la solución del catalizador antes del filtrado y el agua utilizada para el lavado de forma tal que se verificara el balance de masa del metal.

Para Ti, Sn y Si se realizó el análisis con flama de acetileno/óxido nitroso, el flujo fue de 7 y de 5 L/min respectivamente, siendo el intervalo de temperatura de 2950 a 3050 °C. Se disolvieron 0.1 g de cada muestra de catalizador en 200 mL de agua regia a 95 °C con agitación, hasta que sólo quedaran 50 mL de la solución que se dejó enfriar a temperatura ambiente y se le añadieron 50 mL de ácido fluorhídrico al 10% y se dejó en reposo 24 h. La solución se aforó a 100 mL con agua desionizada y se cuantificó el metal correspondiente con la lámpara y longitud de onda específicas.

Para la cuantificación se utilizaron lámparas específicas y soluciones patrón de 1000 ppm de Pt, Sn, Au, Ti y Si para preparar soluciones a diferentes concentraciones que se encuentren dentro del rango observado del metal y poder obtener las curvas de calibración correspondientes.

Análisis químico para los catalizadores de deshidrogenación de propano

Los resultados de absorción atómica para catalizadores de Pt-Sn son mostrados en la Tabla 2 y 3. La nomenclatura para los catalizadores es: 0.5Pt-**X.X**Sn/**Y**-000 donde **X.X** representa

el % en peso del estaño que va de 0-2%, Y es K para el soporte KIT-6 y S para el soporte SBA-16, además 000 es la temperatura de hidrotratamiento (100 °C).

Tabla 2 Contenido metalico para catalizadores de Pt-Sn soportados en silica KIT-6.

Nomenclatura	Pt % p	Sn % p
0.5Pt/K-100	0.5	0.0
0.5Pt-0.5Sn/K-100	0.5	0.5
0.5Pt-1.0Sn/K-100	0.5	1.0
0.5Pt-1.5Sn/K-100	0.5	1.5
0.5Pt-2.0Sn/K-100	0.5	2.0

Tabla 3 Contenido metalico para catalizadores de Pt-Sn soportados en silica SBA-16.

Nomenclatura	Pt % p	Sn % p
0.5Pt/S-100	0.5	0.0
0.5Pt-1.0Sn/S-100	0.5	1.0
0.5Pt-2.0Sn/S-100	0.5	2.0

Análisis químico para los catalizadores de epoxidación de propileno

La nomenclatura para los títulos de los catalizadores es Au-Ti/X-YYY-(ZZ)-00% donde X es el soporte KIT-6 (K) y SBA-16 (S), YYY es la temperatura de hidrotratamiento de 080, 100 y 120 °C y (ZZ) es el método de síntesis de inserción de titanio (PR) después de la síntesis de la silica y (AS) dentro de la síntesis de la silica, así como 00% es el porcentaje de relación molar de Ti/Si.

En la Tabla 4 se muestran los resultados experimentales y teóricos para los catalizadores Au-Ti/K-100 (PR).

Tabla 4 Contenido metalico para catalizadores con Au-Ti/K-100 (PR).

Nomenclatura	Au % p	Ti % p	Si % p	Ti/Au Relación molar	Ti/Si Relación molar (%)	Error Absoluto (%)
Au-Ti/K-100-(PR)-16%	0.17	6.4	37.2	155.0	10.0	60.0
Au-Ti/K-100-(PR)-13%	0.17	7.7	38.8	181.4	11.6	12.0
Au-Ti/K-100-(PR)-09%	0.10	6.2	39.4	243.8	9.2	2.1
Au-Ti/K-100-(PR)-06%	0.09	4.6	39.2	215.1	6.8	11.7
Au-Ti/K-100-(PR)-03%	0.06	2.1	41.7	148.2	3.0	0.0
Au-Ti/K-100-(PR)-01%	0.03	0.5	37.5	64.9	0.9	11.1

Se observa que al incrementar la relación molar de Ti/Si teórico de 1-13%, el error absoluto se encuentra en el rango de 0-12%, pero al incrementar la relación Ti/Si a 16% se registra un aumento en el error alcanzando un 60 %, lo que indica que los poros del soporte se saturan y el exceso de titanio quedan en la superficie y son removidos con el etanol anhidro⁹⁶.

La Tabla 5 presenta los resultados de Absorción Atómica para catalizadores con Au-Ti/S-100 (PR).

Tabla 5 Contenido metalico para catalizadores con Au-Ti/S-100 (PR).

Nomenclatura	Au % p	Ti % p	Si % p	Ti/Au Relación molar	Ti/Si Relación molar (%)	Error Absoluto (%)
Au-Ti/S-100-(PR)-16%	0.10	5.9	37.1	246.4	9.3	72.0
Au-Ti/S-100-(PR)-13%	0.06	3.3	38.0	215.2	5.2	150.0
Au-Ti/S-100-(PR)-09%	0.08	7.5	37.0	371.0	11.9	24.0
Au-Ti/S-100-(PR)-06%	0.05	4.8	37.8	363.4	7.5	20.0
Au-Ti/S-100-(PR)-03%	0.03	2.0	38.3	242.2	3.1	3.2
Au-Ti/S-100-(PR)-01%	0.03	0.8	38.7	121.5	1.3	23.0

Se observa que al incrementar la relación molar de Ti/Si teórico de 1-9%, el error absoluto se encuentra en el rango de 0-24%, pero al incrementar la relación Ti/Si a 13 y 16% se registran disparos en el error alcanzando 150 y 72 % respectivamente, lo que indica que los poros del soporte se saturan y el exceso de titanio quedan en la superficie y son removidos con el etanol anhidro⁹⁶. De acuerdo con las Tablas 4 y 5 que corresponden al método de

síntesis (PR), el material SBA-16 con relaciones molares hasta 9% se satura y a partir de ahí se da un aumento en el error. En cambio, el material KIT-6 de la Tabla 5 tiene poros más grandes y por eso se saturan con relaciones molares hasta 13%, lo que manifiesta tamaños de poros mayores.

La Tabla 6 reporta resultados de Absorción Atómica para catalizadores con Au-Ti/K-100 (AS).

Tabla 6 Contenido metalico para catalizadores con Au-Ti/K-100 (AS).

Nomenclatura	Au % p	Ti % p	Si % p	Ti/Au Relación molar	Ti/Si Relación molar (%)	Error Absoluto (%)
Au-Ti/K-100-(AS)-16%	0.19	10.5	35.4	229.0	17.5	8.5
Au-Ti/K-100-(AS)-13%	0.13	10.4	37.0	327.5	16.4	20.7
Au-Ti/K-100-(AS)-09%	0.11	6.7	38.5	239.4	10.2	11.8
Au-Ti/K-100-(AS)-06%	0.11	3.4	38.5	123.5	5.2	15.4
Au-Ti/K-100-(AS)-03%	0.05	2.0	33.2	172.6	3.5	14.3

Se observa que en este caso, para el rango de relaciones molares de 3-16%, los errores absolutos pertenecen al rango de 0-21% y no se observa disparo en el error, debido a que los poros no están formados y el titanio es depositado en la red de la silica KIT-6¹⁰⁰.

La Tabla 7 reporta resultados de Absorción Atómica para catalizadores con Au-Ti/S-100 (AS).

Tabla 7 Contenido metalico para catalizadores con Au-Ti/S-100 (AS).

Nomenclatura	Au % p	Ti % p	Si % p	Ti/Au Relación molar	Ti/Si Relación molar (%)	Error Absoluto (%)
Au-Ti/S-100-(AS)-16%	0.07	6.2	35.3	389.7	10.2	5.6
Au-Ti/S-100-(AS)-13%	0.11	7.9	36.0	300.1	12.9	0.7
Au-Ti/S-100-(AS)-09%	0.14	7.2	36.0	211.6	11.7	23.0
Au-Ti/S-100-(AS)-06%	0.04	2.6	39.0	246.9	4.0	33.3
Au-Ti/S-100-(AS)-03%	0.04	1.8	37.8	208.8	2.8	7.4

Se observa que en este caso, para el rango de relaciones molares de 3-16%, los errores absolutos pertenecen al rango de 0-33% y no se observa disparo en el error, debido a que los poros no están formados y el titanio es depositado en la red de la sílica SBA-16¹⁰⁰.

Se puede concluir que en los materiales con poros formados (PR), se saturan con una cierta carga de Titanio y el exceso es removido con etanol anhidro y en los materiales con los poros en formación (AS) el titanio es depositado también en la red del soporte por lo que el error es más pequeño.

4.2.2.- Fisisorción de N₂ (FN₂)

Las propiedades texturales de los catalizadores y soportes se determinaron en un equipo de adsorción-desorción (Micromeritics Asap 2020), utilizando N₂ como adsorbente. Para la medición del área superficial (S_{BET}) y la distribución del tamaño de poro (DTP) se utilizó el software ASAP 2020 del equipo. Se colocó una masa específica en el porta muestras y los catalizadores se desgasificaron a 250°C por 12 h para eliminar de la superficie cualquier gas adsorbido y el porta muestras se sumergió en nitrógeno líquido a -172.5°C. Las mediciones de presión fueron registradas por el software para calcular las áreas superficiales y los volúmenes de poro. Las áreas S_{BET} se calcularon en función de las isothermas de adsorción de N₂ utilizando el método Brunauer-Emmett-Tellet (BET)¹⁰¹. Los diámetros promedio de poro y la distribución del tamaño de poro se obtuvieron con el método Barret-Joyner-Halenda (BJH) de las isothermas de desorción de N₂¹⁰¹.

4.2.3.- Difracción de Rayos X de alto ángulo (DRX-AA)

Los patrones de DRX-AA de soportes y catalizadores se obtuvieron en un difractómetro Bruker D8 Advanced. Se utilizó la radiación Cu-K- α ($\lambda=1.5406$ Å), se filtró con níquel; el voltaje y la corriente del tubo fueron de 35 KV y 20 mA respectivamente, el entorno angular fue de $2\theta = 0$ a 70° , con un tamaño de paso de 0.03° . La identificación de las fases se realizó comparando los difractogramas de los compuestos estudiados con las tarjetas cristalográficas ubicadas en el equipo de difracción.

4.2.4.- Difracción de Rayos X de bajo ángulo (DRX-BA)

Los soportes y catalizadores sintetizados fueron analizados por DRX-BA ($0.5-7^\circ$) en un difractómetro Bruker D8 Advanced. Previo a la reacción se realizó este análisis para la determinar la estructura de la red cristalina de los soportes y catalizadores, así como su permanencia tras el injerto, deposición e impregnación de los metales, con un tamaño de paso de 0.03° .

4.2.5.- Análisis Termogravimétrico (ATG)

Con este análisis se obtuvo la cantidad de coque formado en los catalizadores después de la reacción. Los resultados se obtuvieron en un Analizador Termogravimétrico Hi-Res TGA 2950 Thermogravimetric Analyzer (TA Instruments, USA). Para realizarlos se colocó la muestra en una microbalanza sobre la cual la muestra fue expuesta a una rampa de temperatura de 25 a 800°C con el fin de eliminar el coque por combustión y registrar el cambio de peso de la muestra mientras pierde las incrustaciones de coque.

4.2.6.- Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM)

Las microscopias HR-TEM se realizaron en un microscopio JEOL JEM 1230 para determinar el tamaño de partícula de oro y platino. El equipo fue operado a 200 KV con un filamento hexaboruro de lantano (LaB_6) (resolución de punto de 0.23 nm) equipado con un instrumento de rayos X de dispersión de energía (EDX) y un detector de contraste Z. Cada catalizador se trituró para obtener un polvo fino. Las muestras fueron puestas sobre una micro rejilla de cobre cubierta por una película de un polímero de carbono. Para ello se colocaron unas gotas de una suspensión de la muestra en etanol, seguido por un secado a condiciones ambiente. Esta técnica se usa para conocer el tamaño y distribución de las partículas de Au.

4.2.7.- Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Los análisis de XPS se efectuaron en un Espectrofotómetro Thermo Scientific VG Escalab 250 equipado con un analizador de electrones hemisférico a 20 KV y una fuente de emisión de Rayos-X de $\text{Al K}\alpha$ ($h\nu=1486.6\text{ eV}$) a 30 mA, operado a una energía de paso de 23.5 eV y una velocidad de escaneo de 5 eV/s. Las muestras en polvo se pesaron en un disco y se

colocaron en un porta muestras dentro de la cámara de pre-tratamiento del espectrofotómetro y se desgasificaron a 403 K durante 1 h a 10^{-5} mbar, posteriormente se transfirieron a la cámara de análisis (cámara de bombeo de iones), la presión residual durante la adquisición de los datos fue de 3×10^{-8} mbar. Para la determinación de las energías de enlace (BE) se usa como referencia el pico de C 1s con una energía de enlace de 284.6 eV (para considerar los efectos de carga). Para el tratamiento y desconvolución de los picos se utilizó el programa CasaXPS con fondo Shirley, y se aplican funciones Gausiana-Lorentziana.

Los escaneos de alta resolución se adquirieron para los picos de fotoelectrones de C 1s, O 1s, Ti 2p, Si 2p y Au 4f. Las concentraciones relativas de los elementos se determinaron a partir de las intensidades integradas de los picos XPS utilizando las secciones transversales de acuerdo con Scofield¹⁰².

4.3.- Mediciones de actividad catalítica en la deshidrogenación de propano

El sistema de reacción consistió en un micro reactor de cuarzo de 12.6 mm de diámetro y 44 cm de largo, con un disco poroso de cuarzo donde se coloca el lecho fijo con 150 mg del catalizador (Figura 9). Inicialmente se aplica un pre-tratamiento de reducción con un flujo de H₂ de 20 mL/min y una rampa de calentamiento de 10 °C/min, desde temperatura ambiente hasta 520 °C, donde se mantuvo por 2 h. Una vez terminado el pre-tratamiento, el flujo de gas fue cambiado por la mezcla reactiva consistente en 13 mL/min de C₃H₆, 2.2 mL/min de H₂ y 135 mL/min de N₂, con un flujo total de 150 mL/min a velocidad espacial de 60 L/g·cat*h.



Figura 9 Sistema de reacción de hidrogenación de propano.

El sistema se conecta en línea a un cromatógrafo de gases (AGILENT 6890N) con dos detectores; ionización de flama (DIF) y conductividad térmica (DCT) acoplados a una columna capilar (HP-PLOT Q) de 30 m de longitud por 0.32 mm de diámetro interno, cuya fase estacionaria estuvo formada de poliestireno y di-vinil benceno, para el análisis de la alimentación y de los productos de reacción. Para evaluar la actividad de los catalizadores se realizó una curva de calibración para los productos y reactivos utilizando una mezcla certificada propano/nitrógeno (PRAXAIR), hidrogeno certificado (PRAXAIR) y propileno (INFRA).

4.4.- Mediciones de actividad catalítica en la epoxidación de propileno

El sistema de reacción consistió en un micro reactor de cuarzo de 12.6 mm de diámetro y 44 cm de largo, con un disco poroso de cuarzo donde se coloca el lecho fijo que contiene 300 mg del catalizador (Figura 10). La velocidad espacial fue 7000 ml/g·cat*h, al mantener una mezcla formada de cantidades estequiometrias de 10% O₂; 10% H₂; 10% C₃H₆; 70% N₂; a 150 °C y un flujo total de 35 mL/min a presión atmosférica.



Figura 10 Sistema de reacción de epoxidación de propileno.

El sistema se conecta en línea a un cromatógrafo de gases Agilent 6890N con dos detectores; conductividad térmica (DCT) y ionización de flama (DIF) acoplados a una columna capilar (HP-PLOT Q) de 30 m de longitud por 0.32 mm de diámetro interno, cuya fase estacionaria estuvo formada de poliestireno y di-vinil benceno, para el análisis de la alimentación y de los productos de reacción. Para evaluar la actividad de los catalizadores se hizo una curva de calibración para los productos y reactivos utilizando OP grado reactivo (Sigma Aldrich, 99.9%), acetona grado reactivo (Sigma Aldrich, 99.5%) y propileno/nitrógeno mezcla certificada (INFRA).

4.4.1- Espectroscopia in situ de Reflectancia Difusa UV-vis (RD UV-vis)

La espectroscopia UV-vis *in situ* se realizó en un espectrofotómetro Varian Cary 5000, equipado con una celda de reflectancia difusa Harrick Praying Mantis (Figura 11) haciendo uso de una cámara de alta temperatura conectada a un controlador (Watlow serie 988).



Figura 11 Celda Harrick Praying Mantis para UV-vis *in situ*.

Los experimentos de reacción UV-vis *in situ* se realizaron a la misma velocidad espacial que la utilizada en las pruebas catalíticas de 7000 ml/g-cat*h (51 mg de catalizador y 6 ml de flujo total) y la misma relación molar de los reactivos, 10% de oxígeno, 10% de hidrógeno, 10% de propileno y 70% de inerte (nitrógeno). La temperatura de reacción fue 150 °C. Los espectros son presentados utilizando la función Schuster-Kubelka-Munk F(R) en la región de 200-2500 nm de longitud de onda.

4.4.2- Espectroscopia in situ de Absorción de Rayos X Cercana al Borde de Absorción (XANES)

El análisis *in situ* XANES se efectuó en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS, Campinas, Brasil) utilizando en una celda capilar especial (Figura 12) donde se colocó el catalizador en forma de polvo, que fue calentado en atmósfera de Helio hasta 150 °C y después se hizo fluir la mezcla reactiva con las cantidades estequiometrias de 10% O₂, 10% H₂, 10% C₃H₆ y 70% de inerte Helio.

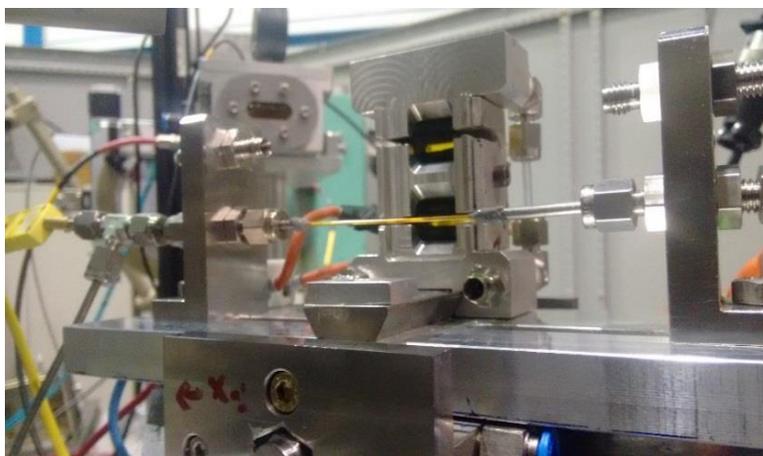


Figura 12 Celda capilar para XANES *in situ*.

Los análisis se hicieron primero en la región del Au (4950-5020 eV) y después se repitió la reacción con el mismo procedimiento en la región del Ti (11850-12000 eV) para tener los cambios en los estados de oxidación de los dos metales.

4.4.3.- Absorción de rayos X de estructura fina (XAFS)

Los espectros XANES de dispersión en el borde de Au L_{III} se midieron en la línea de rayos X D06A-DXAS en el Laboratorio Nacional de Luz de Sincrotrón (LNLS, Campinas Brasil). La línea de luz está equipada con un monocromador curvado de Si (111) autosuficiente. Las pastillas de las muestras se colocaron en un soporte de acero inoxidable sellado con ventanas Kapton. Los espectros de XANES fueron adquiridos en modo transmisión con refrigeración criogénica del detector CCD de 1340×1300 píxeles. Cada píxel tiene 20×20 μm² de área total para una imagen de 26.8×26.0 mm².

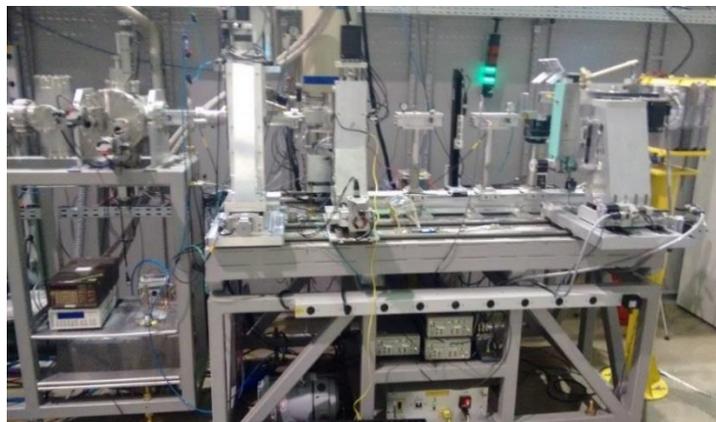


Figura 13 Equipo de EXAFS.

Los datos de conversión de píxel a energía se realizaron comparando mediciones de espectros XANES que caracterizan la película de Au de referencia (Au foil). El tamaño de paso de energía en los espectros resultantes fue aproximadamente de 0.3 eV. Se realizó la normalización de datos y el análisis con el software Athena. Los espectros XANES del Au-L_{III} fueron calibrados con la película de Au de referencia, medida en modo de fluorescencia. El borde se representa como el punto de inflexión del primer pico de absorción a 11919 eV. El valor exacto del borde de absorción para cada espectro se encontró al determinar el máximo de la primera derivada de los datos en la región donde la absorbancia aumenta drásticamente. Los datos se normalizaron dividiendo la intensidad de absorción por la altura del borde de absorción.

En esta tesis se usarán las siguientes definiciones de conversión, selectividad y rendimiento para las dos reacciones de estudio

Definiciones utilizadas en la deshidrogenación de propano a propileno

La conversión de propano y selectividad a propileno fueron calculadas según las siguientes expresiones:

$$X = \frac{F_i C_3H_8 - F_f C_3H_8}{F_i C_3H_8}$$

$$Sel = \frac{F_{C_3H_6}}{F_i C_3H_8 - F_f C_3H_8}$$

Dónde: X = Conversión; $F_{i C_3H_8}$ = Flujo de entrada de propano; $F_{f C_3H_8}$ = Flujo de salida de propano; Sel = Selectividad; $F_{C_3H_6}$ = Flujo de propileno.

Definiciones utilizadas en la epoxidación de propileno a óxido de propileno

$$\% \text{ Conversion} = \frac{\text{moles de todos los productos detectados en el CG}}{\text{moles de propileno alimentados}}$$

$$\% \text{ Selectividad} = \frac{\text{moles de OP}}{\text{moles de todos los productos detectados}}$$

$$\text{Rendimiento de OP} = \frac{\text{moles de OP}}{\text{g - cat} * \text{h}}$$

$$\text{Rendimiento de OP} = \frac{\text{moles de OP}}{\text{g - Au} * \text{h}}$$

$$\text{Rendimiento de OP} = \frac{\text{moles de OP}}{\text{g - Ti} * \text{h}}$$

La conversión de propileno y la selectividad del óxido de propileno se definieron de la siguiente manera según la estequiometría de las reacciones que se efectúan:

Conversión de propileno ($X_{C_3H_6}$) = moles de (oxigenados + $CO_2/3$) / moles de propileno en la alimentación.

Selectividad del producto (S_{OP}) = moles del producto correspondiente / moles de (oxigenado + $CO_2/3$)

Los productos oxigenados secundarios fueron acetaldehído, acetona, propionaldehído, y acroleína además de productos secundarios como CO_2 , H_2O y propano.

Capítulo 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN (DESHIDROGENACIÓN)

5.1.- Deshidrogenación de propano a propileno

En esta sección se presentan y discuten los resultados de la evaluación catalítica en la deshidrogenación de propano y la caracterización de los catalizadores Pt-Sn/K-100 y Pt-Sn/S-100. Debe enfatizarse que, con base en la literatura, el principal problema en la deshidrogenación catalítica de propano es la desactivación catalítica por deposición de coque y el rompimiento de propano principalmente a metano y etileno.

5.1.1.- Efecto del contenido Sn en catalizadores Pt-Sn/K-100

La Figura 14 presenta una comparación de la producción del propileno durante 325 minutos de reacción con los catalizadores 0.5-Pt/K-100 y 0.5-Pt-Sn/K-100 con porcentaje de Sn de 0, 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0% en peso.

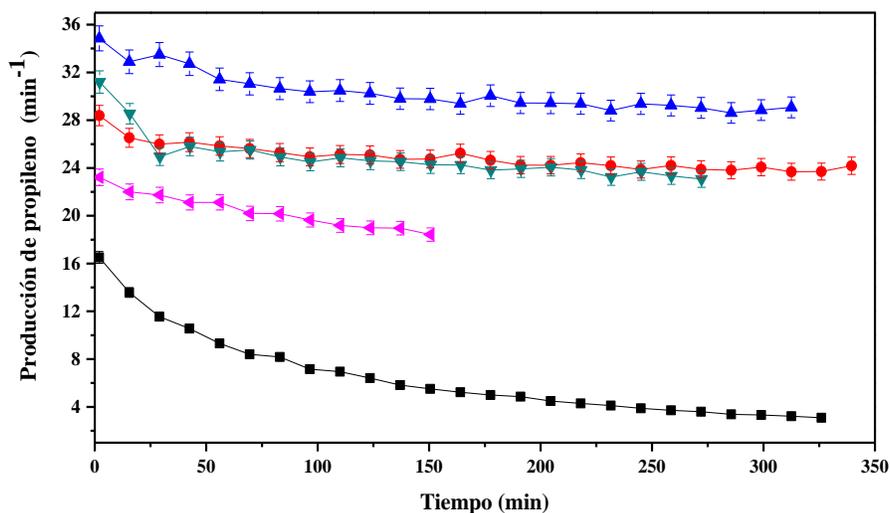


Figura 14 Producción de propileno en función del tiempo de reacción, usando el catalizador Pt/K-100 con carga fija de platino de 0.5% y Pt-Sn/K-100 con cargas de estaño de ■ 0, ● 0.5, ▲ 1.0, ▼ 1.5 y ▲ 2.0%.

Todos los catalizadores muestran una producción inicial de propileno que depende de la composición catalítica. El efecto de la adición de estaño al catalizador 0.5-Pt/K-100 parece tener dos funciones principales: incrementar la producción de propileno y disminuir la

desactivación catalítica observada durante los primeros 100 min de reacción en el catalizador 0.5-Pt/K-100. Estos resultados están de acuerdo con reportado con Pt y Pt-Sn/SBA-15⁵⁰. Kumar y col.⁵⁰ indican el efecto benéfico de la adición de 1.3% en peso de Sn en la estabilidad de catalizadores 1.2-Pt/SBA-15. Los resultados aquí mostrados indican que el efecto depende además de la carga metálica de Sn y prevalece aún a cargas menores de Pt (0.5% en Peso en este caso). Como diferencia, en este trabajo se usó el silicato mesoporoso KIT-6 como soporte el cual tiene canales interconectados que ayudan a evitar la desactivación rápida debida al depósito de coque. La producción máxima de propileno se registra con el catalizador bimetalico 0.5Pt-1.0Sn/K-100 y la menor producción con el catalizador monometálico 0.5Pt/K-100.

Conforme transcurre el tiempo de reacción el comportamiento del perfil de formación de propileno desciende más rápidamente cuando no hay estaño presente (catalizador 0.5Pt/K-100) y cuando éste se agrega, la tendencia a la disminución se atenúa sustancialmente; solo se manifiesta una ligera tendencia al descenso para todas las cargas de estaño, indicando que el estaño tiene la función de evitar la desactivación del catalizador por el mecanismo de deposición de coque en el intervalo estudiado. Sin embargo, las tendencias de desactivación de los catalizadores con cargas mayores que 1% de estaño son debidas al exceso de estaño en el catalizador, bloqueando probablemente algunos sitios activos de platino⁵⁰.

La Figura 15 presenta la evolución del porcentaje de conversión de propano con respecto al tiempo durante la reacción de deshidrogenación de propano utilizando los catalizadores con 0.5% en peso de Pt y cargas de Sn de 0-2% en peso.

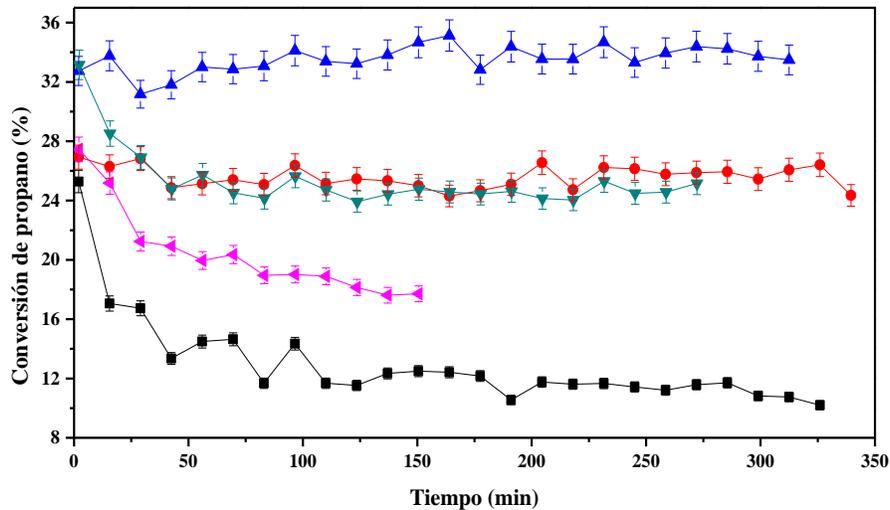


Figura 15 Conversión de propano en función del tiempo de reacción usando el catalizador Pt/K-100 con carga fija de platino de 0.5% y Pt-Sn/K-100 con cargas de estaño de ■ 0, ● 0.5, ▲ 1.0, ▼ 1.5 y ◄ 2.0%.

Se observa un comportamiento análogo al de la producción de propileno. Para el caso de 0.5%Pt/K-100, la conversión decrece significativamente desde 25% hasta el 17% en 13 minutos, luego la tendencia al descenso disminuye hasta que no cambia con el tiempo en el intervalo de 120-280 min, logrando un valor de 10% de conversión y luego se advierte un ligero descenso. Esta desactivación se debe principalmente a la deposición de coque sobre los sitios activos del catalizador.

La adición de estaño permite obtener catalizadores que presentan mayor conversión y mantenerla prácticamente constante en el tiempo. Esto se atribuye al efecto promotor del estaño que además mejora la dispersión del Pt⁸, facilitando también la difusión de las especies de coque desde la superficie de los metales hacia el soporte.

Se puede observar también que para una carga de Sn de 1.0% en peso, la conversión se mantiene en 33%. Un aumento del contenido de Sn a 1.5%, indica una conversión inicial de 33%, que disminuye a 24% y luego se mantiene constante. Esta conversión equivale a la obtenida con el catalizador con una carga de Sn de 0.5% en peso. Lo anterior indica que el catalizador 0.5Pt-1.0Sn/K-100 contiene la carga óptima de Sn de 1 % en peso, y que cantidades menores o adicionales de estaño inhiben, o bien disminuyen o bloquean sitios activos^{8, 50}.

El catalizador con 2.0% de Sn presenta el mayor efecto inhibitorio ya que la conversión inicial es 27%, la cual disminuye durante los primeros 50 minutos hasta 20% de conversión. El contenido óptimo de Sn en el catalizador 0.5Pt-1.0Sn/K-100 está relacionado con la formación y estabilidad de aleaciones Pt-Sn, ha sido relacionada con la inhibición a las reacciones formadoras de coque, lo cual está directamente relacionado con la estabilidad catalítica y la desactivación observada. La Figura 16 presenta la selectividad hacia propileno de los catalizadores evaluados.

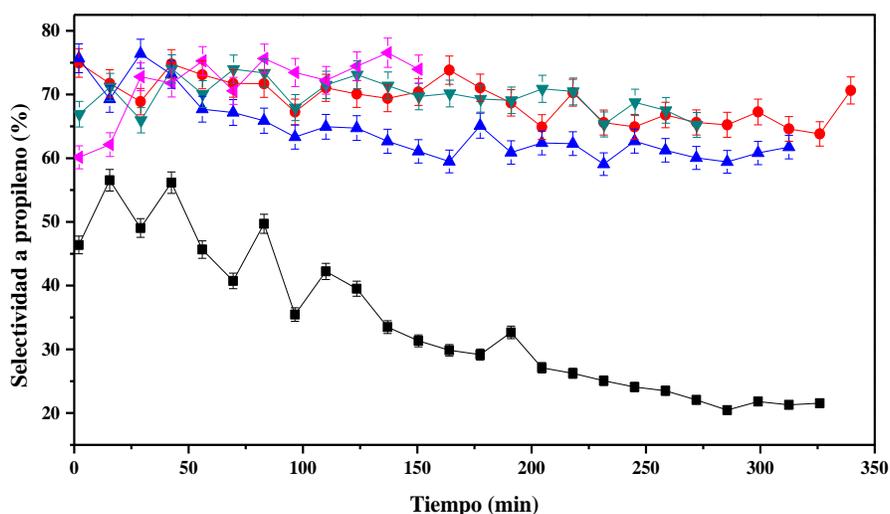


Figura 16 Selectividad hacia propileno en función del tiempo de reacción, usando el catalizador Pt/K-100 con carga fija de platino de 0.5% y Pt-Sn/K-100 con cargas de estaño de ■ 0, ● 0.5, ▲ 1.0, ▼ 1.5 y ◄ 2.0%.

Se observa que en ausencia del estaño (0.5Pt/K-100), la selectividad hacia propileno inicia en 55 % y tiene una tendencia al descenso mucho mayor que aquella que aquella para los catalizadores con estaño. En este caso, el perfil de selectividad se encuentra muy por debajo de los perfiles de los catalizadores que contienen Sn, el valor inicial de selectividad a propileno es 53% mientras que el valor mínimo es de 20% a los 325 minutos de reacción. Al agregar Sn ocurre un incremento notable tanto en la selectividad y en la estabilidad catalítica hacia la deshidrogenación. Esto se atribuye principalmente al efecto que del Sn para suprimir reacciones de hidrogenólisis e isomerización, incrementando la dispersión del Pt, minimizando la sinterización del mismo y suprimiendo los sitios ácidos del soporte⁵.

Además, la selectividad es menos afectada por la carga de Sn en los catalizadores; todos los catalizadores con 0.5 a 2% de Sn en peso mantienen una franja de selectividad a propileno entre 65 a 75%. Además, prácticamente en todos los catalizadores que contienen Sn, la selectividad es constante en el tiempo de reacción evaluado y no parece afectarse aún a altas cargas de Sn.

La Figura 17 presenta los perfiles frecuencia de recambio (TOF de las siglas en ingles de Turnover Frequency) para todos los catalizadores en función del tiempo. Este cálculo, hace referencia al número de veces que se completa la reacción química (ciclo catalítico) por unidad de tiempo¹⁰³, para este caso, se consideró que la totalidad del platino depositado se encuentra disponible para la reacción, es decir 100% de dispersión de Pt. Los TOF se obtuvieron de acuerdo a la siguiente ecuación¹⁰⁴:

$$TOF = \frac{F_{propano} \times X_{propano}}{m_{cat} \times X_{Pt} \times D_{Pt}/M_{Pt}}$$

Donde $F_{propano}$ es el flujo molar de propano; $X_{propano}$ es la conversión de propano; m_{cat} es la masa de catalizador utilizada; X_{Pt} es la fracción másica de platino en el catalizador; D_{Pt} es la dispersión del platino, es decir, la fracción del platino disponible para la reacción y M_{Pt} es la masa atómica del platino.

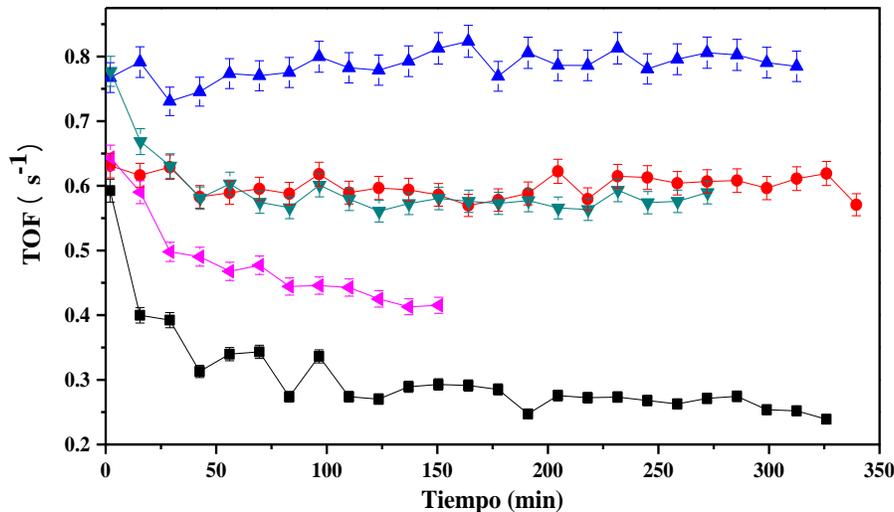


Figura 17 TOF en función del tiempo de reacción usando el catalizador Pt/K-100 con carga fija de platino de 0.5% y Pt-Sn/K-100 con cargas de estaño de ■ 0, ● 0.5, ▲ 1.0, ▼ 1.5 y ◄ 2.0%.

Se puede apreciar un cambio significativo en el TOF conforme se agrega y aumenta la carga de Sn. Para el caso del catalizador monometálico (0.5Pt/K-100) se observa rápida desactivación, mientras que en los catalizadores con Sn esta velocidad de desactivación se ve disminuida hasta ser prácticamente cero, lo que indica el rompimiento del ciclo catalítico. En catalizador 0.5Pt-1.0Sn/K-100, es el más activo, selectivo y estable para la reacción de deshidrogenación de propano.

5.1.2.- Cuantificación de coque depositado por Análisis Termogravimétrico.

Los tres catalizadores con el mayor rendimiento en la formación de propileno, 0.5Pt-0.5Sn/K-100, 0.5Pt-1.0Sn/K-100 y 0.5Pt-1.5Sn/K-100, se analizaron mediante experimentos de TGA para cuantificar el coque depositado en el catalizador asumiendo que la pérdida de peso por encima de 120 °C se asigna a la descomposición del coque y el peso restante corresponde al catalizador (Tabla 8).

Tabla 8 Determinación del coque depositado en los catalizadores 0.5Pt-0.0Sn/K-100, 0.5Pt-0.5Sn/K-100, 0.5Pt-1.0Sn/K-100 y 0.5Pt-1.5Sn/K-100 por TGA.

% Sn en catalizador	Tiempo de reacción (h)	Coque depositado (µg ; %p)	Coque depositado (µg/h)
0.5	3.41	117 ; 2.32	34.31
1.0	5.44	80 ; 1.56	14.71
1.5	2.95	37 ; 0.73	12.55

La cantidad de coque depositado por hora disminuye al incrementar % en peso de Sn en los catalizadores, es decir, de esta forma es claro que uno de los efectos del Sn es la inhibición de reacciones que depositan coque y de ahí la inhibición a la desactivación. Vale la pena mencionar que la conversión en estos dos catalizadores se mantuvo después de unos minutos en reacción, por lo tanto, los catalizadores pueden manejar la formación de coque sin perder actividad (bloqueo del sitio activo o poro)⁶. En la literatura hay informes en los que los catalizadores se desactivan drásticamente con un % en peso similar de coque depositado sobre el catalizador^{7, 105}. Esto sugiere que el soporte KIT-6 utilizado en el catalizador puede manejar los depósitos de coque fácilmente sin ninguna pérdida de actividad durante el tiempo de experimentación.

5.1.3.- Difracción de Rayos X de alto ángulo

En esta sección se presentan los resultados de la caracterización de difracción de rayos X de los catalizadores 0.5Pt/K-100 con diferentes cargas de estaño. La Figura 18 presenta los patrones de difracción de rayos X obtenido para todos los catalizadores antes de ser evaluados en la deshidrogenación de propano.

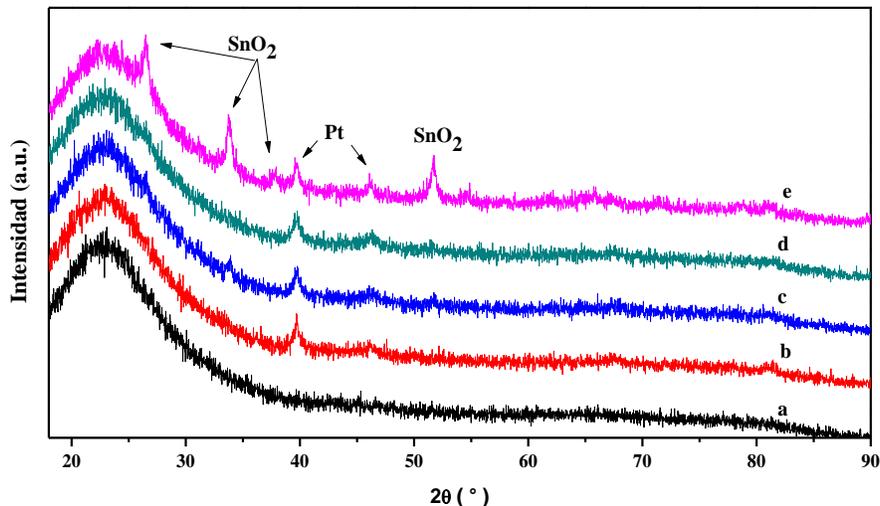


Figura 18 Difracción de Rayos X usando el catalizador Pt/K-100 con carga fija de platino de 0.5 % y Pt-Sn/K-100 con cargas de estaño de —(a) 0, —(b) 0.5, —(c) 1.0, —(d) 1.5 y —(e) 2.0 % antes de reacción.

Se muestran los patrones de difracción de ángulo alto de los catalizadores de Pt y Pt-Sn soportados en KIT-6. En el caso del catalizador monometálico de Pt no se observa evidencia de partículas soportadas en el catalizador, debido posiblemente a que el tamaño de las partículas de platino es tan pequeño que está por debajo del límite de detección⁵⁰. En el caso del catalizador con 0.5% Sn se puede apreciar la aparición de un pico en $2\theta = 39.8^\circ$ correspondiente a la cara de reflexión (111) de la estructura cúbica del platino metálico. Al aumentar la carga de estaño hasta 1.5% en peso se puede apreciar la aparición de un segundo pico aproximadamente en $2\theta = 46.2^\circ$ correspondiente a la reflexión (200) de la estructura del platino metálico¹⁰⁶. Este comportamiento es contrario al reportado¹⁰⁷ donde se demostró que el estaño favorece la dispersión del platino en ciertos soportes, según la información obtenida a partir de estos difractogramas, se podría afirmar que en el caso de KIT-6 como soporte, el estaño tiene un efecto contrario, aglomerando las partículas de platino, por lo que se detectan con mayor facilidad en los catalizadores con mayores cargas de estaño.

En el caso del catalizador con mayor carga de estaño, se pueden observar también cuatro picos más en $2\theta = 26.5^\circ$, 33.7° , 37.6° y 52° , correspondientes a las especies de óxido de estaño (SnO₂)¹⁰⁸.

La Figura 19 presenta los resultados de difracción de rayos X usando el catalizador Pt/K-100 después de reacción.

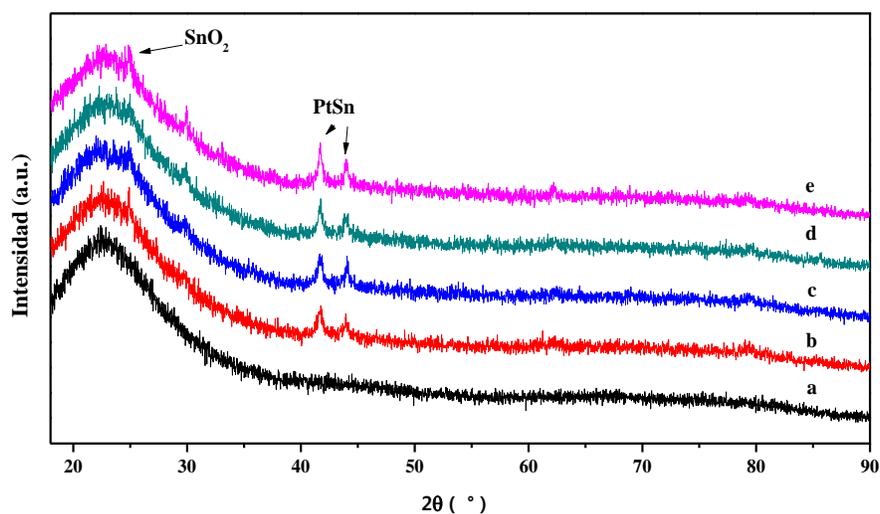


Figura 19 Difracción de Rayos X usando el catalizador Pt/K-100 con carga fija de platino de 0.5 % y cargas de estaño de —(a) 0, —(b) 0.5, —(c) 1.0, —(d) 1.5 y —(e) 2.0 % después de reacción.

Posterior a la reacción, los catalizadores fueron sometidos a esta técnica para conocer los cambios estructurales sufridos por los mismos durante el proceso de reacción. En la Figura 19 se muestran los patrones de difracción de rayos X de los catalizadores. Se puede observar que los picos asignados a las partículas metálicas de platino se encuentran ausentes al igual que los picos atribuidos al óxido de estaño, esto implica la formación de la aleación PtSn observada en $2\theta = 41.5$ y 44° ¹⁰⁹. El pico en $2\theta = 25.4^\circ$ corresponde a SnO₂. Entonces, debido a la desaparición de los picos correspondientes a las partículas de platino metálico y aparición de los picos de la aleación PtSn, es posible suponer que esta aleación es la responsable de la actividad de los catalizadores de Pt-Sn soportados en KIT-6^{50, 110}. En todos los casos, todo el platino tiende a formar la aleación PtSn. Sin embargo, puede observarse que sólo en el catalizador 0.5Pt-1.0Sn/K-100, la relación entre la altura de los picos en $2\theta = 41.5$ y 44° es cercana a uno, lo que implica que la aleación PtSn sólo se forma adecuadamente cuando el catalizador contiene 0.5% Pt y 1.0% de Sn, es decir cuando la carga de catalizador tiene un exceso de 0.5% en peso de Sn respecto a la estequiometría de la aleación. Debido a esto la actividad de este catalizador es mayor y la desactivación es mínima. La estructura de KIT-6

permite en este caso mantener la estabilidad catalítica impidiendo el bloqueo de sitios activos por deposición de coque. Estos resultados se comprobaron por microscopía electrónica de alta resolución. La siguiente Figura muestra los resultados de espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) para el catalizador 0.5Pt-1.0Sn/K-100 y el análisis de una micrografía es la siguiente:

Metallurgical and Biological Thin Section Correction
Acceleration Voltage =200 kV Take-off Angle = 1.00 deg

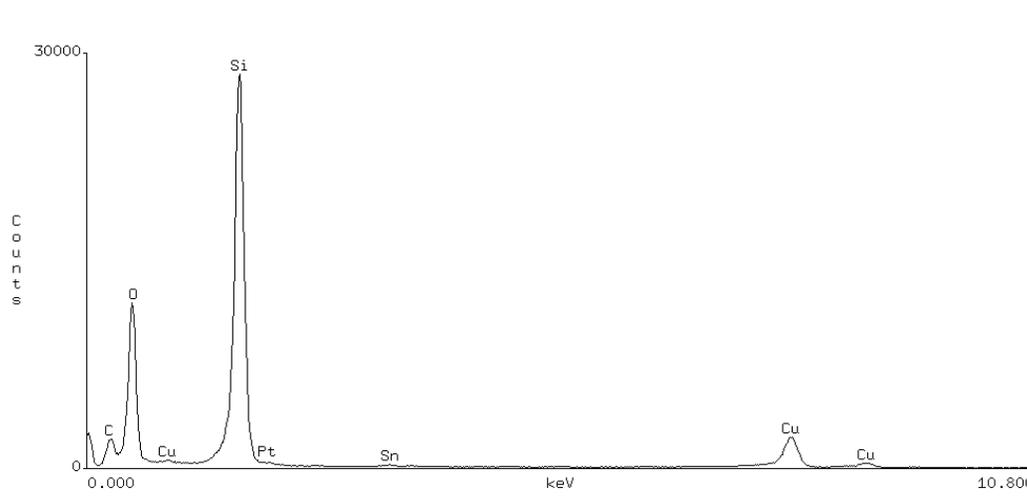
Element	Counts	K-Rel x,O	K-Std x,O	Wt %	Atom %	No. of Cations
O -K	98527	1.000	---	42.26	56.90	---
Pt-L	2344	1.009	---	1.01	0.11	0.047
Sn-L	3126	0.661	---	0.89	0.16	0.068
Si-K	342169	0.380	---	55.84	42.83	18.065
Total				100.00	100.00	18.180

The number of cation results are based upon 24 Oxygen atoms

Metallurgical and Biological Thin Section Correction
Acceleration Voltage =200 kV Take-off Angle = 1.00 deg

Element	Counts	K-Rel x,O	K-Std x,O	Wt %	Atom %	No. of Cations
O -K	98539	1.000	---	95.70	99.52	---
Pt-L	2344	1.009	---	2.30	0.20	0.047
Sn-L	3126	0.661	---	2.01	0.28	0.068
Total				100.00	100.00	0.115

The number of cation results are based upon 24 Oxygen atoms



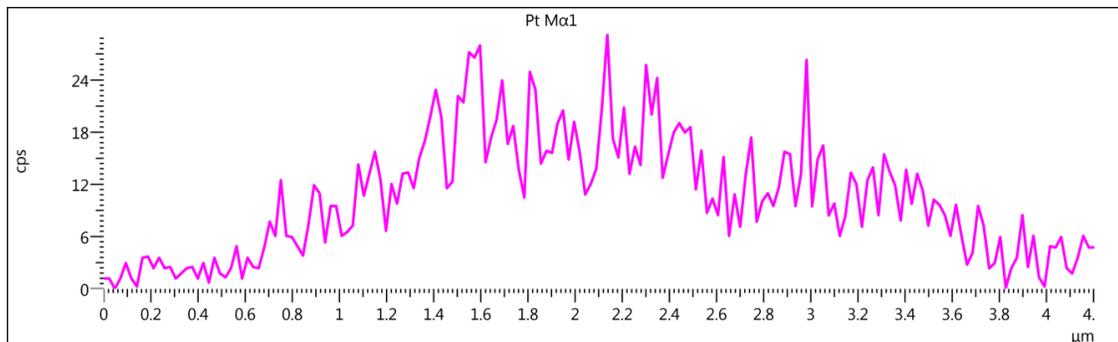
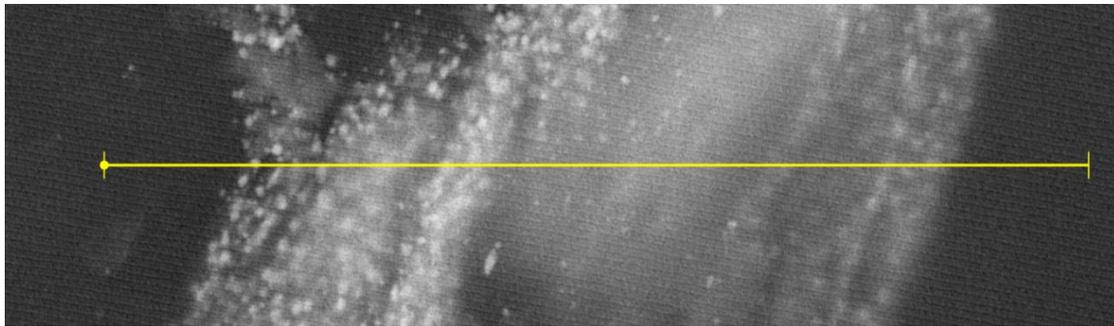


Figura 20 EDS 0.5Pt-1.0Sn/K-100

La conectividad del soporte KIT-6 tiene mayor eficiencia de los catalizadores durante reacción y fueron más resistentes a la formación de coque. La explicación es que la porosidad interconectada del soporte KIT-6 permite una difusión efectiva de las moléculas voluminosas, así evitando la formación de coque. Los experimentos en este capítulo muestran estabilidad de los catalizadores KIT-6 presentan una tasa de desactivación menor.

CAPITULO 6: RESULTADOS Y DISCUSIÓN (EPOXIDACIÓN)

6.1.- Epoxidación de propileno a óxido de propileno

En esta sección se presentan los resultados para epoxidación de propileno que es la segunda reacción que se estudia en este proyecto. Se van a discutir los resultados de reacción y caracterización para los catalizadores de Au-Ti/K-080 (PR), Au-Ti/K-100 (PR) y (AS), Au-Ti/K-120 (PR) y Au-Ti/S-100 (PR) y (AS).

6.1.1- Efecto en la variación de la relación molar de Ti/Si en los catalizadores Au-Ti/K-100 (PR)

La Figura 21 presenta la velocidad de formación del óxido de propileno para los catalizadores de Au-Ti/K-100 (PR) con diferentes relaciones molares de Ti/Si.

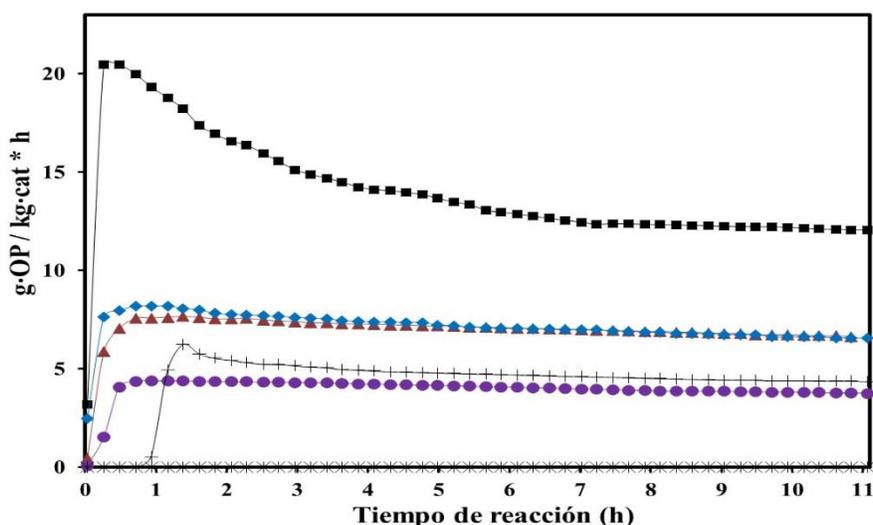


Figura 21 Velocidad de formación de OP por kg-cat para los catalizadores Au-Ti/K-100 con relaciones molares de Ti/Si: * 1 + 3% ● 6% ◆ 9% ■ 13% ▲ 16%. Método de síntesis (PR) y $T_R=150$ °C.

Se observa que al incrementar la relación molar de Ti/Si de 1%, 3%, 6%, 9% y a 13% se incrementa la velocidad de producción, pues cada vez los perfiles están uno encima de otro. Sin embargo, al incrementar a 16% se observa un descenso pues el correspondiente viene a coincidir prácticamente con el de 9%. Lo anterior indica que la relación óptima tiene un valor

alrededor del 13% debido a la formación de titanio en forma tetraédrica y en relaciones mayores (16%) el material forma titanio octaédrico, según lo reportado en los titanosilicatos en la literatura.

No existe reacción química con una relación molar de Ti/Si del 1% de, mientras que con 3%, tampoco se verifica reacción química durante la primera hora, pero en cuanto inicia se verifica un incremento drástico hasta alcanzar 6 g·OP/kg·cat* h, y luego ocurre una muy ligera tendencia al descenso tal que, al finalizar el experimento, a las 11 h de reacción la producción es de 5 g·OP/kg·cat*h. Con las cargas de 6, 9, 13 y 16% la reacción se verifica desde el primer momento y en todos los casos, durante los primeros minutos del experimento se da un incremento súbito hasta alcanzar una máxima producción y luego se reporta un perfil de producción casi plano con excepción del perfil correspondiente al 13% donde ocurre un descenso muy importante, desde el valor máximo de 21 g·OP/kg·cat*h hasta 12 g·OP/kg·cat*h.

6.1.2.- Efecto en la variación de la relación molar de Ti/Si en los catalizadores Au-Ti/S-100 (PR)

La Figura 22 presenta la velocidad de formación del óxido de propileno para los catalizadores de Au-Ti/S-100 (PR) con diferentes relaciones molares de Ti/Si.

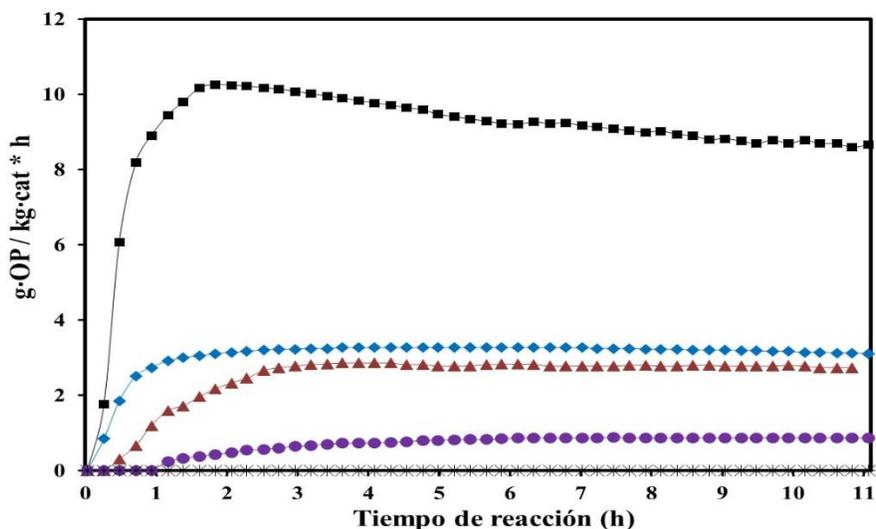


Figura 22 Velocidad de formación de OP por kg-cat para los catalizadores Au-Ti/S-100 con relaciones molares de Ti/Si: * 1 + 3% ● 6% ◆ 9% ■ 13% ▲ 16%. Método de síntesis (PR) y $T_R=150\text{ }^\circ\text{C}$.

Se observa que no se verifica reacción química con las cargas 1 y 3%. A partir de ahí, con las cargas 6, 9, 13 y 16% el comportamiento es cualitativamente muy similar a lo obtenido con los materiales Au-Ti/K-100 (PR). De nuevo al incrementar la carga el perfil correspondiente a cada carga resulta uno arriba del otro, hasta alcanzar un valor óptimo de 13% ya que el perfil de 16% desciende drásticamente e incluso se encuentra por debajo de aquel de 9%. Con este soporte, la reacción química no arranca desde el inicio del experimento para las cargas de 6 y 9% y de nuevo una vez que se alcanzan los máximos en cada perfil la tendencia es prácticamente constante con excepción del perfil del 13%.

Comparando los resultados obtenidos con Au-Ti/K-100 (PR) reportados en la Figura 21 y con Au-Ti/S-100 (PR) reportados en la Figura 22, se observa que las mayores producciones corresponden al catalizador Au-Ti/K-100 (PR) con relación molar de 13% y por esta razón se selecciona este material para estudiar el efecto de la temperatura de reacción y efecto de la temperatura de hidrotreamiento.

6.1.3.- Efecto de la temperatura de reacción para el catalizador Au-Ti/K-100 (PR)

Los resultados de temperatura de reacción (T_R) anteriores corresponden a todos los catalizadores y fueron obtenidos a $150\text{ }^\circ\text{C}$. El mejor catalizador fue el Au-Ti/K-100 (PR) con

relación molar de Ti/Si=13% y por lo mismo se seleccionó para estudiar el efecto de la temperatura de reacción, el cual se reporta en la Figura 23.

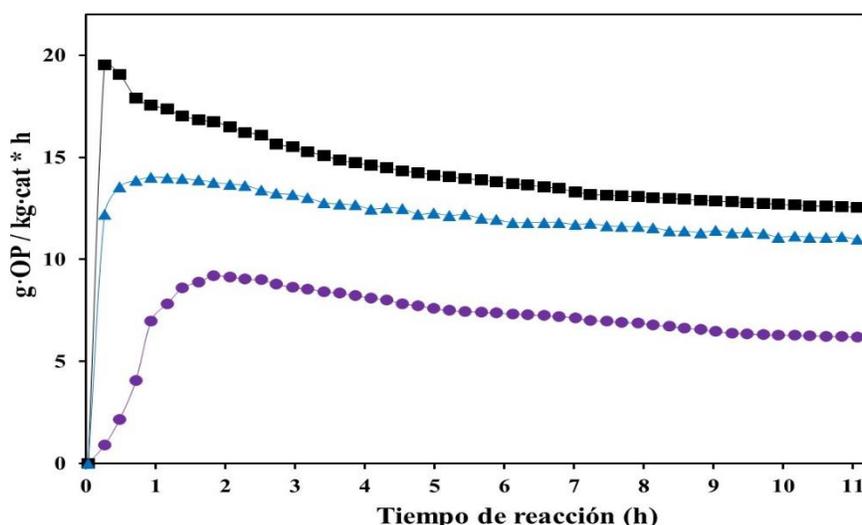


Figura 23 Producción de óxido de propileno con variación de temperatura de reacción ● Au-Ti/K-100 (PR) $T_R=100\text{ }^\circ\text{C}$ ■ Au-Ti/K-100 (PR) $T_R=150\text{ }^\circ\text{C}$ ▲ Au-Ti/K-100 (PR) $T_R=200\text{ }^\circ\text{C}$. Relación molar de Ti/Si=13%.

Se observa que a la temperatura de reacción de $100\text{ }^\circ\text{C}$ el perfil de producción de óxido de propileno contra tiempo de reacción contiene un máximo de $0.12\text{ g}\cdot\text{OP}/\text{kg}\cdot\text{cat}\cdot\text{h}$ a las 2 h y luego un descenso hasta alcanzar $0.07\text{ g}\cdot\text{OP}/\text{kg}\cdot\text{cat}\cdot\text{h}$ a las 11 h. Al incrementar la temperatura de reacción a $150\text{ }^\circ\text{C}$, se observa un súbito incremento hasta $0.27\text{ g}\cdot\text{OP}/\text{kg}\cdot\text{cat}\cdot\text{h}$ a los 26 min y luego un descenso hasta alcanzar $0.17\text{ g}\cdot\text{OP}/\text{kg}\cdot\text{cat}\cdot\text{h}$ a las 11 h. Al incrementar aún más la temperatura de reacción hasta los $200\text{ }^\circ\text{C}$ se reporta un perfil que se mantiene por debajo de aquel para $150\text{ }^\circ\text{C}$, manifestándose así un efecto negativo en el incremento de temperatura ya que el catalizador pierde eficiencia. Adicionalmente temperatura de reacción elevadas tiene un mayor costo energético. Por lo anterior la temperatura óptima de reacción es alrededor de $150\text{ }^\circ\text{C}$. El propileno se convierte a acetaldehído, óxido de propileno, acroleína y acetona.

La Figura 24 presenta los perfiles de conversión de propileno contra tiempo a diferentes temperaturas de reacción.

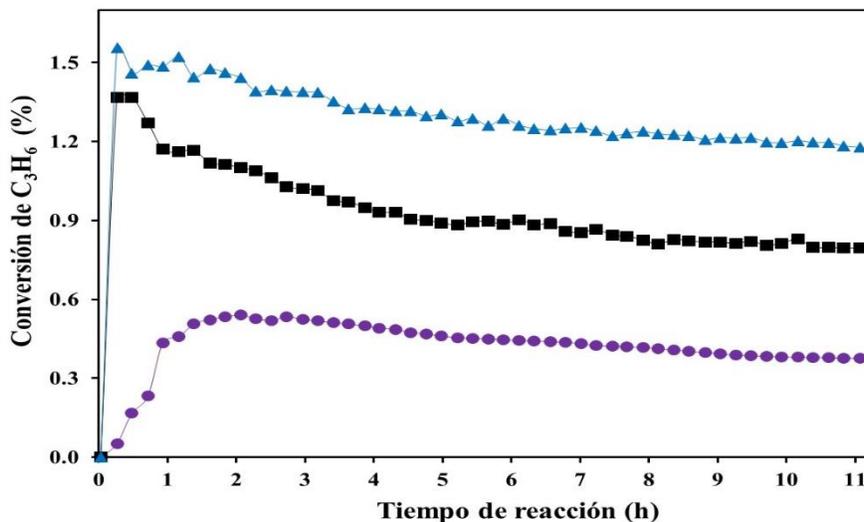


Figura 24 Conversión de C₃H₆ contra tiempo de reacción: Efecto de la variación de temperatura de reacción ● Au-Ti/K-100 (PR) T_R=100 °C ■ Au-Ti/K-100 (PR) T_R=150°C ▲ Au-Ti/K-100 (PR) T_R=200°C. Relación molar de Ti/Si=13% y T_H=100 °C.

Se observa que al incrementar la temperatura de reacción se incrementa la conversión alcanzándose a 200 °C la conversión máxima 1.4 %, los comportamientos de los perfiles son muy semejantes a aquellos de la producción de óxido de propileno. Ciertamente estos son bajos porcentajes de conversión obtenidos con Au-Ti/K-100 y también se han reportado conversiones bajas para materiales Au-Ti/MCM.

La Figura 25 presenta la selectividad a oxido de propileno en función del tiempo para tres temperaturas de reacción.

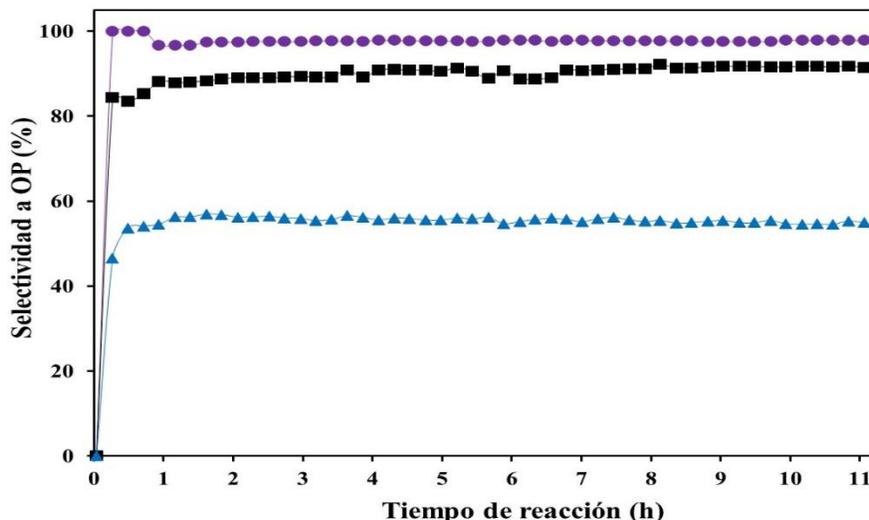


Figura 25 Selectividad a óxido de propileno contra tiempo de reacción: Efecto de la variación de temperatura de reacción ● Au-Ti/K-100 (PR) $T_R=100\text{ }^\circ\text{C}$ ■ Au-Ti/K-100 (PR) $T_R=150\text{ }^\circ\text{C}$ ▲ Au-Ti/K-100 (PR) $T_R=200\text{ }^\circ\text{C}$. Relación molar de Ti/Si=13%.

Se observa que los comportamientos de los perfiles de selectividad a óxido de propileno son opuestos aquellos de la conversión de propileno, ya que al incrementar la temperatura disminuye la selectividad, alzándose el valor máximo a $100\text{ }^\circ\text{C}$ con un 100% correspondiendo a un 0.6% de conversión. En cambio, el menor valor de selectividad de 50% es obtenido a los $200\text{ }^\circ\text{C}$ corresponde a una conversión del 1.5%. Lo anterior indica que la selectividad hacia óxido de propileno no se favorece a elevadas temperaturas debido a que se producen otros compuestos no deseados y además, el esquema de reacciones y mecanismo de reacciones se ve afectado por la temperatura.

En este trabajo se seleccionó la temperatura de reacción de $150\text{ }^\circ\text{C}$ la cual permite obtener una selectividad intermedia del 90 % con una conversión de 1.0%.

6.1.4.- Efecto de la variación en la temperatura de hidrotratamiento (T_H) para el catalizador Au-Ti/K-YYY (PR)

Los resultados anteriores de síntesis corresponden a todos los catalizadores y fueron obtenidos con temperatura de hidrotratamiento (T_H) de $100\text{ }^\circ\text{C}$. El mejor catalizador fue el Au-Ti/K-100 (PR) con relación molar de Ti/Si=13% y por lo mismo se seleccionó para

estudiar el efecto de la temperatura de hidrotatamiento que modifica el tamaño de poro en la silica KIT-6 que se reporta en la Figura 26.

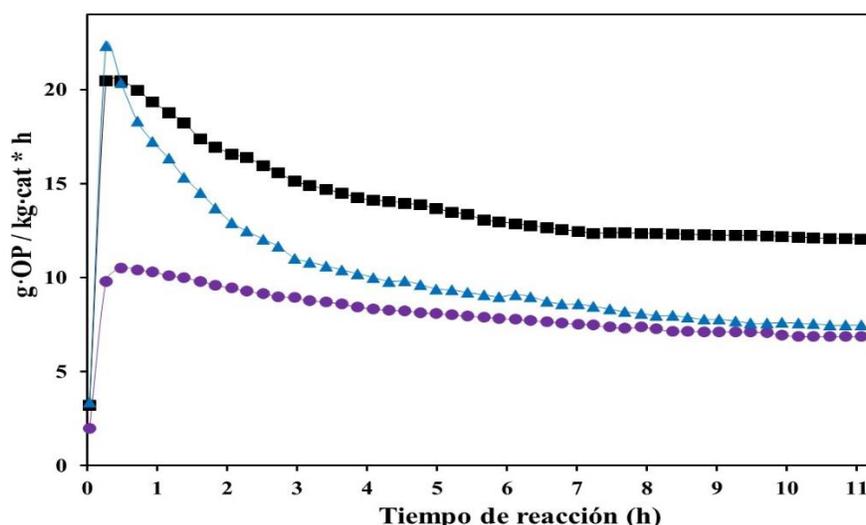


Figura 26 Producción de óxido de propileno contra el tiempo de reacción: Efecto de la variación de la temperatura de hidrotatamiento en la silica KIT-6 ● Au-Ti/K-080 (PR) T_H 80 °C ■ Au-Ti/K-100 (PR) T_H 100°C ▲ Au-Ti/K-120 (PR) T_H 120°C. Relación molar Ti/Si=13% y T_R =150 °C.

Se observa que a 80 °C que el perfil de producción de óxido de propileno tiene un máximo de 0.17 g·OP/kg·cat*h a los 26 min y luego se manifiesta una tendencia al descenso hasta alcanzar un valor de 0.14 g·OP/kg·cat*h a las 11 h. Con la temperatura de 100 °C, el comportamiento del perfil es muy semejante al anterior solo que se encuentra encima, con un valor máximo de 0.27 g·OP/kg·cat*h a los 26 min y con una tendencia al descenso hasta alcanzar 0.17 g·OP/kg·cat*h a las 11 h. Al incrementar la temperatura de hidrotatamiento a 120 °C, de nuevo se reporta un incremento hasta alcanzar un máximo de 0.24 g·OP/kg·cat*h a los 26 min y luego se observa una tendencia al descenso mayor que en los dos casos anteriores tal que a las 1.7 h el perfil se sitúa por debajo de aquel para 80 °C, manifestando una menor eficiencia conforme la temperatura de hidrotatamiento se incrementa. De esta forma la temperatura óptima de hidrotatamiento se encuentra alrededor de 100 °C.

6.1.4.1 Análisis del tamaño de poro

La Figura 27 presenta los perfiles de conversión de propileno contra tiempo de reacción a diferentes temperaturas de hidrotatamiento en la síntesis de la silica tipo KIT-6, la cual nos afecta el tamaño de poro, la temperatura de reacción es de 150 °C.

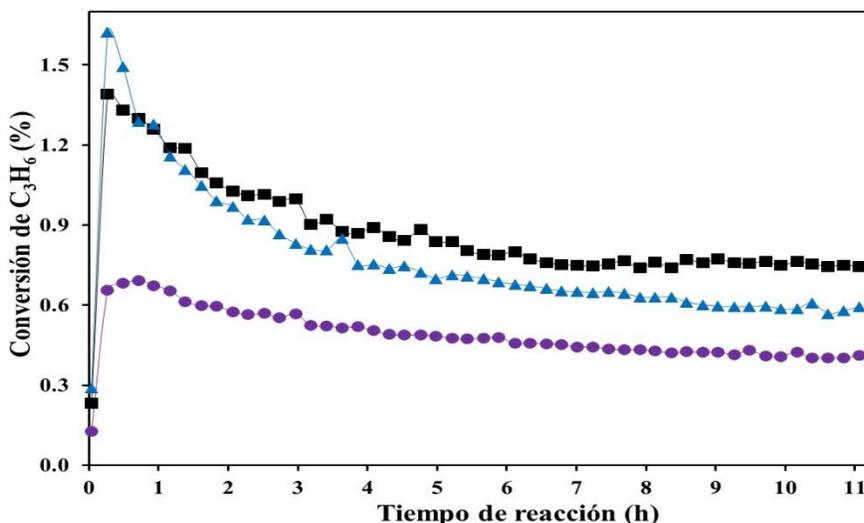


Figura 27 Conversión de C_3H_6 contra el tiempo de reacción: Efecto de la variación de la temperatura de hidrotatamiento en la silica KIT-6 ● Au-Ti/K-80 (PR) ■ Au-Ti/K-100 (PR) ▲ Au-Ti/K-120 (PR). Relación molar Ti/Si=13% y $T_R=150$ °C.

Se observa que a 80 °C, se detecta un máximo de 0.7 % de conversión a 1 h y luego se reporta una moderada tendencia a la baja. Al incrementar la temperatura de hidrotatamiento a 100 °C, el perfil correspondiente se localiza encima del primero mostrando un incremento súbito hasta 1.3 % en 1 h y luego una tendencia al descenso más pronunciada al anterior. Al incrementar aún más la temperatura de hidrotatamiento a 120 °C, el perfil de conversión reporta un incremento súbito hasta 1.5% en 1 h, pero luego la tendencia al descenso es más pronunciada, tal que a partir de 1 h los valores son inferiores a aquellos de 100 °C y esto indica que al incrementar la temperatura de hidrotatamiento tiene un efecto perjudicial.

La Figura 28 presenta los perfiles de selectividad hacia OP contra tiempo de reacción a diferentes temperaturas de hidrotatamiento en la síntesis de la silica tipo KIT-6, la cual nos afecta el tamaño de poro, la temperatura de reacción es de 150 °C.

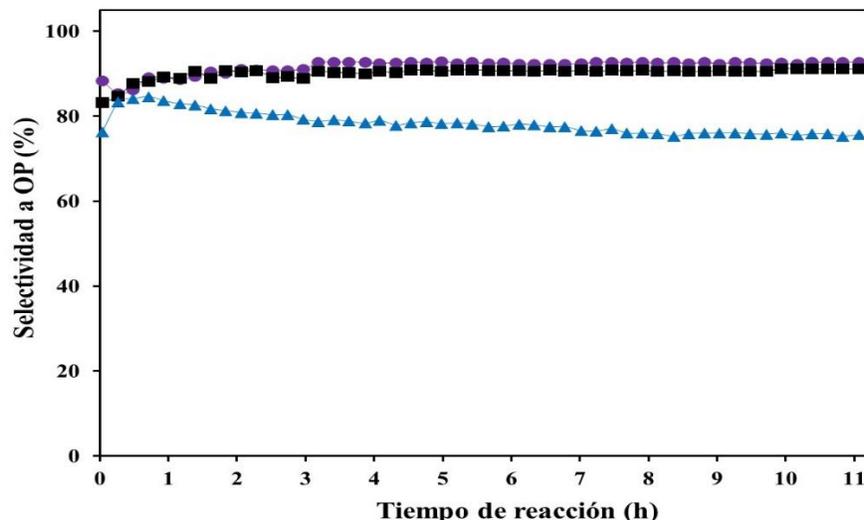


Figura 28 Selectividad a óxido de propileno contra el tiempo de reacción: Efecto de la variación de la temperatura de hidrotatamiento en la silica KIT-6 ● Au-Ti/K-80 (PR) ■ Au-Ti/K-100 (PR) ▲ Au-Ti/K-120 (PR). Relación molar Ti/Si=13% y $T_R=150\text{ }^\circ\text{C}$.

Se observa que los perfiles correspondientes a 80 y 100 °C prácticamente coinciden, y tienen un comportamiento casi plano con un valor constante de aproximadamente de 90 % durante casi todo el tiempo de reacción. Sin embargo, al incrementar aún más la temperatura de hidrotatamiento hasta 120 °C se manifiesta una reducción en la selectividad pues el perfil se encuentra por debajo. La mejor temperatura de hidrotatamiento es de 100 °C porque es la que tiene mayor conversión de 1.2% y selectividad de 86%.

6.1.5- Efecto de la variación del método de síntesis

Las sílices mesoporosas tipo SBA-16 y KIT-6 fueron impregnadas con titanio usando dos métodos hidrotérmicos que son inserción de síntesis directa (AS) y síntesis posterior (PR) se obtienen materiales Ti-SBA-16 y Ti-KIT-6, seguidos por la deposición de las nanopartículas de oro como se describió en la sección experimental, para obtener catalizadores Au-Ti/S-100 y Au-Ti/K-100 con los cuales se realizaron las pruebas catalíticas.

La Figura 29 presenta los perfiles de formación de óxido de propileno contra tiempo de reacción usando los catalizadores anteriores, manteniendo fija la relación molar de Ti/Si al 13 % teórico y variando el método de síntesis.

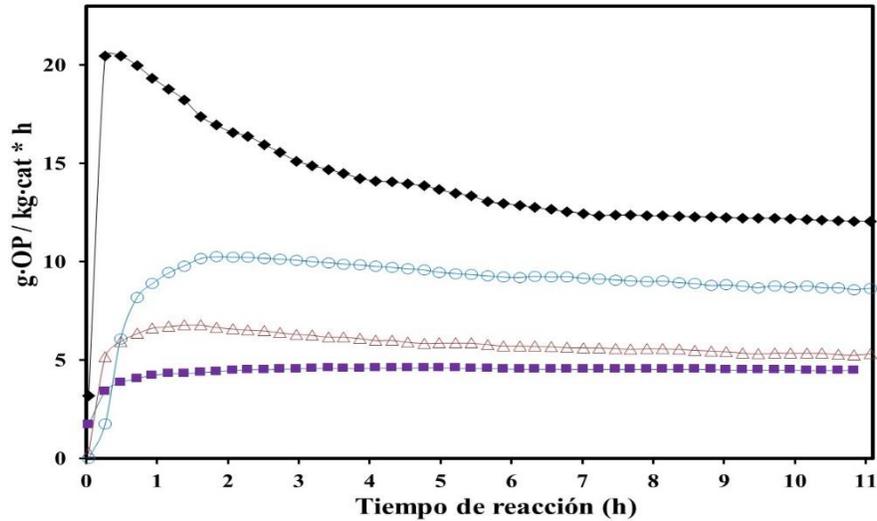


Figura 29 Velocidad de formación de OP por kg-cat para los diferentes catalizadores: ♦ Au-Ti/K-100 (PR) ■ Au-Ti/K-100 (AS) ○ Au-Ti/S-100 (PR) △ Au-Ti/S-100 (AS). Relación molar Ti/Si=13% y $T_R=150$ °C.

Se observa que los catalizadores de tipo (PR) son más eficientes en comparación con los catalizadores de tipo (AS), ya que en primer lugar se reporta una mayor producción de óxido de propileno (OP). El catalizador de Au-Ti/K-100 (PR) reportó la producción más alta, esto se debe a que el material de tipo PR tiene más titanio disponible en la superficie con respecto a los materiales de tipo (AS) donde el titanio está atrapado en la red de sílice.

La diferencia entre los materiales tipo Ti-KIT-6 y Ti-SBA-16 sintetizados por el mismo método se encuentra en la forma y distribución de los poros. La diferencia entre los métodos de síntesis (PR) y (AS) es la disponibilidad del titanio para poder reaccionar y formar los intermediarios en la producción del óxido de propileno.

En general, en todos los casos se observa una producción máxima, donde el máximo más abrupto corresponde al material Au-Ti/K-100 (PR) y luego se reporta también el mayor descenso, mientras que para los otros materiales una vez alcanzado el valor máximo prácticamente se mantiene constante durante todo el tiempo del experimento.

La Figura 30 presenta los perfiles de producción de OP por g·Au contra tiempo de reacción para todos los materiales.

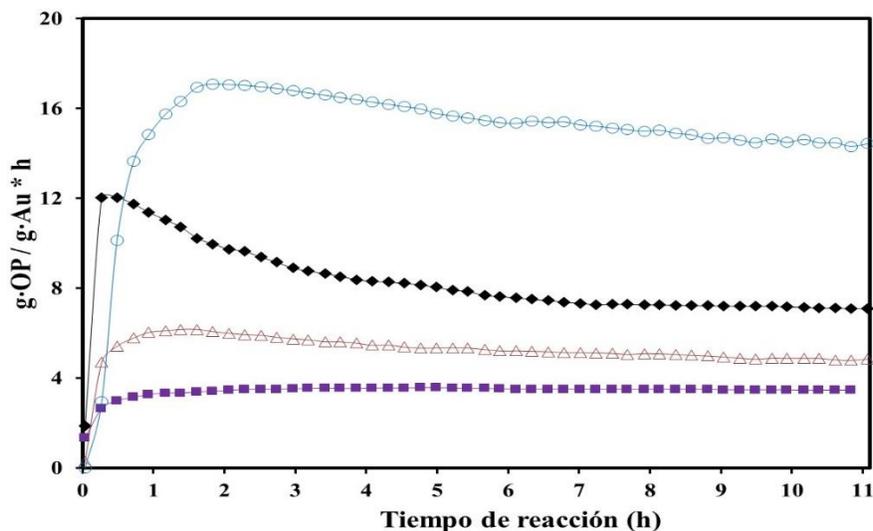


Figura 30 Formación de OP por g·Au para los materiales: \blacklozenge Au-Ti/K-100 (PR) \blacksquare Au-Ti/K-100 (AS) \circ Au-Ti/S-100 (PR) \triangle Au-Ti/S-100 (AS). Relación molar Ti/Si=13% y $T_R=150\text{ }^\circ\text{C}$.

Se observa que el catalizador que reporta mayor producción de OP es el Au-Ti/S-100 (PR) seguido por el Au-Ti/K-100 (PR) luego el Au-Ti/S-100 (AS) y finalmente Au-Ti/K-100 (AS). De nuevo todos los perfiles presentan un máximo, pero en esta ocasión los materiales que fueron sintetizados por el método (PR) presentan un ligero descenso después del máximo, mientras que los catalizadores preparados por el método (AS) prácticamente conservan el valor máximo hasta que termina el experimento.

Con relación a la figura anterior que presenta los perfiles de producción por Kg de catalizador contra tiempo de reacción se observa una diferencia pues ahora la mayor producción se observa para el material Au-Ti/S-100 (PR) y no con el material Au-Ti/K-100 (PR).

La Figura 31 presenta los perfiles de producción de OP por g·Ti contra tiempo de reacción para todos los materiales.

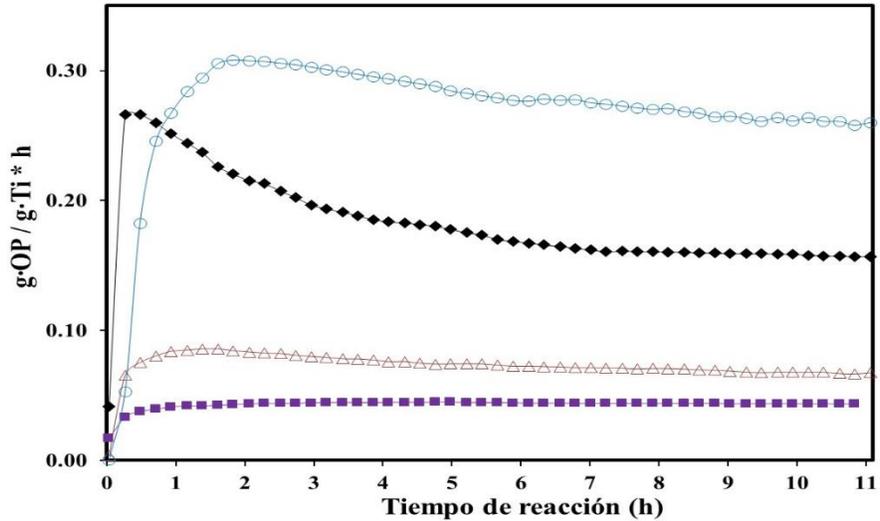


Figura 31 Formación de OP por g-Ti para todos los materiales: \blacklozenge Au-Ti/K-100 (PR) \blacksquare Au-Ti/K-100 (AS) \circ Au-Ti/S-100 (PR) \triangle Au-Ti/S-100 (AS). Relación molar Ti/Si=13% y $T_R=150\text{ }^\circ\text{C}$.

En las Figuras 30 (g·Au) y 31 (g·Ti) se observa que los materiales SBA-16 (PR) y (AS) tienen un comportamiento similar, ya que ambos reportan un valor máximo y luego un ligero descenso, sin embargo, su separación es muy grande. Los valores máximos son reportados por SBA-16 (PR). Mientras tanto, el material KIT-6 (PR) muestra valores más grandes que los de KIT-6 (AS), y el primero reporta un valor máximo y luego un descenso, pero KIT-6 (AS) después del aumento inicial muestra un valor constante.

La literatura solo informa la producción o la tasa de formación de OP por gramo de catalizador, pero no se informa la formación por gramo de sitio activo o metales (Au y Ti). Como se informa en la Figura 29, el catalizador más activo es Au-Ti/K-100 (PR), sin embargo, en las Figuras 30 y 31, que muestran la formación de OP por gramo de metal activo, el catalizador más eficiente es Au-Ti/S-100 (PR) que toma en cuenta la cantidad total de los metales Au y Ti.

En el perfil de Au-Ti/K-100 (PR), una vez que se alcanza el máximo, hay una tendencia a disminuir más drásticamente que en los perfiles para los otros materiales. Se observa que este catalizador es el más activo en la formación de óxido de propileno por gramo de oro en 10 horas de tiempo de reacción.

6.1.5.1.- Espectroscopia *in situ* de reflectancia difusa UV-vis

Los espectros de reflectancia difusa UV-vis *in situ* de la Figura 32 muestran el calentamiento del catalizador Au-Ti/K-100 (PR) con relación molar de Ti/Si del 13% en atmosfera inerte de nitrógeno, se muestra en desplazamiento a mayores energías del plasmón de superficie de oro a los 2.36 eV.

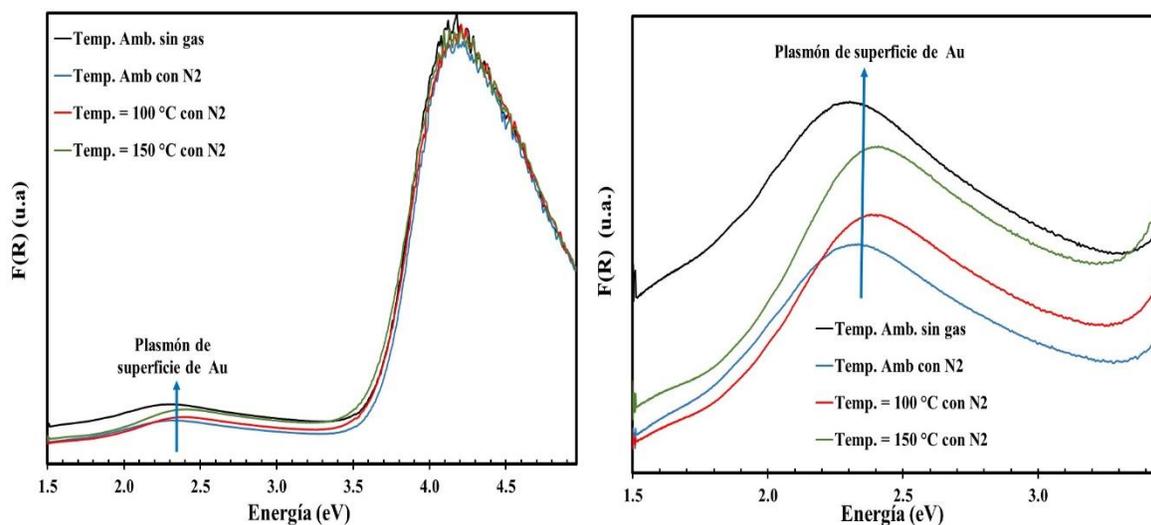


Figura 32 Espectros UV-vis del calentamiento en N₂ del catalizador Au-Ti/K-100 (PR) Ti/Si=13 % y 0.17 % p/p de Au.

Las Figura 33 muestran los espectros *in situ* de reflectancia difusa UV-vis del catalizador Au-Ti/K-100 (PR) a 150 °C, con la mezcla de reacción C₃H₆ + O₂ + H₂.

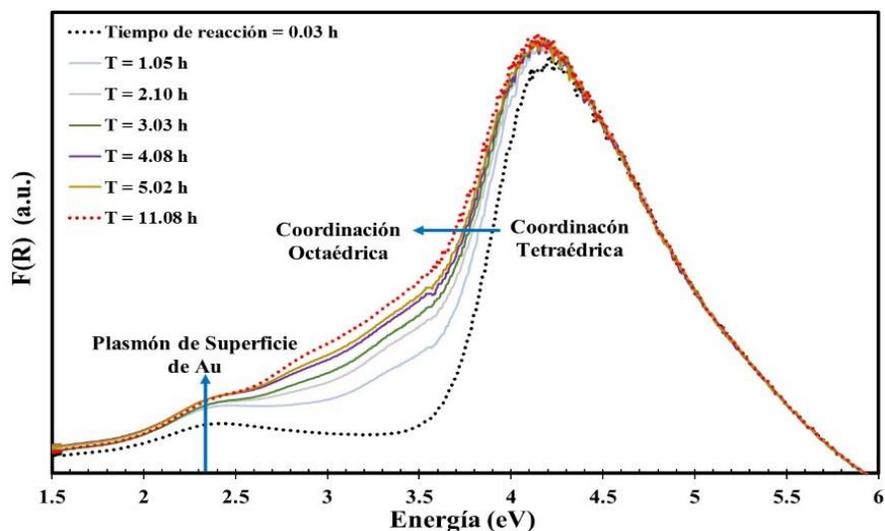


Figura 33 Espectros UV-vis *in situ* de Au-Ti/K-100 (PR) con la mezcla C₃H₆, O₂, H₂ y N₂ inerte, Ti/Si=13 % y 0.17 % p/p de Au.

En la Figura 33 se observa que a medida que pasa el tiempo, el lado izquierdo de los picos se desplaza hacia la izquierda, lo que indica una disminución en la brecha de la banda de energía y el titanio tetraédrico se transforma en titanio octaédrico. Lo anterior no es conveniente ya que una menor energía de banda prohibida y una estructura octaédrica disminuye la producción del óxido de propileno.

Además, a 2.36 eV se observan cambios en el plasmón de superficie de las nanopartículas de oro ya que, conforme transcurre el tiempo se incrementa la intensidad de la señal, lo cual es una indicación ya que al incrementarse la oscilación de los electrones libres de conducción en respuesta a una excitación óptica.

Al realizar la deconvolución del pico de titanio, se encontraron tres bandas superpuestas a 5.63, 4.67 y 4.15 eV en los catalizadores, que pueden atribuirse respectivamente a las coordinaciones tetraédricas del titanio [(Si-O)₄-Ti] (a aproximadamente 5.63 eV), octaédrica, probablemente con el tipo de cadena Ti-O-Ti y/o estructuras de Ti-O-Si-O-Ti (a 4.67 eV) y regiones de TiO₂ másico (a 4.15 eV)¹¹¹.

Mientras tanto, la Figura 34 muestra los espectros UV-Vis para el mismo catalizador y la misma temperatura, pero sin propileno (C₃H₆) que es el reactivo principal.

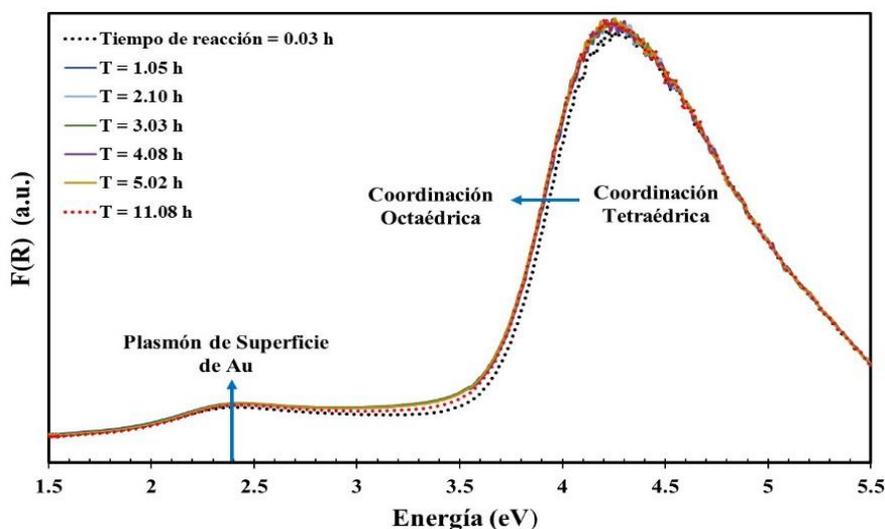


Figura 34 Espectros UV-vis *in situ* de Au-Ti/K-100 (PR) con la mezcla O₂, H₂ y N₂ inerte. Relación molar Ti/Si=13 % y 0.17 % p/p de Au.

Se observa que si no hay propileno no hay cambios en los espectros *in situ* UV-vis conforme transcurre el tiempo de reacción. Sin embargo, en la Figura 33 si se registraron desplazamientos de los espectros hacia la izquierda estos se deben a la reacción con el propileno. Cuando no se utiliza C₃H₆, no hay cambios en la coordinación tetraédrica de titanio hacia la coordinación octaédrica de titanio, y debido a esto, no hay cambios en la banda de energía prohibida del material, ni en el plasmón de superficie del oro.

La Figura 35 presenta la producción de óxido de propileno usando los catalizadores sintetizados con los dos soportes y los dos métodos de inserción del titanio.

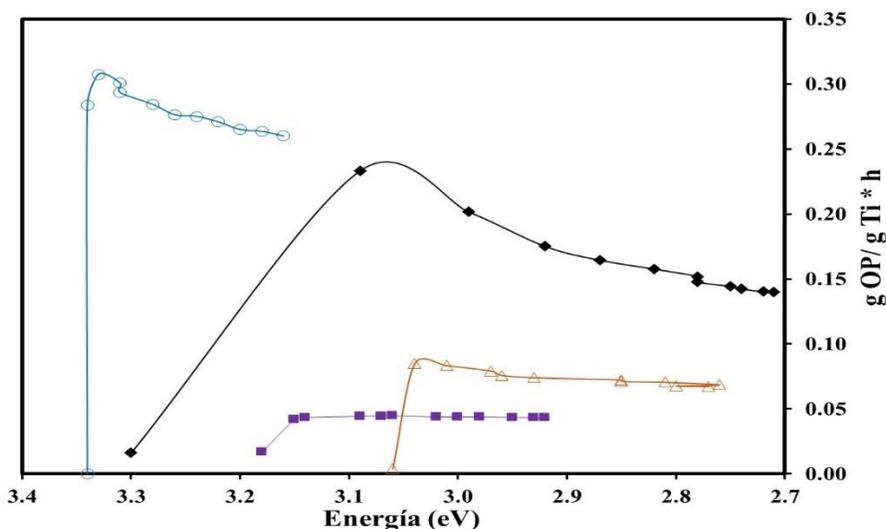


Figura 35 Producción de óxido de propileno contra banda prohibida ♦ Au-Ti/K-100 (PR) ■ Au-Ti/K-100 (AS) ○ Au-Ti/S-100 (PR) △ Au-Ti/S-100 (AS). Relación molar de Ti/Si=13% y TR=150 °C.

Se observa que los catalizadores que reportan las mayores producciones de OP son respectivamente aquellos sintetizados con el método de (PR). Concretamente, el catalizador Au-Ti/S-100 (PR) reporta las mayores producciones de 0.32 a 0.25 g·OP/kg·cat*h a mayores energías de banda prohibida en el rango de 3.35 a 3.17 eV y se reporta una tendencia a la disminución. El otro catalizador preparado con el método (PR) es el Au-Ti/KIT- 6 (PR) reporta valores inferiores al anterior, teniendo un máximo de 0.23 a 3.1 eV y luego se manifiesta un descenso hasta 0.14 g·OP/kg·cat*h a 2.7 eV. Probablemente la desactivación que ocasiona el descenso en la producción se debe a que la interacción entre el titanio y el soporte óxido de silicio es relativamente débil.

Los catalizadores preparados con el método (AS) tienen un comportamiento muy diferente a aquellos preparados con el método (PR) ya que las producciones de OP son muy inferiores y una vez alcanzado un máximo no se indica descenso, sino que la producción de OP se mantiene constante y no es afectada por la energía de banda prohibida. El catalizador Au-Ti/S-100 (AS) reporta mayor producción con respecto al Au-Ti/K-100 (AS) aunque el primero a pesar de producir mayor cantidad de OP se activa con valores pequeños de bandas de energía prohibida.

De esta forma se concluye que, en los distintos materiales sintetizados, la producción de óxido de propileno está directamente relacionada con el intervalo de banda prohibida.

En resumen, la producción de óxido de propileno aumenta con el valor de banda prohibida. La desactivación del catalizador se lleva a cabo en la medida en que el valor entre bandas prohibidas disminuye. Es evidente que el óxido de propileno depende de la energía de banda prohibida y del tipo de material.

6.1.5.2.- Espectroscopia in situ de absorción de rayos X cercana al borde de absorción.

Para determinar la química de coordinación local del titanio y oro en los diferentes materiales catalíticos, se realizaron mediciones de espectroscopia de absorción de rayos X cercana al borde de absorción (XANES) *in situ*. La región del borde cercano en los espectros de XANES proporciona información valiosa sobre la geometría del átomo absorbente (es decir, Au o Ti).

Para el Ti^{4+} la posición y la intensidad del pico anterior al borde debido a una transición de 1s-3d está relacionada con su entorno de coordinación. La característica sobre el borde K de Ti se atribuye a una transición 1s-4p y una disminución en la intensidad del borde anterior se correlaciona con un aumento de la característica correspondiente a la transición 1s-4p. Esto puede proporcionar evidencia de un aumento en la formación de centros pentagonales, octaédricos distorsionados y coordinados octaédricos. Cuando el Ti^{4+} está sustituido tetraédricamente o injertado en/sobre una matriz de sílice, la posición del pico con un monocromador de Si (111) parece mantenerse constantemente alrededor de 4965.2 eV (Figura 36), pero su intensidad puede variar.

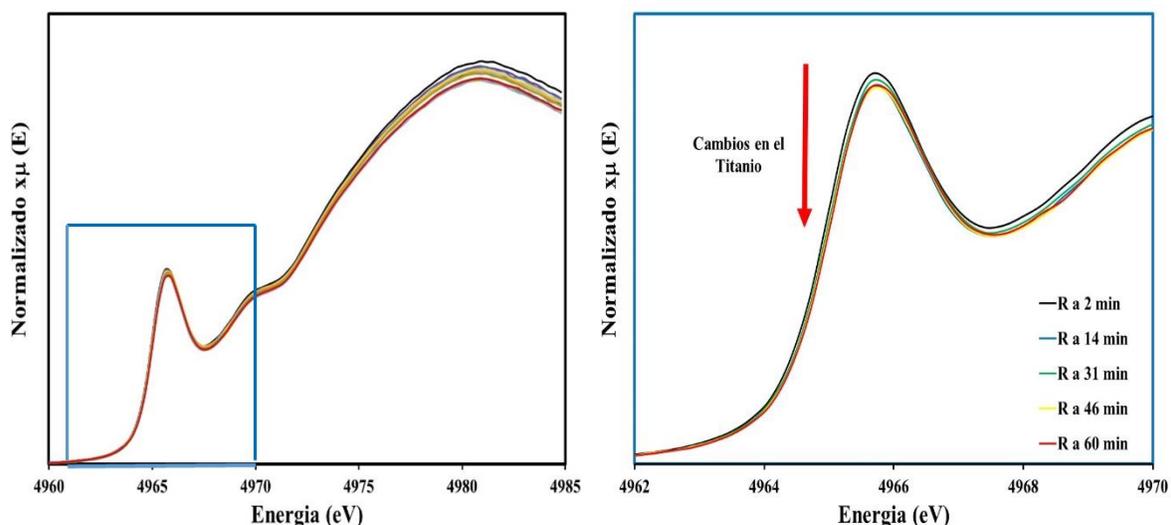


Figura 36 Espectros Ti-K-XANES *in situ* de Au-Ti/K-100 (PR) con la mezcla C₃H₆, O₂, H₂ y He inerte, Ti/Si=13 % y T_R=150 °C.

La Figura 36 representa la intensidad máxima de 1s–3d frente a la posición de la energía del borde. Para las muestras se encontró que la posición del pico 1s–3d se desplazó en energía de 0.2 a 4965.4 eV en relación con los estándares de Ti⁴⁺ tetraédricos que contienen y tiene una menor intensidad. A partir de estas observaciones, es posible concluir que la coordinación de Ti⁴⁺ dentro de estas muestras es probable que sea mayor que 4, lo que sugiere que hay una mezcla de especies de titanio tetraédricas y de mayor coordinación (5 y 6). Sin embargo, las cantidades relativas de cada una de estas especies parecen variar, porque la intensidad disminuye al pasar el tiempo.

Además también se realizó XANES *in situ* para la región del Au_{LIII}, en la Figura 37 se muestran los espectros del calentamiento con Helio hasta 150 °C para el catalizador Au-Ti/K-100 (PR), con relación molar de Ti/Si=13 %, se observa que el pico del Auⁿ⁺ en 11920 eV^{112, 113} disminuye como se vio en el UV-vis *in situ* para el mismo catalizador.

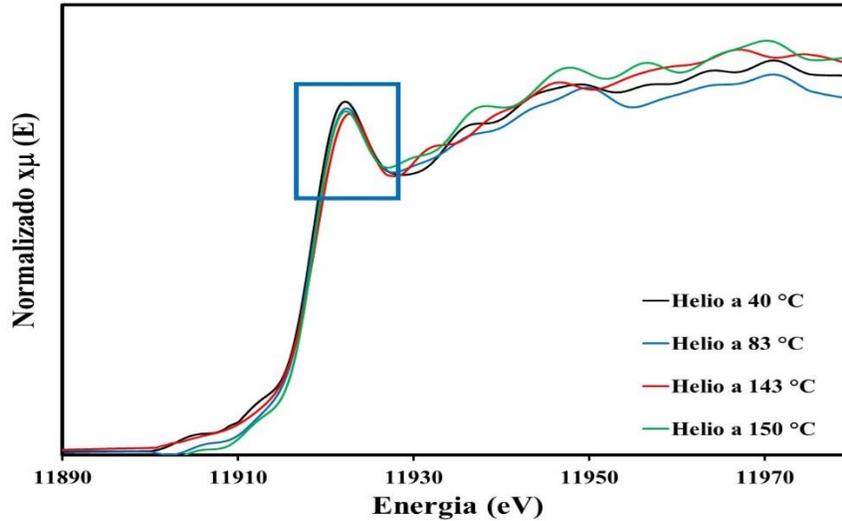


Figura 37 Espectros Au_{LIII} -XANES del calentamiento con Helio para Au-Ti/K-100 (PR), Ti/Si=13 % y $T_R=150$ °C.

En la Figura 38 se muestran los espectros Au_{LIII} -XANES *in situ* de Au-Ti/K-100 (PR) con la mezcla de reacción C_3H_6 , O_2 , H_2 y He inerte, con relación molar de Ti/Si=13 % y temperatura de reacción de 150 °C que son condiciones de reacción similares a las del reactor tubular y reflectancia difusa UV-vis *in situ*. Los cambios observados son que conforme transcurre la reacción las especies de Au^{n+} cambian a Au^0 .

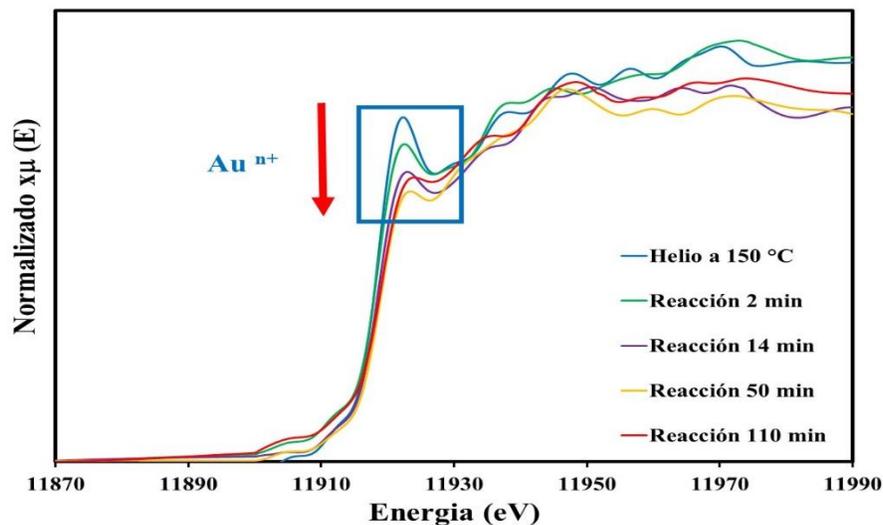


Figura 38 Espectros Au_{LIII} -XANES *in situ* del Au-Ti/K-100 (PR) con la mezcla de reacción C_3H_6 , O_2 , H_2 y He inerte, Ti/Si=13 % y $T_R=150$ °C.

Las observaciones realizadas en los experimentos XANES *in situ* para el titanio y el oro coinciden con los cambios reportados en el UV-VIS *in situ*.

6.1.5.3.- Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

Para seguir la evolución de las especies de oro y titanio en la superficie, los catalizadores se caracterizaron por XPS en los niveles Au 4f y Ti 2p. El espectro XPS de la señal Au 4f y la descomposición de los picos de Au-Ti/K-100 (PR) fresco y después de reacción se presentan en la Figura 39. El espectro muestra tres picos en 83.6, 84.5 y 85.6 eV correspondientes a las especies Au^0 , Au^{1+} y Au^{3+} en el nivel Au 4f_{7/2}, respectivamente^{112, 114}. Esto sugiere una mezcla de las tres especies.

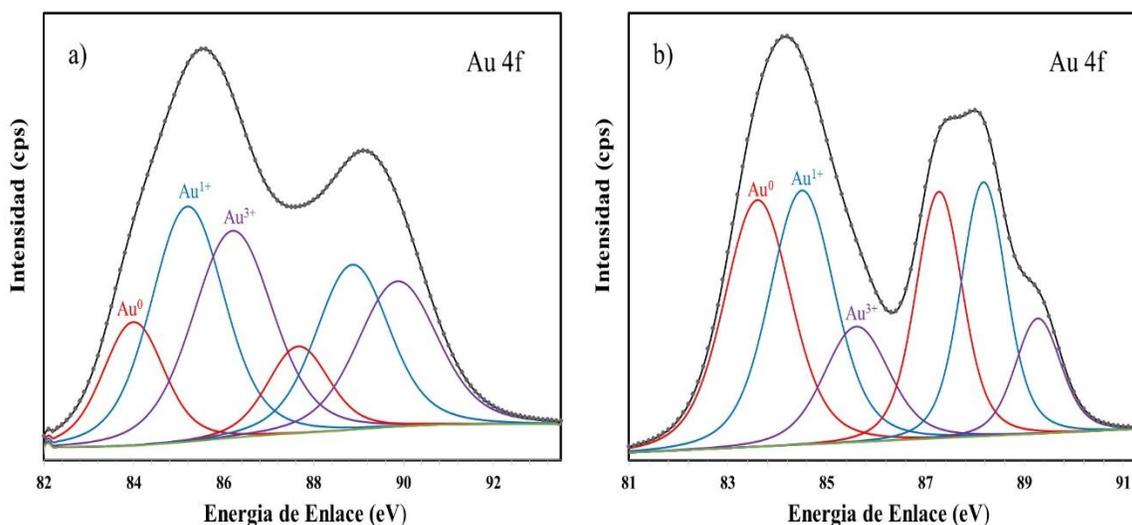


Figura 39 Espectro fotoelectrónico del nivel Au 4f de Au-Ti/K-100 (PR) con Ti/Si=13 %. a) Fresco y b) Después de reacción.

La Tabla 9 reporta los resultados de concentración relativa para la descomposición de las especies de oro.

Tabla 9 Analisis cuantitativo XPS de Au-Ti/K-100 (PR) con Ti/Si=13 % del nivel Au 4f. a) Fresco y b) Después de reacción.

a)	Área	% Área	% Especies	b)	Área	% Área	% Especies
Au ⁰	23.9	0.1110	19	Au ⁰	42.6	0.2065	35
Au ¹⁺	52.6	0.2446	42	Au ¹⁺	50.0	0.2426	41
Au ³⁺	50.0	0.2326	40	Au ³⁺	28.7	0.1392	24
Au ⁰	16.7	0.0777		Au ⁰	29.8	0.1445	
Au ¹⁺	36.8	0.1712		Au ¹⁺	35.0	0.1698	
Au ³⁺	35.0	0.1628		Au ³⁺	20.1	0.0974	
	215.0		100		206.1		100

El catalizador de Au-Ti/K-100 (PR) al iniciar la reacción tenía 40% de especies de Au¹⁺ convertidos en especies de Au⁰. Este resultado podría sugerir que la reacción cambia las especies de Auⁿ⁺ a Au⁰.

El espectro XPS de la señal Ti 2p y la descomposición de los picos de Au-Ti/K-100 (PR) fresco y después de reacción se presentan en la Figura 40. El espectro muestra dos picos en los cuales solo hay un pequeño desplazamiento después de reacción.

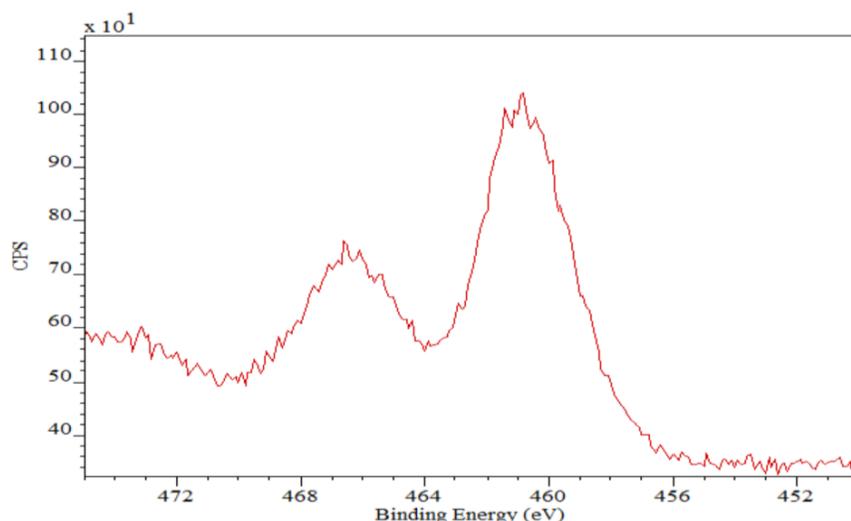


Figura 40 Espectro fotoelectrónico del nivel Ti 2p del catalizador Au-Ti/K-100 (PR) con Ti/Si=13 %.

Los resultados de la Tabla 10 para espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) es similar a lo encontrado en el análisis químico.

Tabla 10 Contenido atomico superficial por XPS para los catalizadores Au-Ti/K-100 (PR), Au-Ti/K-100 (AS), Au-Ti/S-100 (PR), Au-Ti/S-100 (AS) frescos y despues de reaccion.

Catalizadores	Au	C	Si	Ti	O	Na	Ti/Si %	Au/Ti	O/Si	C/Si	(Au+Ti) / (Si+O)
	4f	1s	2p	2p	1s	1s					
Au-Ti/K-100 PR	0.09	15.5	26.6	2.6	53.9	1.4	9.78	0.03	2.03	0.58	0.03
Au-Ti/K-100 PR DRN	0.11	11.1	28.0	2.7	56.6	1.5	9.75	0.04	2.02	0.39	0.03
Au-Ti/K-100 AS	0.01	7.4	30.2	2.1	59.0	1.3	6.96	0.004	1.95	0.24	0.02
Au-Ti/K-100 AS DRN	0.02	7.2	30.2	2.0	59.3	1.4	6.45	0.01	1.96	0.24	0.02
Au-Ti/S-100 PR	0.13	11.0	24.1	5.4	56.8	2.7	22.24	0.02	2.36	0.46	0.07
Au-Ti/S-100 PR DRN	0.14	11.6	23.3	5.2	56.9	2.9	22.37	0.03	2.44	0.50	0.07
Au-Ti/S-100 AS	0.03	11.3	26.5	3.2	57.2	1.8	11.87	0.01	2.15	0.43	0.04
Au-Ti/S-100 AS DRN	0.02	8.8	22.4	2.6	64.6	1.6	11.46	0.01	2.88	0.39	0.03

6.1.5.4.- Fisorción de Nitrógeno

La Figura 41 presenta las isothermas de adsorción de los soportes KIT-6, Ti-KIT-6 (PR) y catalizador Au-Ti/K-100 (PR) con relación molar de Ti/Si=13 % y $T_H=100$ °C.

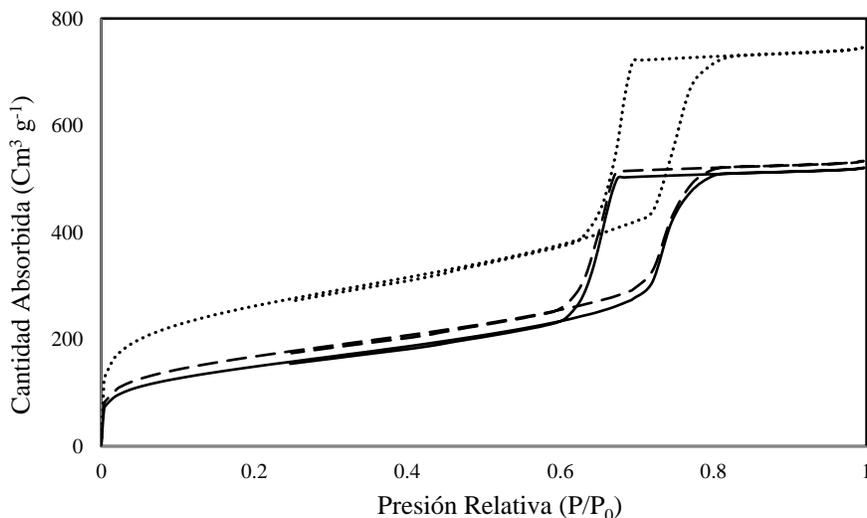


Figura 41 Isothermas de Adsorción-desorción de N_2 ---- KIT-6 ---- Ti-KIT-6 (PR) — Au-Ti/K-100 (PR). Relación molar de Ti/Si=13% y $T_H=100$ °C.

Se observa que el soporte KIT-6 reporta la mayor cantidad de adsorción de N_2 mientras que al agregar titanio la cantidad adsorbida se reduce significativamente debido a que la cantidad es considerable y disminuye el volumen de poro en el soporte. Al agregar oro al soporte con titanio hay una diferencia muy pequeña en el área superficial, indicando que el oro añadido es muy poco.

La Figura 42 reporta la distribución de diámetro de poro de los soportes KIT-6, Ti-KIT-6 (PR) y catalizador Au-Ti/K-100 (PR) con relación molar de Ti/Si=13 % y $T_H=100$ °C.

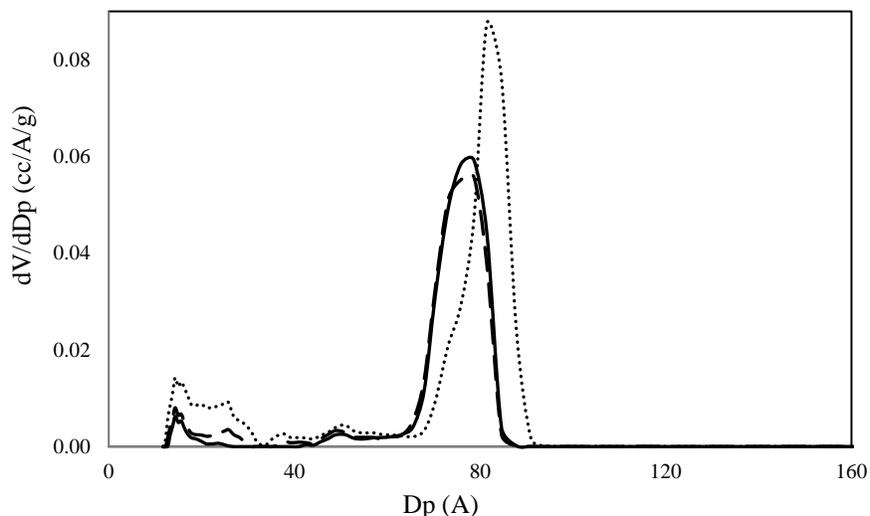


Figura 42 Distribución de volumen de poro ---- KIT-6 --- Ti-KIT-6 (PR) — Au-Ti/K-100 (PR). Relación molar de Ti/Si=13% y $T_H=100$ °C.

Se observa que la distribución del soporte KIT-6 contiene tamaños de poro mayores (8.3 nm) que a aquellas de los materiales Ti-KIT-6 (PR) y Au-Ti/K-100 (PR) que tienen prácticamente la misma de 7.0 nm. Al igual que en el caso de las isotermas de la Figura 35, las distribuciones de Ti-KIT-6 (PR) y Au-Ti/K-100 (PR) son prácticamente las mismas, indicando que una pequeña cantidad de Au afecta muy poco la distribución de diámetro de poro.

Las isotermas y distribución de tamaño de poro de los materiales impregnados con Ti y Au observados en la Figura 41 y 42 respectivamente, son isotermas del tipo IV presentando histéresis que es indicativo de mesoporos bien definidos, aun después de la impregnación de los metales. Las características de porosidad de los catalizadores se resumen en la Tabla 11 así como el contenido real de Ti, Si y Au.

Tabla 11 Características texturales de los catalizadores y absorción atómica

Nomenclatura	Au %wt	Ti/Si (%mol)	Área BET (m²g⁻¹)	Vp^(a)BET (cm³/g)	Dp^(b)BET (nm)
Au-Ti/K-100-13% (PR)	0.17	11.6	618	0.81	8.3
Au-Ti/K-100-13% (AS)	0.13	16.4	674	0.94	8.7
Au-Ti/S-100-13% (PR)	0.06	5.2	631	0.40	5.8
Au-Ti/S-100-13% (AS)	0.11	12.9	772	0.65	6.8

(a) Volumen de poro

(b) Diámetro promedio de poro

En la Tabla 11, con respecto al % en peso de Au (columna 2) el material con mayor contenido de Au 0.17% en peso corresponde al catalizador más activo en producción de óxido de propileno. Sin embargo, el material con mayor relación Ti/Si fue Au-Ti/K-100 (AS) pero fue no fue el más eficiente debido a que es el material que tiene mayor contenido de Titanio octaédrico el cual es menos eficiente para la formación de óxido de propileno y el material Au-Ti/K-100 (PR) es el que tiene mayor contenido de Titanio tetraédrico.

6.1.5.5.- Difracción de rayos X de bajo ángulo

La Figura 43 presenta los patrones de difracción de rayos X de bajo ángulo, para los materiales KIT-6, Ti-KIT-6 (PR) y el catalizador Au-Ti/K-100 (PR) con relación molar de - Ti/Si=13 % y T_H=100 °C.

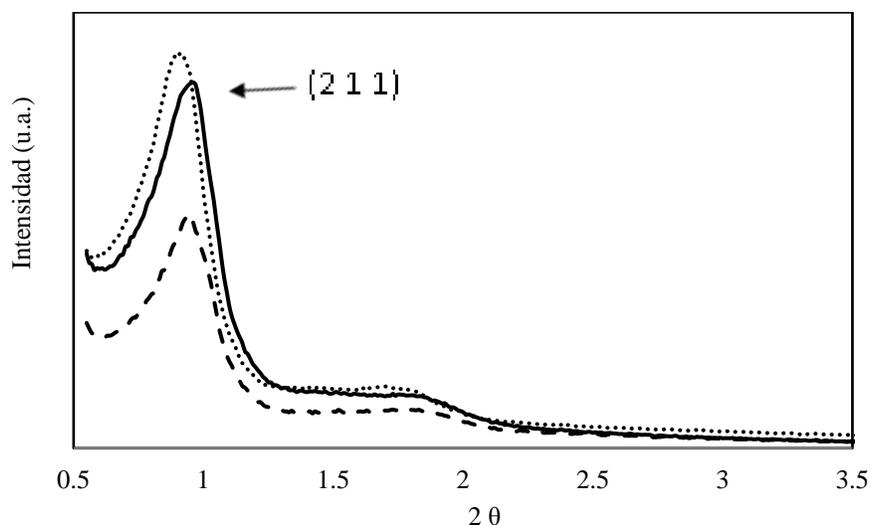


Figura 43 Difracción de rayos X de bajo ángulo ---- KIT-6 --- Ti-KIT-6 (PR)
 — Au-Ti/K-100 (PR). Relación molar de Ti/Si=13% y $T_H=100$ °C.

Los patrones de difracción de rayos X de bajo ángulo observados en la Figura 43 exhiben un fuerte pico de difracción a los 0.89° , correspondiente a la reflexión (2 1 1) de la estructura cubica Ia3d característica de los materiales tipo KIT-6.

Se observa que el difractograma del soporte se encuentra más desplazado hacia la izquierda, esto es, ángulos más pequeños y también presenta la mayor intensidad. Los difractogramas de los materiales Ti-KIT-6 (PR) y Au-Ti/K-100 (PR) se encuentran en el mismo ángulo solo que el catalizador Au-Ti/K-100 (PR) reporta una mayor intensidad cercana a del soporte. El Ti-KIT-6 (PR) reporta la menor intensidad. En los tres casos, no se modifica la reflexión (2 1 1) del cristal y no se ve deformado con la incorporación del Ti y Au.

La Figura 44 presenta los patrones de difracción de rayos X de bajo ángulo, para los materiales SBA-16, Ti-SBA-16 (PR) y el catalizador Au-Ti/S-100 (PR) con relación molar de Ti/Si=13 % y $T_H=100$ °C.

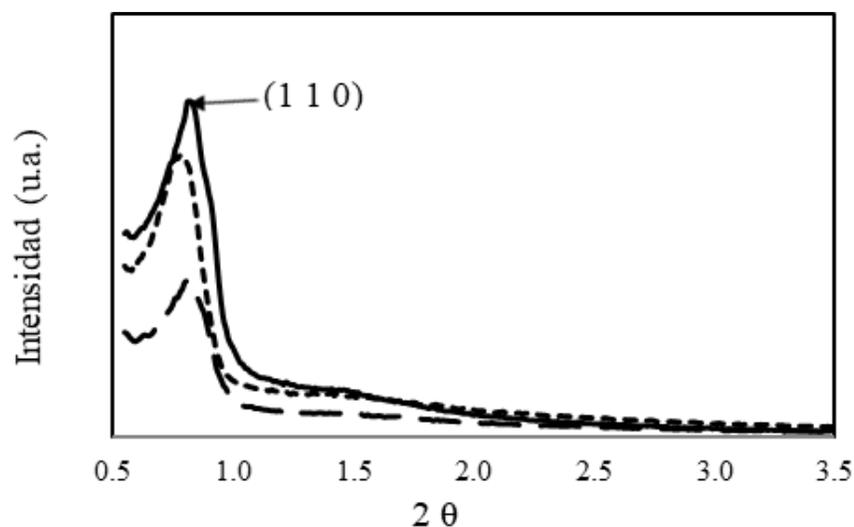


Figura 44 Difracción de rayos X de bajo ángulo ---- SBA-16 - - - Ti-SBA-16 (PR) — Au-Ti/S-100 (PR). Relación molar de Ti/Si=13% y $T_H=100$ °C.

Los catalizadores que se muestran en la Figura 44 donde se exhibe un pico de difracción a los 0.76° , correspondiente a la reflexión (1 1 0) de la estructura cubica Im3m de materiales tipo SBA-16. No se ven cambios significativos en los soportes después de impregnar el Ti y el Au, lo que indica que los catalizadores tienen un alto grado de orden en las estructuras.

6.1.5.6.- Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución

En la Figura 45 presenta la microscopia electrónica de alta resolución para el catalizador Au-Ti/K-100 (PR) con relación molar de Ti/Si=13% y temperatura de hidrotatamiento de 100°C , cuando el material está fresco, antes de reacción.

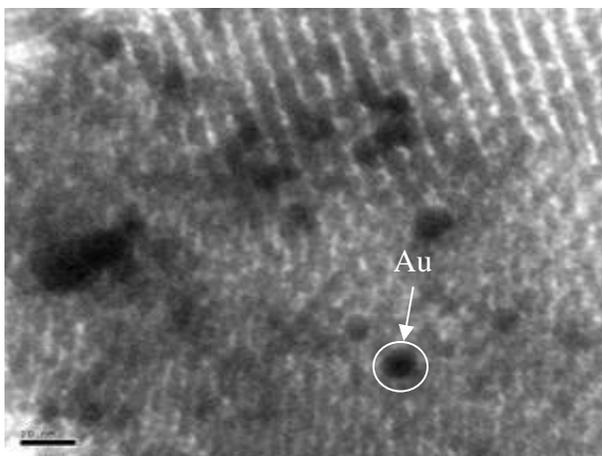


Figura 45 Microscopias HR-TEM del catalizador Au-Ti/K-100 (PR) fresco. Relación molar de Ti/Si=13% y $T_R=150$ °C.

Se observa que las nanopartículas de oro tienen un tamaño promedio de 8.6 nm en el catalizador sin usar y se identifica a la silica porque medidas que concuerdan con lo reportado en la literatura.

En la Figura 46 presenta la microscopia electrónica de alta resolución para el catalizador Au-Ti/K-100 (PR) con relación molar de Ti/Si=13% y temperatura de hidrotratamiento de 100 °C, cuando el material está usado, después de reacción.

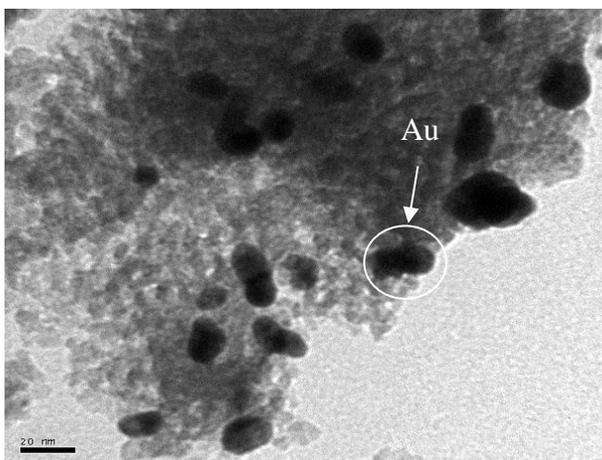


Figura 46 Microscopias HR-TEM del catalizador Au-Ti/K-100 (PR) Después de reacción. Relación molar de Ti/Si=13% y $T_R=150$ °C.

Se observa que el tamaño de las nanopartículas de Au es de 12.5 nm, después de reacción, mientras que el tamaño de las partículas frescas es de 8.6 nm y entonces un incremento de

3.9 nm debido a las pruebas catalíticas. Esto es porque hubo sinterizado del metal en el catalizador.

6.1.6.- Efecto en la variación de la relación molar de Ti/Si en los catalizadores Au-Ti/K-100 (AS)

La Figura 47 presenta los perfiles de producción de g·OP por kg·cat contra tiempo de reacción de los catalizadores Au-Ti/K-100 (AS).

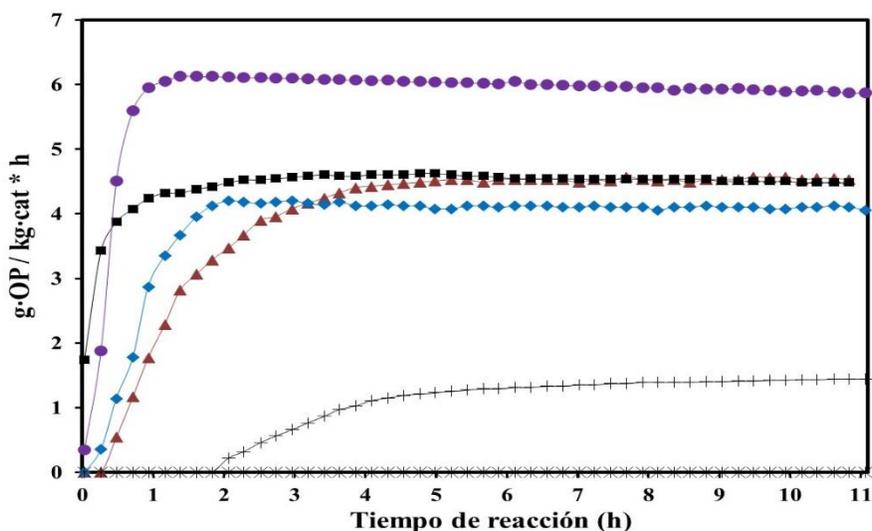


Figura 47 Velocidad de formación de OP por kg·cat para Au-Ti/K-100 con relaciones molares de Ti/Si: * 1 + 3% ● 6% ◆ 9% ■ 13% ▲ 16%. Método de síntesis (AS) y $T_R=150\text{ }^\circ\text{C}$.

Se observa que el material con la relación molar de 1% no es activo ya que no reporta reacción. El material con 3% reporta actividad catalítica después de 2 h de iniciado el experimento, sube monótonamente y a partir de las 4 h alcanza un valor casi constante de 1.5 g·OP/kg·cat·h. Al incrementar la carga al 6% la reacción ocurre de inmediato y se da un súbito incremento en el perfil y a partir de una hora se consigue un valor casi constante de 6.3 g·OP/kg·cat·h el cual es el máximo valor. Al incrementar las relaciones a 9, 13 y 16% se reporta un dramático descenso en la producción de OP en el rango de 4 a 4.5 g·OP/kg·cat·h. Con excepción de la relación de 13% donde el valor constante se alcanza a 1 h, se observa una cierta tendencia que al incrementar la relación el periodo de inducción se prolonga cada vez.

6.1.7.- Efecto en la variación de la relación molar de Ti/Si en los catalizadores Au-Ti/S-100 (AS)

La Figura 48 presenta los perfiles de producción de OP por kg·cat contra tiempo de reacción de los catalizadores Au-Ti/S-100 (AS).

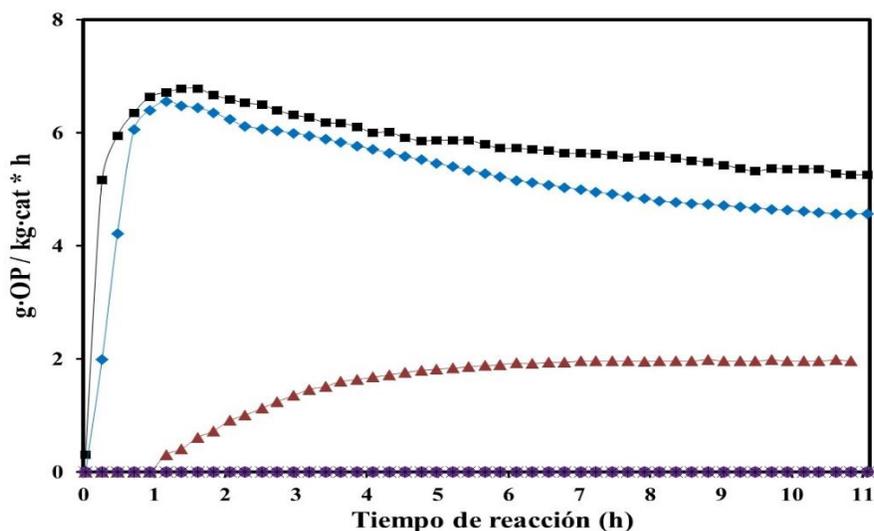


Figura 48 Velocidad de formación de OP por kg·cat para Au-Ti/S-100 con relaciones molares de Ti/Si: * 1 + 3% ● 6% ◆ 9% ■ 13% ▲ 16%. Método de síntesis (AS) y $T_R=150\text{ }^\circ\text{C}$.

Se observa que los materiales con relaciones moles de 1, 3 y 6 % no reportan actividad catalítica. Sin embargo el material con 9 % reporta un incremento en la producción hasta alcanzar en 1 h el valor máximo de 6.8 g·OP/kg·cat·h y luego desciende monótonamente hasta alcanzar 5.2 a las 11 h de reacción. El perfil de relación 13% es muy semejante al anterior y se encuentra un poco arriba reportando un máximo de 7.2 g·OP/kg·cat·h en 1 h. Sin embargo, un posterior incremento hasta relación de 16% es perjudicial pues la reacción inicia después de 1 h, y alcanza un valor casi constante de 2 g·OP/kg·cat·h a partir de las 4 h.

Capítulo 7: CONCLUSIONES

7.1.- Conclusiones en la deshidrogenación de propano

- Existe un efecto aglomerativo de Sn sobre las partículas de Pt soportadas en la sílice mesoporosa tridimensional KIT-6 que depende del contenido de Sn, contraria a lo reportado para el soporte bidimensional SBA-15.
- El efecto de la adición de Sn a catalizadores Pt/K-100 es incrementar la actividad catalítica y la selectividad a propileno y aumentar la estabilidad catalítica al reducir la deposición de coque. Sin embargo, la relación Pt/Sn presenta un punto de actividad máxima para relaciones másicas Sn/Pt = 2.
- Se encontró evidencia que indica la formación de una aleación platino-estaño en los catalizadores después de ser utilizados en reacción, lo cual sugiere que esta partícula aleada sea la responsable por la actividad de los mismos

7.2.- Conclusiones en la epoxidación de propileno

- En este trabajo se realizaron catalizadores activos en la epoxidación de propeno por el método deposición-precipitación demostrando que en formación de moles de OP, el mejor agente precipitante es el NaOH y una temperatura de síntesis de 70 °C.
- La actividad depende del método de impregnación del Ti, los catalizadores se encontraron más activo por el método (PR) y del tamaño de las nanopartículas de Au después de apreciar el crecimiento de la reacción (reflectancia difusa UV-vis y HR-TEM).
- El titanio en forma tetraédrica es el más activo para la epoxidación del propileno (Reflectancia Difusa UV-vis)

7.3.- Conclusiones generales

- Se desarrolló una metodología eficiente para la síntesis de silicatos mesoporosos KIT-6 y SBA-16 para soportes de los catalizadores.
- Se comprobó, que tanto para la deshidrogenación de propano, como para la epoxidación de propileno, la conectividad de los silicatos mesoporosos es crucial para la estabilidad y selectividad catalíticas.
- En particular la conectividad tridimensional del silicato mesoporoso KIT-6 lo hace un mejor soporte en comparación con el silicato mesoporoso SBA-16 con conectividad bidimensional.

Referencias Bibliográficas

- (1) Petroquímica en Petróleos Mexicanos (PEMEX). https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/6970/Petroquimica_final.pdf January 2019).
- (2) Matar, S.; Hatch, L. F.: *Chemistry of Petrochemical Processes*; Gulf Professional Publishing: Boston, 2001; Vol. 2nd ed.
- (3) Cavani, F.; Ballarini, N.; Cericola, A. Oxidative dehydrogenation of ethane and propane: How far from commercial implementation? *Catalysis Today* **2007**, *127*, 113-131.
- (4) Zhang, Y.; Zhou, Y.; Shi, J.; Zhou, S.; Zhang, Z.; Zhang, S.; Guo, M. Propane dehydrogenation over PtSnNa/La-doped Al₂O₃ catalyst: Effect of La content. *Fuel Processing Technology* **2013**, *111*, 94-104.
- (5) Sattler, J. J. H. B.; Ruiz-Martinez, J.; Santillan-Jimenez, E.; Weckhuysen, B. M. Catalytic Dehydrogenation of Light Alkanes on Metals and Metal Oxides. *Chemical Reviews* **2014**, *114*, 10613-10653.
- (6) Argyle, M. D.; Bartholomew, C. H. Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. *Catalysts* **2015**, *5*, 145-269.
- (7) Vu, B. K.; Song, M. B.; Ahn, I. Y.; Suh, Y.-W.; Suh, D. J.; Kim, W.-I.; Koh, H.-L.; Choi, Y. G.; Shin, E. W. Pt–Sn alloy phases and coke mobility over Pt–Sn/Al₂O₃ and Pt–Sn/ZnAl₂O₄ catalysts for propane dehydrogenation. *Applied Catalysis A: General* **2011**, *400*, 25-33.
- (8) Zhang, Y.; Zhou, Y.; Shi, J.; Zhou, S.; Sheng, X.; Zhang, Z.; Xiang, S. Comparative study of bimetallic Pt-Sn catalysts supported on different supports for propane dehydrogenation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2014**, *381*, 138-147.
- (9) Nijhuis, T. A.; Sacaliuc-Parvulescu, E.; Govender, N. S.; Schouten, J. C.; Weckhuysen, B. M. The role of support oxygen in the epoxidation of propene over gold–

titania catalysts investigated by isotopic transient kinetics. *Journal of Catalysis* **2009**, *265*, 161-169.

(10) Huang, J.; Akita, T.; Faye, J.; Fujitani, T.; Takei, T.; Haruta, M. Propene Epoxidation with Dioxygen Catalyzed by Gold Clusters. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 7862-7866.

(11) Wegener, G.; Brandt, M.; Duda, L.; Hofmann, J.; Kleszczewski, B.; Koch, D.; Kumpf, R.-J.; Orzesek, H.; Pirkl, H.-G.; Six, C.; Steinlein, C.; Weisbeck, M. Trends in industrial catalysis in the polyurethane industry. *Applied Catalysis A: General* **2001**, *221*, 303-335.

(12) Nijhuis, T. A.; Makkee, M.; Moulijn, J. A.; Weckhuysen, B. M. The Production of Propene Oxide: Catalytic Processes and Recent Developments. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2006**, *45*, 3447-3459.

(13) Carter, E. A.; Goddard, W. A. The surface atomic oxyradical mechanism for Ag-catalyzed olefin epoxidation. *Journal of Catalysis* **1988**, *112*, 80-92.

(14) Lu, J.; Bravo-Suárez, J. J.; Takahashi, A.; Haruta, M.; Oyama, S. T. In situ UV-vis studies of the effect of particle size on the epoxidation of ethylene and propylene on supported silver catalysts with molecular oxygen. *Journal of Catalysis* **2005**, *232*, 85-95.

(15) Meyer, J. L. P., Timothy B. Alkylene oxide production using vapor phase oxidation of an alkane or olefin in molten salt and recirculation of aldehyde by-products. United States Patent 4992567.

(16) Clerici, M. G. I., Patrizia. Process for producing olefin oxides. United States Patent 5221795.

(17) Ananieva, E.; Reitzmann, A. Direct gas-phase epoxidation of propene with nitrous oxide over modified silica supported FeOx catalysts. *Chemical Engineering Science* **2004**, *59*, 5509-5517.

(18) Joergensen, K. A. Transition-metal-catalyzed epoxidations. *Chemical Reviews* **1989**, *89*, 431-458.

-
- (19) Hayashi, T.; Han, L.-B.; Tsubota, S.; Haruta, M. Formation of Propylene Oxide by the Gas-Phase Reaction of Propane and Propene Mixture with Oxygen. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1995**, *34*, 2298-2304.
- (20) Clerici, M. G.; Bellussi, G.; Romano, U. Synthesis of propylene oxide from propylene and hydrogen peroxide catalyzed by titanium silicalite. *Journal of Catalysis* **1991**, *129*, 159-167.
- (21) Bravo-Suárez, J. J.; Bando, K. K.; Lu, J.; Haruta, M.; Fujitani, T.; Oyama, T. Transient Technique for Identification of True Reaction Intermediates: Hydroperoxide Species in Propylene Epoxidation on Gold/Titanosilicate Catalysts by X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 1115-1123.
- (22) Zhao, J.; Zhou, J.; Su, J.; Guo, H.; Wang, X.; Gong, W. Propene epoxidation with in-site H₂O₂ produced by H₂/O₂ non-equilibrium plasma. *AIChE Journal* **2007**, *53*, 3204-3209.
- (23) Ojeda, M.; Iglesia, E. Catalytic epoxidation of propene with H₂O–O₂ reactants on Au/TiO₂. *Chemical Communications* **2009**, 352-354.
- (24) Hayashi, T.; Tanaka, K.; Haruta, M. Selective Vapor-Phase Epoxidation of Propylene over Au/TiO₂ Catalysts in the Presence of Oxygen and Hydrogen. *Journal of Catalysis* **1998**, *178*, 566-575.
- (25) Haruta, M.; Uphade, B. S.; Tsubota, S.; Miyamoto, A. Selective oxidation of propylene over gold deposited on titanium-based oxides. *Research on Chemical Intermediates* **1998**, *24*, 329-336.
- (26) PRODUCTION: GROWTH IS THE NORM. *Chemical & Engineering News Archive* **2006**, *84*, 59-68.
- (27) The FCC unit as a propylene source. <https://www.digitalrefining.com/article/1000312#.XQwf6-tKh0x> (accessed November 2018).

-
- (28) McFarland, E. Unconventional Chemistry for Unconventional Natural Gas. *Science* **2012**, *338*, 340-342.
- (29) Oleflex process for light olefin production. <http://pet-oil.blogspot.nl/2012/10/UOP-oleflex-process-for-light-olefin.html> (accessed July 2018).
- (30) Bhasin, M. M.; McCain, J. H.; Vora, B. V.; Imai, T.; Pujadó, P. R. Dehydrogenation and oxydehydrogenation of paraffins to olefins. *Applied Catalysis A: General* **2001**, *221*, 397-419.
- (31) Clerici, M. G.: *TS-1 and propylene oxide, 20 years later*; ; Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft fuer Erdoel, Erdgas und Kohle e.V., Hamburg (Germany), 2005.
- (32) Rioux, R. M.; Song, H.; Hoefelmeyer, J. D.; Yang, P.; Somorjai, G. A. High-Surface-Area Catalyst Design: Synthesis, Characterization, and Reaction Studies of Platinum Nanoparticles in Mesoporous SBA-15 Silica. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 2192-2202.
- (33) Moulijn, J. A.; van Diepen, A. E.; Kapteijn, F. Catalyst deactivation: is it predictable?: What to do? *Applied Catalysis A: General* **2001**, *212*, 3-16.
- (34) Nagai, Y.; Hirabayashi, T.; Dohmae, K.; Takagi, N.; Minami, T.; Shinjoh, H.; Matsumoto, S. i. Sintering inhibition mechanism of platinum supported on ceria-based oxide and Pt-oxide–support interaction. *Journal of Catalysis* **2006**, *242*, 103-109.
- (35) Lieske, H.; Lietz, G.; Spindler, H.; Völter, J. Reactions of platinum in oxygen- and hydrogen-treated Pt γ -Al₂O₃ catalysts: I. Temperature-programmed reduction, adsorption, and redispersion of platinum. *Journal of Catalysis* **1983**, *81*, 8-16.
- (36) Le Normand, F.; Borgna, A.; Garetto, T. F.; Apesteguia, C. R.; Moraweck, B. Redispersion of sintered Pt/Al₂O₃ naphtha reforming catalysts: An *in situ* study monitored by X-ray absorption spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 9068-9076.
- (37) Monzón, A.; Garetto, T. F.; Borgna, A. Sintering and redispersion of Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts: a kinetic model. *Applied Catalysis A: General* **2003**, *248*, 279-289.

-
- (38) Bocanegra, S. A.; Castro, A. A.; Guerrero-Ruíz, A.; Scelza, O. A.; de Miguel, S. R. Characteristics of the metallic phase of Pt/Al₂O₃ and Na-doped Pt/Al₂O₃ catalysts for light paraffins dehydrogenation. *Chemical Engineering Journal* **2006**, *118*, 161-166.
- (39) Cortright, R. D.; Hill, J. M.; Dumesic, J. A. Selective dehydrogenation of isobutane over supported Pt/Sn catalysts. *Catalysis Today* **2000**, *55*, 213-223.
- (40) Wu, J.; Peng, Z.; Bell, A. T. Effects of composition and metal particle size on ethane dehydrogenation over Pt_xSn_{100-x}/Mg(Al)O ($70 \leq x \leq 100$). *Journal of Catalysis* **2014**, *311*, 161-168.
- (41) Virnovskaia, A.; Morandi, S.; Rytter, E.; Ghiotti, G.; Olsbye, U. Characterization of Pt,Sn/Mg(Al)O Catalysts for Light Alkane Dehydrogenation by FT-IR Spectroscopy and Catalytic Measurements. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 14732-14742.
- (42) Nagaraja, B. M.; Shin, C.-H.; Jung, K.-D. Selective and stable bimetallic PtSn/ θ -Al₂O₃ catalyst for dehydrogenation of n-butane to n-butenes. *Applied Catalysis A: General* **2013**, *467*, 211-223.
- (43) Yang, M.-L.; Zhu, Y.-A.; Zhou, X.-G.; Sui, Z.-J.; Chen, D. First-Principles Calculations of Propane Dehydrogenation over PtSn Catalysts. *ACS Catalysis* **2012**, *2*, 1247-1258.
- (44) Olsbye, U.; Virnovskaia, A.; Prytz, Ø.; Tinnemans, S. J.; Weckhuysen, B. M. Mechanistic Insight in the Ethane Dehydrogenation Reaction over Cr/Al₂O₃ Catalysts. *Catalysis Letters* **2005**, *103*, 143-148.
- (45) Weckhuysen, B. M.; Wachs, I. E.; Schoonheydt, R. A. Surface Chemistry and Spectroscopy of Chromium in Inorganic Oxides. *Chemical Reviews* **1996**, *96*, 3327-3350.
- (46) Santhosh Kumar, M.; Hammer, N.; Rønning, M.; Holmen, A.; Chen, D.; Walmsley, J. C.; Øye, G. The nature of active chromium species in Cr-catalysts for dehydrogenation of propane: New insights by a comprehensive spectroscopic study. *Journal of Catalysis* **2009**, *261*, 116-128.

-
- (47) Pérez-Reina, F. J.; Rodríguez-Castellón, E.; Jiménez-López, A. Dehydrogenation of Propane over Chromia-Pillared Zirconium Phosphate Catalysts. *Langmuir* **1999**, *15*, 8421-8428.
- (48) Weckhuysen, B. M.; Verberckmoes, A. A.; Debaere, J.; Ooms, K.; Langhans, I.; Schoonheydt, R. A. In situ UV–Vis diffuse reflectance spectroscopy — on line activity measurements of supported chromium oxide catalysts: relating isobutane dehydrogenation activity with Cr-speciation via experimental design. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2000**, *151*, 115-131.
- (49) Michorczyk, P.; Pietrzyk, P.; Ogonowski, J. Preparation and characterization of SBA-1–supported chromium oxide catalysts for CO₂ assisted dehydrogenation of propane. *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, *161*, 56-66.
- (50) Santhosh Kumar, M.; Chen, D.; Holmen, A.; Walmsley, J. C. Dehydrogenation of propane over Pt-SBA-15 and Pt-Sn-SBA-15: Effect of Sn on the dispersion of Pt and catalytic behavior. *Catalysis Today* **2009**, *142*, 17-23.
- (51) Tinnemans, S. J.; Kox, M. H. F.; Nijhuis, T. A.; Visser, T.; Weckhuysen, B. M. Real time quantitative Raman spectroscopy of supported metal oxide catalysts without the need of an internal standard. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, *7*, 211-216.
- (52) Weckhuysen, B. M.; Schoonheydt, R. A. Alkane dehydrogenation over supported chromium oxide catalysts. *Catalysis Today* **1999**, *51*, 223-232.
- (53) Puurunen, R. L.; Weckhuysen, B. M. Spectroscopic Study on the Irreversible Deactivation of Chromia/Alumina Dehydrogenation Catalysts. *Journal of Catalysis* **2002**, *210*, 418-430.
- (54) Wachs, I. E.; Weckhuysen, B. M. Structure and reactivity of surface vanadium oxide species on oxide supports. *Applied Catalysis A: General* **1997**, *157*, 67-90.
- (55) Weckhuysen, B. M.; Keller, D. E. Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis. *Catalysis Today* **2003**, *78*, 25-46.

-
- (56) Volpe, M.; Tonetto, G.; de Lasa, H. Butane dehydrogenation on vanadium supported catalysts under oxygen free atmosphere. *Applied Catalysis A: General* **2004**, *272*, 69-78.
- (57) McGregor, J.; Huang, Z.; Shiko, G.; Gladden, L. F.; Stein, R. S.; Duer, M. J.; Wu, Z.; Stair, P. C.; Rugmini, S.; Jackson, S. D. The role of surface vanadia species in butane dehydrogenation over VOx/Al₂O₃. *Catalysis Today* **2009**, *142*, 143-151.
- (58) Harlin, M. E.; Niemi, V. M.; Krause, A. O. I. Alumina-Supported Vanadium Oxide in the Dehydrogenation of Butanes. *Journal of Catalysis* **2000**, *195*, 67-78.
- (59) Ogonowski, J.; Skrzyńska, E. Activity of vanadium magnesium oxide supported catalysts in the dehydrogenation of isobutane. *Catalysis Letters* **2006**, *111*, 79-85.
- (60) Ogonowski, J.; Skrzyńska, E. Dehydrogenation of isobutane in the presence of carbon dioxide over supported vanadium oxide catalysts. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **2006**, *88*, 293-300.
- (61) Ogonowski, J.; Skrzyńska, E. Deactivation of VMgOx Catalysts by Coke in the Process of Isobutane Dehydrogenation with Carbon Dioxide. *Catalysis Letters* **2008**, *121*, 234-240.
- (62) Xie, S.; Chen, K.; Bell, A. T.; Iglesia, E. Structural Characterization of Molybdenum Oxide Supported on Zirconia. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 10059-10068.
- (63) Harlin, M. E.; Backman, L. B.; Krause, A. O. I.; Jylhä, O. J. T. Activity of Molybdenum Oxide Catalyst in the Dehydrogenation of n-Butane. *Journal of Catalysis* **1999**, *183*, 300-313.
- (64) López Cordero, R.; Gil Llambias, F. J.; López Agudo, A. Temperature-programmed reduction and zeta potential studies of the structure of Mo/O₃Al₂O₃ and Mo/O₃SiO₂ catalysts effect of the impregnation pH and molybdenum loading. *Applied Catalysis* **1991**, *74*, 125-136.

-
- (65) Frank, B.; Cotter, T. P.; Schuster, M. E.; Schlögl, R.; Trunschke, A. Carbon Dynamics on the Molybdenum Carbide Surface during Catalytic Propane Dehydrogenation. *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19*, 16938-16945.
- (66) Ledoux, M. J.; Meunier, F.; Heinrich, B.; Pham-Huu, C.; Harlin, M. E.; Krause, A. O. I. Part I. n-Butane dehydrogenation on unsupported carbon modified MoO₃ (MoO_xCy): effect of steam on the catalyst stability. *Applied Catalysis A: General* **1999**, *181*, 157-170.
- (67) Komasi, M.; Fatemi, S.; Razavian, M. Hierarchical SAPO-34 catalytic support for superior selectivity toward propylene in propane dehydrogenation process. *Korean Journal of Chemical Engineering* **2015**, *32*, 1289-1296.
- (68) Soni, K.; Mouli, K. C.; Dalai, A. K.; Adjaye, J. Influence of Frame Connectivity of SBA-15 and KIT-6 Supported NiMo Catalysts for Hydrotreating of Gas Oil. *Catalysis Letters* **2010**, *136*, 116-125.
- (69) Guo, Y. H.; Xia, C.; Liu, B. S. Catalytic properties and stability of cubic mesoporous La_xNi_yO_z/KIT-6 catalysts for CO₂ reforming of CH₄. *Chemical Engineering Journal* **2014**, *237*, 421-429.
- (70) Zhao, D.; Sun, J.; Li, Q.; Stucky, G. D. Morphological Control of Highly Ordered Mesoporous Silica SBA-15. *Chemistry of Materials* **2000**, *12*, 275-279.
- (71) Gobin, O. C.; Wan, Y.; Zhao, D.; Kleitz, F.; Kaliaguine, S. Mesostructured silica SBA-16 with tailored intrawall porosity part 1: Synthesis and characterization. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 3053-3058.
- (72) Kleitz, F.; Bérubé, F.; Guillet-Nicolas, R.; Yang, C.-M.; Thommes, M. Probing Adsorption, Pore Condensation, and Hysteresis Behavior of Pure Fluids in Three-Dimensional Cubic Mesoporous KIT-6 Silica. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 9344-9355.
- (73) Oyama, S. T.: *Mechanisms In Homogeneous And Heterogeneous Epoxidation Catalysis*, 2008.

-
- (74) Panov, G. I.; Sheveleva, G. A.; Kharitonov, A. S.; Romannikov, V. N.; Vostrikova, L. A. Oxidation of benzene to phenol by nitrous oxide over Fe-ZSM-5 zeolites. *Applied Catalysis A: General* **1992**, *82*, 31-36.
- (75) Wang, X.; Zhang, Q.; Guo, Q.; Lou, Y.; Yang, L.; Wang, Y. Iron-catalysed propylene epoxidation by nitrous oxide: dramatic shift of allylic oxidation to epoxidation by the modification with alkali metal salts. *Chemical Communications* **2004**, 1396-1397.
- (76) Parmon, V. N.; Panov, G. I.; Uriarte, A.; Noskov, A. S. Nitrous oxide in oxidation chemistry and catalysis: application and production. *Catalysis Today* **2005**, *100*, 115-131.
- (77) Nijhuis, T. A.; Musch, S.; Makkee, M.; Moulijn, J. A. The direct epoxidation of propene by molten salts. *Applied Catalysis A: General* **2000**, *196*, 217-224.
- (78) Stark, M. S.; Waddington, D. J. Oxidation of propene in the gas phase. *International Journal of Chemical Kinetics* **1995**, *27*, 123-151.
- (79) Khatib, S. J.; Oyama, S. T. Direct Oxidation of Propylene to Propylene Oxide with Molecular Oxygen: A Review. *Catalysis Reviews* **2015**, *57*, 306-344.
- (80) Huang, J.; Takei, T.; Akita, T.; Ohashi, H.; Haruta, M. Gold clusters supported on alkaline treated TS-1 for highly efficient propene epoxidation with O₂ and H₂. *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, *95*, 430-438.
- (81) Zwijnenburg, A.; Makkee, M.; Moulijn, J. A. Increasing the low propene epoxidation product yield of gold/titania-based catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2004**, *270*, 49-56.
- (82) Cumaranatunge, L.; Delgass, W. N. Enhancement of Au capture efficiency and activity of Au/TS-1 catalysts for propylene epoxidation. *Journal of Catalysis* **2005**, *232*, 38-42.
- (83) Tsubota, S.; Cunningham, D. A. H.; Bando, Y.; Haruta, M.: Preparation of nanometer gold strongly interacted with TiO₂ and the structure sensitivity in low-temperature

oxidation of CO. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Poncelet, G., Martens, J., Delmon, B., Jacobs, P. A., Grange, P., Eds.; Elsevier, 1995; Vol. 91; pp 227-235.

(84) Nijhuis, T. A.; Weckhuysen, B. M. The direct epoxidation of propene over gold–titania catalysts—A study into the kinetic mechanism and deactivation. *Catalysis Today* **2006**, *117*, 84-89.

(85) Nijhuis, T. A.; Gardner, T. Q.; Weckhuysen, B. M. Modeling of kinetics and deactivation in the direct epoxidation of propene over gold–titania catalysts. *Journal of Catalysis* **2005**, *236*, 153-163.

(86) Nijhuis, T. A.; Visser, T.; Weckhuysen, B. M. The Role of Gold in Gold–Titania Epoxidation Catalysts. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 1115-1118.

(87) Nijhuis, T. A.; Weckhuysen, B. M. The role of water in the epoxidation over gold–titania catalysts. *Chemical Communications* **2005**, 6002-6004.

(88) Sinha, A. K.; Seelan, S.; Okumura, M.; Akita, T.; Tsubota, S.; Haruta, M. Three-Dimensional Mesoporous Titanosilicates Prepared by Modified Sol–Gel Method: Ideal Gold Catalyst Supports for Enhanced Propene Epoxidation. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 3956-3965.

(89) Kanungo, S.; Keshri, K. S.; van Hoof, A. J. F.; d'Angelo, M. F. N.; Schouten, J. C.; Nijhuis, T. A.; Hensen, E. J. M.; Chowdhury, B. Silylation enhances the performance of Au/Ti–SiO₂ catalysts in direct epoxidation of propene using H₂ and O₂. *Journal of Catalysis* **2016**, *344*, 434-444.

(90) Lee, W.-S.; Lai, L.-C.; Cem Akatay, M.; Stach, E. A.; Ribeiro, F. H.; Delgass, W. N. Probing the gold active sites in Au/TS-1 for gas-phase epoxidation of propylene in the presence of hydrogen and oxygen. *Journal of Catalysis* **2012**, *296*, 31-42.

(91) Uphade, B. S.; Yamada, Y.; Akita, T.; Nakamura, T.; Haruta, M. Synthesis and characterization of Ti-MCM-41 and vapor-phase epoxidation of propylene using H₂ and O₂ over Au/Ti-MCM-41. *Applied Catalysis A: General* **2001**, *215*, 137-148.

-
- (92) Nohair, B.; MacQuarrie, S.; Crudden, C. M.; Kaliaguine, S. Functionalized Mesostructured Silicates as Supports for Palladium Complexes: Synthesis and Catalytic Activity for the Suzuki–Miyaura Coupling Reaction. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 6065-6072.
- (93) Morey, M. S.; O'Brien, S.; Schwarz, S.; Stucky, G. D. Hydrothermal and Postsynthesis Surface Modification of Cubic, MCM-48, and Ultralarge Pore SBA-15 Mesoporous Silica with Titanium. *Chemistry of Materials* **2000**, *12*, 898-911.
- (94) Sinha, A. K.; Seelan, S.; Tsubota, S.; Haruta, M. A Three-Dimensional Mesoporous Titanosilicate Support for Gold Nanoparticles: Vapor-Phase Epoxidation of Propene with High Conversion. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 1546-1548.
- (95) Taguchi, A.; Schüth, F. Ordered mesoporous materials in catalysis. *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, *77*, 1-45.
- (96) Bérubé, F. o.; Nohair, B.; Kleitz, F.; Kaliaguine, S. Controlled postgrafting of titanium chelates for improved synthesis of Ti-SBA-15 epoxidation catalysts. *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 1988-2000.
- (97) Bérubé, F.; Khadhraoui, A.; Janicke, M. T.; Kleitz, F.; Kaliaguine, S. Optimizing silica synthesis for the preparation of mesoporous Ti-SBA-15 epoxidation catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2010**, *49*, 6977-6985.
- (98) Grisel, R. J. H.; Kooyman, P. J.; Nieuwenhuys, B. E. Influence of the Preparation of Au/Al₂O₃ on CH₄ Oxidation Activity. *Journal of Catalysis* **2000**, *191*, 430-437.
- (99) Scirè, S.; Minicò, S.; Crisafulli, C.; Satriano, C.; Pistone, A. Catalytic combustion of volatile organic compounds on gold/cerium oxide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **2003**, *40*, 43-49.
- (100) Bérubé, F.; Kleitz, F.; Kaliaguine, S. A comprehensive study of titanium-substituted SBA-15 mesoporous materials prepared by direct synthesis. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 14403-14411.

-
- (101) Lowell, S.; Shields, J. E.; Thomas, M. A.; Thommes, M.: *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*; Springer Netherlands, 2006.
- (102) Moulder, J. F.; Chastain, J.: *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*; Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- (103) Boudart, M.; Djega-Mariadassou, G.: *Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions*; Princeton University Press, 2014.
- (104) Xia, K.; Lang, W.-Z.; Li, P.-P.; Yan, X.; Guo, Y.-J. The properties and catalytic performance of PtIn/Mg(Al)O catalysts for the propane dehydrogenation reaction: Effects of pH value in preparing Mg(Al)O supports by the co-precipitation method. *Journal of Catalysis* **2016**, *338*, 104-114.
- (105) Vu, B. K.; Song, M. B.; Ahn, I. Y.; Suh, Y.-W.; Suh, D. J.; Kim, W.-I. L.; Koh, H.-L.; Choi, Y. G.; Shin, E. W. Propane dehydrogenation over Pt–Sn/Rare-earth-doped Al₂O₃: Influence of La, Ce, or Y on the formation and stability of Pt–Sn alloys. *Catalysis Today* **2011**, *164*, 214-220.
- (106) Santhosh Kumar, M.; Chen, D.; Walmsley, J. C.; Holmen, A. Dehydrogenation of propane over Pt-SBA-15: Effect of Pt particle size. *Catalysis Communications* **2008**, *9*, 747-750.
- (107) Bariãs, O. A.; Holmen, A.; Blekkan, E. A. Propane dehydrogenation over supported platinum catalysts: effect of tin as a promoter. *Catalysis Today* **1995**, *24*, 361-364.
- (108) Okanishi, T.; Matsui, T.; Takeguchi, T.; Kikuchi, R.; Eguchi, K. Chemical interaction between Pt and SnO₂ and influence on adsorptive properties of carbon monoxide. *Applied Catalysis A: General* **2006**, *298*, 181-187.
- (109) Llorca, J.; Homs, N.; León, J.; Sales, J.; Fierro, J. L. G.; Ramirez de la Piscina, P. Supported Pt–Sn catalysts highly selective for isobutane dehydrogenation: preparation, characterization and catalytic behavior. *Applied Catalysis A: General* **1999**, *189*, 77-86.

(110) Mata-Martinez, A.; Jimenez-Lam Sergio, A.; Talavera-López, A.; Gómez Sergio, A.; Fuentes Gustavo, A.; Picos-Corrales Lorenzo, A.; Piña-Victoria Juan, C.; Ruelas-Leyva Jose, P.: The Effect of Sn Content in a Pt/KIT-6 Catalyst Over its Performance in the Dehydrogenation of Propane. In *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2018; Vol. 16.

(111) Perathoner, S.; Lanzafame, P.; Passalacqua, R.; Centi, G.; Schlögl, R.; Su, D. S. Use of mesoporous SBA-15 for nanostructuring titania for photocatalytic applications. *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**, *90*, 347-361.

(112) Hernández, J. A.; Gómez, S. A.; Zepeda, T. A.; Fierro-González, J. C.; Fuentes, G. A. Insight into the Deactivation of Au/CeO₂ Catalysts Studied by In Situ Spectroscopy during the CO-PROX Reaction. *ACS Catalysis* **2015**, *5*, 4003-4012.

(113) Hernández, W. Y.; Aliç, F.; Navarro-Jaen, S.; Centeno, M. A.; Vermeir, P.; Van Der Voort, P.; Verberckmoes, A. Structural and catalytic properties of Au/MgO-type catalysts prepared in aqueous or methanol phase: application in the CO oxidation reaction. *Journal of Materials Science* **2017**, *52*, 4727-4741.

(114) Astruc, D.: *Nanoparticles and Catalysis*; Wiley, 2008.

(115) Smith, J. M. Introduction to chemical engineering thermodynamics. *Journal of Chemical Education* **1950**, *27*, 584.

Apéndice A: Termodinámica de la reacción

Desde el punto de vista de la química, la deshidrogenación es una reacción de un solo paso, mediante el cual las parafinas son convertidas en su respectiva olefina con la liberación de hidrógeno. La reacción de deshidrogenación de propano es expresada mediante la siguiente ecuación química:



Esta reacción es termodinámicamente limitada y altamente endotérmica, lo cual implica que se favorece esta reacción a temperaturas altas y bajas presiones como se puede observar en las Figuras 49 y 50.

Para el cálculo de las conversiones de equilibrio de una reacción química es necesario primero calcular la constante de equilibrio, la cual depende principalmente de las condiciones de operación del sistema de reacción, tales como la temperatura, presión y composición del flujo de alimentación.

Para la elaboración de las gráficas mostradas en las Figura 49 y 50 se calculó primeramente la constante de equilibrio de acuerdo a la ecuación siguiente:

$$K = e^{-\frac{\Delta G}{RT}}$$

Dónde la energía de activación ($\frac{\Delta G}{RT}$) fue calculada mediante la ecuación:

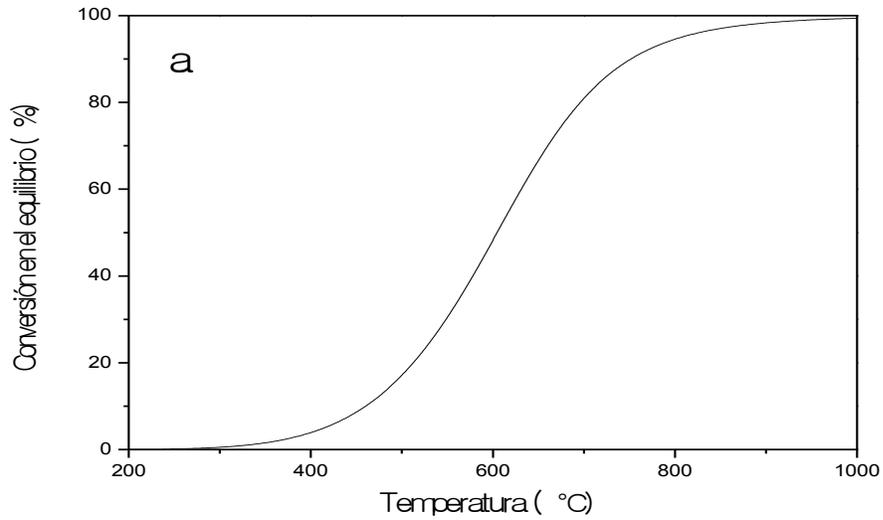


Figura 49 Variación en la conversión de equilibrio y efecto de la presión a temperatura constante de 520 °C.

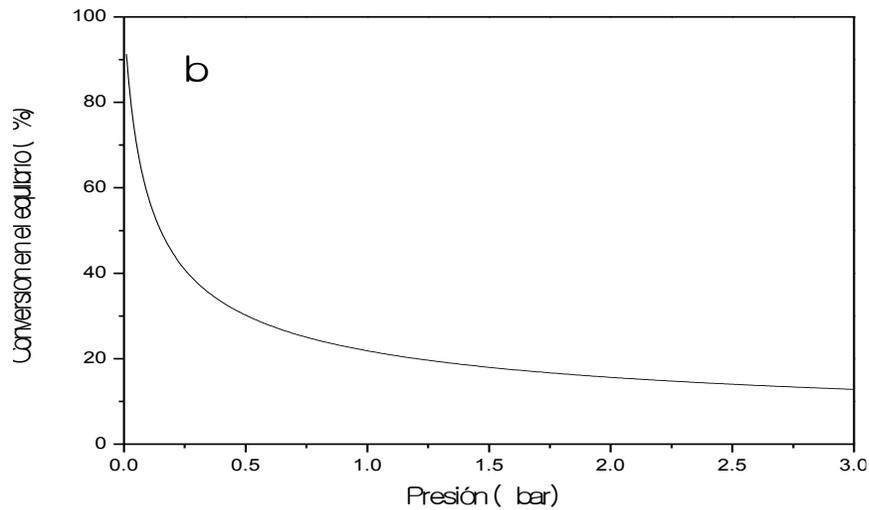


Figura 50 Variación en la conversión de equilibrio y efecto de la temperatura a presión constante de 1 bar.

$$\frac{\Delta G}{RT} = \frac{\Delta G_0^\circ - \Delta H_0^\circ}{RT_0} + \frac{\Delta H_0^\circ}{RT} + \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C p^\circ}{R} dT - \int_{T_0}^T \frac{\Delta C p^\circ}{R} \frac{dT}{T}$$

De la misma manera, las dos integrales presentes en la ecuación de la energía de activación fueron calculadas mediante las siguientes ecuaciones:

$$\int_{T_0}^T \frac{\Delta C p^\circ}{R} dT = (\Delta A)T_0(\tau - 1) + \frac{\Delta B}{2} T_0^2(\tau^2 - 1) + \frac{\Delta C}{3} T_0^3(\tau^3 - 1) + \frac{\Delta D}{T_0} \left(\frac{\tau - 1}{\tau} \right)$$

$$\int_{T_0}^T \frac{\Delta C p^\circ}{R} \frac{dT}{T} = \Delta A \ln \tau + \left[\Delta B T_0 + \left(\Delta C T_0^2 + \frac{\Delta D}{\tau^2 T_0^2} \right) \left(\frac{\tau + 1}{2} \right) \right] (\tau - 1)$$

Donde $\tau = \frac{T}{T_0}$ y las constantes A, B, C y D fueron extraídas de tablas de capacidad calorífica¹¹⁵.

Para la elaboración de la gráfica mostrada en la Figura 50, primero, se fijaron algunos valores como la presión (1 bar), temperatura de referencia ($T_0 = 298.15$ K) y la composición de la alimentación (1 mol de propano), además de la constante universal de los gases $R = 8.314$ J/mol K y las constantes de la capacidad calorífica (A, B, C y D).

El cálculo se realizó mediante un método iterativo, para ello se supuso una coordenada o avance de reacción inicial, con el cual fueron calculados los moles de cada sustancia en el equilibrio y posteriormente se calculó una constante de equilibrio según la ley de Le Chatelier, la constante de equilibrio obtenida fue comparada con el valor de la constante calculada mediante la energía de activación cambiando el valor del avance de reacción hasta la convergencia de los valores.

Una vez calculada la constante de equilibrio, se procedió a calcular las concentraciones en el equilibrio de cada especie para calcular la conversión alcanzada mediante la ecuación:

$$\% \text{ Conversión} = \frac{n_{\text{propano}_i} - n_{\text{propano}_f}}{n_{\text{propano}_i}} \times 100$$

De igual manera para los cálculos del efecto de la presión sobre la conversión en el equilibrio se fijó la temperatura a 520 °C con el mismo flujo de alimentación y constantes.

Curriculum Vitae



Alfonso Talavera López

Datos Personales:

Fecha de nacimiento: 7 de enero de 1982.
Lugar de Nacimiento: Fresnillo, Zacatecas.
Nacionalidad: mexicana.
Estado Civil: soltero
Tipo de sangre: O positivo
Dirección Actual: Av. Universidad no. 503 int. B Col. la escondida C.P. 98160
Zacatecas, Zac.
e-mail: talaram20@yahoo.com.mx, talaram20@hotmail.com

Formación Académica

Doctorado

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA (IZTAPALAPA)
Tesis: “Deshidrogenación y epoxidación catalítica de propileno sobre catalizadores de Pt-Sn y Au-Ti soportados en silicatos mesoporosos”
Grado a obtener: Doctorado en Ciencias (Ingeniería Química)
Julio del 2011 a la fecha

Maestría

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA (IZTAPALAPA)
Tesis: “Epoxidación catalítica de propeno sobre nanopartículas de oro soportadas en titania”
Grado: Maestro en Ciencias (Ingeniería Química)
Septiembre del 2008 – Julio del 2011

Licenciatura

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE ZACATECAS
Tesis: “Fenómenos de transporte en la interface”
Grado: Ingeniero Químico
Agosto del 2000 – Julio del 2005

Logros Académicos:

Mención Honorífica (Licenciatura): en el semestre agosto-diciembre 2003

Mención Honorífica (Licenciatura): en el semestre agosto-diciembre 2004

Mención Honorífica (Licenciatura): en el semestre enero-junio 2005

Medalla al Mérito Académico (Maestría): Trimestre Primavera 2011

Consejero Divisional: Representante de posgrados y licenciatura en matemáticas. División de Ciencias Básicas e Ingeniería, UAM-I. Abril del 2012 - abril del 2013

Experiencia Laboral

Universidad Autónoma de Zacatecas “Francisco García Salinas” (UAZ)

Zacatecas, Zac.

**Profesor por honorarios:*

Impartición del curso **Termodinámica Aplicada** en la Unidad de Ciencias Químicas en el programa de Ingeniería Química. Semestre, agosto-diciembre del 2018 y 2019.

Impartición del curso **Termodinámica de Multicomponentes** en la Unidad de Ciencias Químicas en el programa de Ingeniería Química. Semestre, enero-agosto de 2019.

Impartición del curso **Laboratorio de Fenómenos e Instrumentación** en la Unidad de Ciencias Químicas en el programa de Ingeniería Química. Semestre, agosto-diciembre de 2019.

Instituto Educativo de Zacatecas (IEZ)

Guadalupe, Zacatecas

**Profesor de medio tiempo:* Impartición del curso de Física I y Biología I a nivel medio superior.

Consorcio Industrial Internacional G.R.P.

General Escobedo, Nuevo León.

**Coordinador de investigación y desarrollo*

Encargado del laboratorio de análisis y desarrollo (ICP y Fluorescencia de rayos X), en el cual se diseñó celda de flotación de pruebas, así como la implementación de copelación-fusión. Parte del equipo de rediseño de 16 celdas de flotación tipo Denver, mejora de 2 molinos de bolas y fabricación de espesador.

De agosto del **2015** a octubre **2016**

Calle Beatriz escamilla no. 120

Col. Andrés Caballero C.P. 66050

Publicaciones de Investigación con Arbitraje

1.- Alejandro Mata-Martinez/ Sergio A. Jimenez-Lam/ Alfonso Talavera-López/ Sergio A. Gómez/ Gustavo A. Fuentes/ Lorenzo A. Picos-Corrales/ Juan C. Piña-Victoria/ Jose P. Ruelas Leyva. “The effect of Sn content in a Pt/KIT-6 catalyst over its performance in the dehydrogenation of propane”. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* (2018).

<https://doi.org/10.1515/ijcre-2017-0237>

2.- Jose P. Ruelas-Ruelas/ Alejandro Mata-Martinez/ Alfonso Talavera-López/ Sergio A. Gomez/ Sergio A. Jimenez Lam/ Gustavo A. Fuentes. “Dehydrogenation of propane to propylene with highly stable catalysts of Pt-Sn supported over mesoporous silica KIT-6”. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* (2018).

<https://doi.org/10.1515/ijcre-2017-0247>

3.- Elizabeth Niño-Arrieta, Aída Luz Villa-Holguín, Edwin Alexis Alarcón-Durango, Alfonso Talavera-López, Sergio Antonio Gómez-Torres, Gustavo Ariel Fuentes-Zurita. “Limonene epoxidation in aqueous phase over Ti/KIT-6” *Revista Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia* (2018).

<https://doi.org/10.17533/udea.redin.n88a08>

4.- H. Cervantes-Cuevas, M. Jiménez-Hernández, G. Chavez-Esquivel, Dwight Acosta, J. A. Tavizon-Pozos, C. E. Santolalla-Vargas, A. Talavera-López. “Effect of different coupling agents in the doping of graphite oxide with 3-3’diaminobenzidine: textural, structural and electrical properties” *Materials Research Express* (2020).

<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab67c8>

Publicaciones en Congresos

1.- Benito Serrano, Jesús Moreira, Alfonso Talavera, Jorge Eduardo Salinas, Héctor Hugo Lerma, Francisco Gómez, Leticia N. Paul, Gloria Contreras, Miguel Salaices, Aarón Ortiz Gómez y Hugo de Lasa. “Photocatalytic Degradation of Silver and Phenol and Study of Reactor Hydrodynamic.” *Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química A.C. (AMIDIQ)*, Puerto Vallarta Jalisco, México, 4-7 de mayo del 2004.

2.-Hugo de Lasa, Miguel Salaices, Aarón Ortiz Gómez, Jesús Moreira del Río, Alfonso Talavera López, Jorge Eduardo Salinas González y Benito Serrano Rosales. “Heterogeneous Photocatalysis: A Technique with a great potential to purify water contaminated with organic and inorganic pollutants”. *VII Seminario Internacional del Medio Ambiente*. Bucaramnaga, Colombia del 28 de septiembre al 1 de octubre del 2004.

3.- B. Serrano Rosales, J. Moreira del Río, A. Talavera López, J. E. Salinas González, M. Salices, A. Ortiz Gómez, H. de Lasa. "Influence of Silver and pH on Phenol Photodegradation in an aqueous TiO₂ Slurry". *AMIDIQ* Acapulco, Guerrero del 3 al 6 de mayo del 2005.

4.- B. Serrano Rosales, J. Mejía, V. Javier Cruz, A. Talavera López y Jesús Moreira, "Las matemáticas en las licenciaturas de ingeniería química" *AMIDIQ*, Puerto Vallarta Jalisco, México, 1-4 de mayo del 2008.

5.-B. Serrano Rosales, J. Mejía, V. Javier Cruz, A. Talavera López and Jesús Moreira, "Mathematics Taught in Chemical Engineering, what material should be covered? what should be de complexity?", *Proceedings of Annual Meeting AICHE* in Philadelphia PA, 16-21 de noviembre del 2008.

6.- Eugenia Hernandez-Teran, Alfonso Talavera-López, Andres Orrego, Sergio Gómez-Torres, Gustavo A. Fuentes, "Ag nanoparticles are responsible for the low temperature activity of Ag/ γ -Al₂O₃ during lean H₂-C₃H₈-SCR of NO" *15th International Congress on Catalysis (ICC)*, Munich Germany, 1-6 de junio del 2012.

7.- Benito Serrano Rosales, Omar Uriel Valdés Martínez, Jorge Alberto Torres Rodríguez, Alfonso Talavera-López, "Fotocatalizadores Novedosos con Nanopartículas Metálicas de Oro Soportados en TiO₂ para la Degradación de Fenol en Fase Acuosa" *AMIDIQ*, Mazatlán, Sinaloa México del 7-10 de mayo del 2013.

8.- Sergio García Bermúdez, Benito Serrano Rosales, Víctor Manuel García Saldívar, Alfonso Talavera-López, Gerardo Salvador Berumen España, "Actividad catalítica del sulfuro de cadmio en la degradación del fenol usando el reactor Photo-Crec Water II" *AMIDIQ*, Mazatlán, Sinaloa México del 7-10 de mayo del 2013.

9.-Gerardo Salvador Berumen España, Sergio Miguel Durón Torres, Sergio García Bermúdez, Alfonso Talavera-López, Benito Serrano Rosales, "Efecto del platino en la degradación del fenol usando dióxido de titanio y el reactor Photo-Crec Water II" *AMIDIQ*, Mazatlán, Sinaloa México del 7-10 de mayo del 2013.

Miembro del Comité Técnico Revisor del congreso de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química A.C. (*AMIDIQ*) Mazatlán, Sinaloa México del 7-10 de mayo del 2013.

10.-Alejandra Montes, Alfonso Talavera-López, Juan Salgado, Rosa Hernández, José Alfredo Hernández, "Degradación de lignina utilizando xilanasa inmovilizada en perlas de alginato de sodio" *AMIDIQ*, Puerto Vallarta, Jalisco México del 6-9 de mayo del 2014.

11.- Ayerim González, Alfonso Talavera-López, Juan Salgado, Rosa Hernández, José Alfredo Hernández, "Producción de ácido benzoico a partir de lignina usando enzimas

inmovilizadas en perlas de alginato de sodio” *AMIDIQ*, Puerto Vallarta, Jalisco México del 6-9 de mayo del 2014.

12.- Ma. Eugenia Hernández, Jazmín Leal, Alfonso Talavera-López, Oscar Solís, Fernando Bernal, Sergio Gómez, Gustavo Fuentes Zurita, “Influencia del soporte sobre el cambio de actividad por adición de hidrogeno en la RCS de NO con C₃H₈” *AMIDIQ*, Puerto Vallarta, Jalisco México del 6-9 de mayo del 2014.

13- A. Talavera-López, G. Fuentes-Zurita, B. Serrano-Rosales, B. Nohair, S. Kaliaguine, S.A. Gómez-Torres, “Epoxidación catalítica de propeno sobre nanopartículas de Au depositadas en titanosilicatos mesoporosos” *AMIDIQ*, Puerto Vallarta, Jalisco México del 6-9 de mayo del 2014.

14.- A. Talavera-López, G. Fuentes-Zurita, B. Serrano-Rosales, B. Nohair, S. Kaliaguine, S.A. Gómez-Torres, “Epoxidación catalítica de propileno sobre catalizadores de Au/Ti-KIT-6” *Congreso Iberoamericano de catálisis (CICAT)*, Medellín Colombia del 15-19 de septiembre del 2014.

15.- A. Talavera López, J. Salgado Román, R. Hernández Soto, S. Osogueda Robles, J. A. Hernández “Hidrogenación de Citral en medio líquido utilizando enzimas inmovilizadas en perlas de alginato de sodio” *AMIDIQ*, Cancún, Quintana Roo, México del 5-8 de mayo del 2015.

16.- Benito Serrano Rosales, Aldo Alonso García Dávila, Abraham Carrillo Campos, Alfonso Talavera López, Serge Kaliaguine, “Producción de compuestos esenciales de las gasolinas a partir de alcoholes” *AMIDIQ*, Cancún, Quintana Roo, México del 5-8 de mayo del 2015.

17.- A. Talavera-López, G. Fuentes-Zurita, S.A. Gómez-Torres, “Síntesis y caracterización de titanosilicatos mesoporosos con nanopartículas de Au y epoxidación de propeno en fase gas” *XIV Congreso Mexicano de Catálisis y V Congreso Internacional (ACAT)*, Valle de Bravo, Estado de México del 19-24 de abril del 2015.

18.- Edwin Alarcón, Silvana Arias, Elizabeth Niño, Alfonso Talavera, Sergio A. Gómez, Gustavo A. Fuentes, Aída Luz Villa, “Epoxidación de limoneno con catalizadores de Ti y Au soportados en KIT-6” *IX Simposio Colombiano de Catálisis (SICCAT)*, Santiago de Cali, Colombia del 7-15 de septiembre del 2015.

19.- B. Serrano Rosales, F. Guayaquil, A. Calzada Hernández, S. Escobedo, J. Acuña, A. H. Arrieta, A. Carrillo, O. J. Solis, A. Talavera y H. de Lasa, “Reactor efficiency and reaction network for hydrogen production through photocatalytic water splitting using mesoporous or impregnated TiO₂ doped with Pt or Au” *4th International Workshop on Energy Conversion and Storage*, CICATA-IPN, U-Legaria. México, D.F. October 15-16, 2015.

20.- A. Talavera-López, J. P. Ruelas Leyva, S. A. Jiménez Lam, G. Fuentes-Zurita, S.A. Gómez-Torres, “Deshidrogenación de propano hacia propileno con Pt soportado sobre sílices mesoporosas” *AMIDIQ*, Puerto Vallarta, Jalisco México del 3-6 de mayo del 2016.

21.- A. Carrillo-Campos, A. Talavera-López y B. Serrano-Rosales “Efecto del tipo de aditivo y la carga de oro en la síntesis del TiO₂ dopado con nanopartículas de oro: aplicación en la degradación fotocatalítica del fenol” *AMIDIQ*, Puerto Vallarta, Jalisco México del 3-6 de mayo del 2016.

22.- D. Cahua-Clemente, A. Talavera López y S.A. Gómez, “Síntesis y caracterización de ZnO nanométrico y su aplicación como pigmento en las artes plásticas” *AMIDIQ*, Puerto Vallarta, Jalisco México del 3-6 de mayo del 2016.

23.- A. Talavera-López, S. A. Gómez-Torres, G. Fuentes-Zurita, B. Serrano Rosales, B. Nohair and S. Kaliaguine, “Insight into the activity and selectivity of Au/Ti-KIT-6 during the epoxidation of propene by in situ UV-vis and XANES spectroscopies” *66th Canadian chemical and engineering conference*, Quebec City, Canada, october 16-19, 2016.

24.- J. P. Ruelas-Leyva, A. Mata-Martínez, S. A. Jiménez-Lam, Iván A. Santos-López A. Talavera-López, S.A. Gómez-Torres, G.A. Fuentes, J. Rosas-Cedillo. “Influencia de la carga Pt-Sn en la desactivación de los catalizadores para la producción de propileno a partir de la deshidrogenación de propano” *XV Congreso Mexicano de Catálisis VI Congreso Internacional (ACAT)*, Facultad de Ciencias Químicas, Monterrey. N.L. 1-6 de octubre del 2017.

25.- J. P. Ruelas-Leyva, A. Mata-Martínez, S. A. Jiménez-Lam, A. Talavera-López, S.A. Gómez Torres, G.A. Fuentes. “Retrasando la desactivación en los catalizadores de Pt-Sn en la deshidrogenación de propano” *2º Congreso Internacional de Energía (CIE)* Ciudad de México, México, 04-08 de septiembre del 2017.

26.- A. Carrillo-Campos, B. A. García-Saucedo, J. A. Rosas-Cancino, D. M. Ramírez-Estrada, A. Talavera-López y B. Serrano-Rosales “Producción de hidrógeno por fotocatalisis heterogénea usando catalizadores novedosos de Pd/TiO₂ sintetizados por sol gel con dos sales precursoras de paladio” *AMIDIQ*, San José del Cabo, B.C.S., México del 1-4 de mayo del 2018.

27.- L. A. Miranda-Yañez, J. L. Sanchez-Chicas, A. Talavera-Lopez, S. A. Jimenez-Lam, S. A. Gómez, Gustavo A. Fuentes and J. P. Ruelas-Leyva “Dehydrogenation of propane using a Pt-Sn catalyst supported on a mesoporous silica obtained with distinct temperatures of hydrothermal treatment” *International Mexican Congress on Chemical Reaction Engineering (IMCREE)* Mazatlan, Mexico June 10-13, 2018.

28.- J. P. Ruelas-Leyva, J. L. Sanchez-Chicas, L. A. Miranda-Yañez, S. A. Gómez, Gustavo A. Fuentes, J. R. Rosas Cedillo, C. E. Santolalla Vargas, A. Talavera-López “Comparación entre el desempeño de una serie de catalizadores de Pt-Sn/KIT-6 en la deshidrogenación de

propano” *XXVI Congreso Iberoamericano de Catálisis (CICAT)* Coimbra, Portugal del 9-14 de septiembre del 2018.

29.-J. P. Ruelas-Leyva, A. Talavera-López, O.U. Valdés Martínez, J. R. Rosas Cedillo, Gustavo A. Fuentes y S. A. Gómez. “UV-vis in situ en la epoxidación catalítica de propileno con catalizadores de oro” *XXVI Congreso Iberoamericano de Catálisis (CICAT)* Coimbra, Portugal del 9-14 de septiembre del 2018.

30.- Oscar J. Solís-Marcial, Christofer Emil Pérez G., C. Geovany Palafox A., Benito Serrano-R., Alfonso Talavera L. “Recuperación de aguas de proceso de unidad minera de electrocoagulación” *XXVIII Congreso Internacional en Metalurgia Extractiva (CIME) “Avances en Metalurgia, Materiales y Medio Ambiente”* Hermosillo, Sonora, México del 24-26 de abril del 2019.

31.- Oscar Joaquín Solís-Marcial, Javier Cervantes-Ramírez, Benito serrano-Rosales, José R. Rosas Cedillo, Alfonso Talavera-López “Lixiviación oxidativa de concentrado de calcopirita con la mezcla de ácido acético y ácido sulfúrico” *AMIDIQ* Bahías de Huatulco, Oaxaca, México del 7 al 10 de mayo del 2019.

32.- Mara X. Cordero-García, Alfonso Talavera López, Sergio A. Gómez-Torres, Elizabeth M. Salinas-Rodríguez “Efecto de la atmósfera y la temperatura en las propiedades ópticas de nanopartículas de Au soportadas” *AMIDIQ* Bahías de Huatulco, Oaxaca, México del 7 al 10 de mayo del 2019.

33.- J. P. Ruelas-Leyva, L. F. Maldonado-García, A. Flores-Rios, I. A. Santos-Lopez, A. Mata-Martinez, J. R. Rosas-Cedillo, S. A. Gomez, G. A. Fuentes, A. Talavera-Lopez, “A study of the dehydrogenation of propane to propylene with a catalyst of Pt-Sn supported on SBA-16” *International Symposium on Advances in Hydroprocessing of Oil Fractions (ISAHOF)* Mazatlan, Mexico June 9-12, 2019.

34.- A. Sánchez Enríquez, D. G. González Castañeda, A. R. Calzada Hernández, M. A. Gómez Gallardo, A. Talavera López, S.M. Durón Torres, H. I. de Lasa, B. Serrano Rosales, “Hydrogen Production Through Glucose Steam Gasification: Novel Preparation Method of Ni/Y-Alumina, Low Load of Nickel and Catalyst Stability” *International Symposium on Advances in Hydroprocessing of Oil Fractions (ISAHOF)* Mazatlan, Mexico June 9-12, 2019.

Publicaciones en Memorias de Congresos

1.-Hugo de Lasa, Miguel Salaices, Aarón Ortiz Gómez, Jesús Moreira del Río, Alfonso Talavera López, Jorge Eduardo Salinas González y Benito Serrano Rosales. “Heterogeneous Photocatalysis: A Technique with a great potential to purify water contaminated with organic and inorganic pollutants”. *VII Seminario Internacional del Medio Ambiente*. Celebrado en Bucaramnaga Colombia, 2004.

Participación en Proyectos Científicos

Estudiante tesista de licenciatura en el proyecto “Photocatalytic degradation of organic and inorganic pollutants in the water”. *Programa de Fondos Mixtos CONACYT – Gobierno del Estado de Zacatecas*, Proyecto 2990, 2002.

Estancia de investigación en el proyecto "Catalysts and reaction engineering for biomass gasification" CONACYT - México-Canadá 165602 – Colaboración bilateral, C0005-2011-0. Departamento de Ingeniería Química, Universidad Laval, Quebec Canadá. 1 de julio al 3 de septiembre del 2012.

Estancia de investigación en el proyecto "Catalysts and reaction engineering for biomass gasification" CONACYT - México-Canadá 165602 – Colaboración bilateral, C0005-2011-0. Departamento de Ingeniería Química, Universidad Laval, Quebec Canadá. 29 de marzo al 28 de mayo del 2013.

Cursos de capacitación

Asistencia: *Al curso de resonancia magnética nuclear en estado sólido*. II Simposio de Resonancia Magnética Nuclear de Posgrado en Química. Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, México, D.F. 19 y 20 de enero del 2015.

Participación en el taller: *Espectrometría de fluorescencia de rayos x: una herramienta poderosa para el análisis de materiales*. Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey (ITESM) Departamento de Física, Monterrey Nuevo León. 04 de junio del 2018.

Acreditación del curso: *Cromatografía de gases*. Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, México, D.F. enero del 2019.

Curso de capacitación: *Introducción a PRO II y SimCentral*. Universidad Autónoma de Zacatecas (UAZ). Zacatecas, Zac. 26-30 de agosto del 2019.

Asistencia al curso: *ASPEN PLUS para Diseño de Columnas de Destilación en Estado Estacionario*. Universidad Autónoma de Zacatecas (UAZ). Zacatecas, Zac. 23-25 de octubre del 2019.

Tesis dirigidas como co-asesor

Terminadas

Omar Uriel Valdez Martínez. “Efecto del pH en la deposición de las nanopartículas de oro sobre catalizadores de dióxido de titanio para la degradación fotocatalítica de fenol en fase

acuosa”. *Licenciatura en Ingeniería Química*, Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Zacatecas, 3 de junio del 2013.

Jorge Alberto Torres Rodríguez. “Síntesis, caracterización y prueba de catalizadores de TiO₂ con nanopartículas de oro depositadas en la degradación fotocatalítica de fenol en agua, usando el reactor Photo-CREC-Water II: Efecto de la carga de oro”. *Licenciatura en Ingeniería Química*, Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Zacatecas, 3 de abril del 2014.

Aldo Alonso García Dávila “Síntesis y Caracterización de Catalizadores TiO₂ dopados con diferente % peso de nanopartículas de oro mediante la técnica sol-gel”. *Licenciatura en Ingeniería Química*, Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Zacatecas, 12 de diciembre del 2014.

Abraham Carrillo Campos “Dopado del fotocatalizador TiO₂ con nanopartículas de oro por medio de la técnica sol-gel con diferentes aditivos”. *Licenciatura en Ingeniería Química*, Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Zacatecas, 12 de octubre del 2015.

Jesús Antonio Rosas Cancino “Producción de hidrogeno usando fotocatalisis usando fotocatalisis heterogénea: Estado del arte y síntesis de catalizadores por sol-gel”. *Licenciatura en Ingeniería Química*, Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Zacatecas, 29 de junio del 2018.

En Proceso

Brandon Alexis García Saucedo “Producción fotocatalítica de hidrogeno con luz visible por medio de catalizadores soportados con Au-Ni”. *Maestría en Ciencia y Tecnología Química*, Unidad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Zacatecas

Marcos Gerardo Navarro Salazar “Gasificación de biomasa para producir hidrogeno a través de gas de síntesis”. *Maestría en Ciencia y Tecnología Química*, Unidad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Zacatecas

Marco de la Torre Rosales “Producción de hidrógeno a través de gasificación con vapor de lignina usando catalizadores de Ni sobre γ -Al₂O₃ y Ru como promotor”. *Licenciatura en Ingeniería Química*, Unidad Académica de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Zacatecas.

Raúl Hernández Casas “Degradación fotocatalítica de ibuprofeno utilizando catalizadores de platino dopado en dióxido de titanio”. *Licenciatura en Ingeniería Química*, Unidad Académica de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Zacatecas.

Roberto Jessua Delgado Cháirez “Degradación fotocatalítica de paracetamol disuelto en aguas residuales usando catalizadores novedosos”. *Licenciatura en Ingeniería Química*, Unidad Académica de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Zacatecas.

Tesis de licenciatura dirigidas como asesor

En Proceso

Rosa Berenice Ochoa López “Deshidrogenación oxidativa de propano hacia propileno con catalizadores de Pt-Sn soportados en sílices mesoporosas”. *Licenciatura en Ingeniería Química*, Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Zacatecas.

Miembro del comité de sinodales de la tesis

Edna Gabriela Rosales Bañuelos: “Planteamiento, construcción y instalación de una planta de microactividad para la determinación del número de sitios ácidos en caolín preparado en el laboratorio de química de superficies y análisis industriales” *Licenciatura en Ingeniería Química*, Unidad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Zacatecas, 6 de noviembre del 2014.

Gabriel Avila de Avila: “Incorporación de una práctica de transferencia de calor del laboratorio de ingeniería química de la UAZ, al intranet, para realizarse desde cualquier parte del campus. Y modelamiento matemático del fenómeno físico” *Licenciatura en Ingeniería Química*, Unidad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Zacatecas, 11 de mayo del 2018.

Abraham Carrillo Campos “Producción de hidrogeno usando fotocatalisis heterogénea en el reactor Photo-Crec Water II y catalizadores de Pd/TiO₂. Efecto de la carga de paladio, tipo de sal precursora y el pH de la suspensión y cálculos de transporte de hidrogeno en las fases liquida y gas”. *Maestría en Ciencias de la Ingeniería*, Unidad de Ingeniería Eléctrica, Universidad Autónoma de Zacatecas, 05 de julio del 2018.

José Ramsés García Elías “Gasificación no catalítica de biomásas sólidas y catalítica de glucosa en el reactor CREC-Riser Simulator: estudio de variables de operación y construcción de un modelo termodinámico”. *Maestría en Ciencias de la Ingeniería*, Unidad de Ingeniería Eléctrica, Universidad Autónoma de Zacatecas, 08 de octubre del 2018.

Iván Cruz Reyes “Producción de hidrógeno a través de la gasificación de glucosa usando catalizadores de γ -Al₂O₃ con Ni, Ce y La e interpretación de resultados usando un modelo No-estequiométrico”. *Maestría en Ciencias de la Ingeniería*, Unidad de Ingeniería Eléctrica, Universidad Autónoma de Zacatecas, 06 de diciembre del 2018.

Raúl Alberto Rodríguez Ruiz “Producción de hidrógeno a través de la gasificación 2 metoxi-4-metil fenol, usando catalizadores a base de Ni/ γ Al₂O₃ con y sin promotor de rutenio” *Licenciatura en Ingeniería Química*, Unidad Académica de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Zacatecas, 12 de diciembre del 2019.

Omar Almaraz Barrios “Caracterización física, química y textural de un Aluminio-silicato de Zacatecas, para obtener soportes para uso en la formulación de catalizadores, para el sector petrolero” *Licenciatura en Ingeniería Química*, Unidad Académica de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Zacatecas, 17 de diciembre del 2019.



Deshidrogenación y epoxidación catalítica de propileno sobre catalizadores de Pt-Sn y Au-Ti soportados en silicatos mesoporosos

En la Ciudad de México, se presentaron a las 13:00 horas del día 30 del mes de enero del año 2020 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. JOSE ANTONIO DE LOS REYES HEREDIA
DRA. NANCY COROMOTO MARTIN GUAREGUA
DR. ENELIO TORRES GARCIA
DR. BENITO SERRANO ROSALES
DR. CARLOS OMAR CASTILLO ARAIZA

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

DOCTOR EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)
DE: ALFONSO TALAVERA LOPEZ

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

Aprobar

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



Alfonso Talavera L.

ALFONSO TALAVERA LOPEZ
ALUMNO

REVISÓ



MTRA. ROSALIA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISION DE CBI



DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTE



DR. JOSE ANTONIO DE LOS REYES HEREDIA

VOCAL



DRA. NANCY COROMOTO MARTIN GUAREGUA

VOCAL



DR. ENELIO TORRES GARCIA

VOCAL



DR. BENITO SERRANO ROSALES

SECRETARIO



DR. CARLOS OMAR CASTILLO ARAIZA