Utilización del gas de efecto invernadero (CO_2) durante la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno mediante los soportes binarios Al_2O_3-ZrO_2 y TiO_2-ZrO_2

Use of the greenhouse gas CO_2 in the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over binary Al_2O_3–ZrO_2 and TiO_2–ZrO_2 supports

Félix Cancino-Trejo[1]*, Alfredo Torres Bueno[2], Carlos Eduardo Santolalla Vargas[3], Luis Jorge Rodríguez Castillo[4]

Resumen—Soportes combinados TiO_2-ZrO_2 y Al_2O_3-ZrO_2 fueron sintetizados por precipitación química e impregnados con Cr, V, y Fe (7.5 % en peso). Los catalizadores fueron evaluados en la reacción de deshidrogenación oxidativa de etano (DHO-Eta) a 550 °C y 600 °C en presencia de O_2 y CO_2. La utilización de CO_2 permitió obtener una selectividad 4 veces mayor hacia etileno en comparación con O2. La adición de ZrO2 permitió alcanzar el objetivo planteado: dar estabilidad térmica e impedir transformaciones de fase en los soportes individuales de TiO_2 y Al_2O_3. En este sentido, el análisis de difracción de rayos X (DRX) confirmó la predominancia de la fase anatasa (TA) en los catalizadores depositados sobre TiO_2-ZrO_2 y zirconia tetragonal (ZT) en los catalizadores basados en Al_2O_3-ZrO_2. DRX no mostró presencia de reflexiones correspondientes a los metales impregnados, indicando una alta dispersión sobre los soportes. Además, la adición de ZrO_2 promovió un incremento en la acidez superficial de todos los catalizadores, alcanzando selectividades hacia propeno mayores a 90 %. El catalizador Cr/Al-Zr mostró una conversión de etano de 37 % y una selectividad hacia etileno de 95 %. De acuerdo con estos resultados, la presencia de sitios ácidos fuertes y básicos débiles parece mejorar el comportamiento catalítico de los materiales.

Palabras clave—Deshidrogenación oxidativa, gas de efecto invernadero, selectividad hacia etileno.

Abstract— Combined TiO_2–ZrO_2 and Al_2O_3–ZrO_2 supports were synthesized by chemical precipitation and impregnated with Cr, V, and Fe (7.5 wt. %). The catalysts were evaluated for the oxidative dehydrogenation of ethane (ODHE) at 550 and 600 °C in the presence of O_2 and CO_2. The use of CO_2 resulted in an ethylene selectivity four times that obtained with O_2. The addition of ZrO_2 met the intended purpose of providing thermal stability and preventing phase transformations in the individual TiO_2 and Al_2O_3 supports. In this regard, X-ray diffraction (XRD) analysis confirmed the predominance of the anatase phase (TA) in the TiO_2–ZrO_2-supported catalysts and of tetragonal zirconia (ZT) in the Al_2O_3–ZrO_2-supported catalysts. No reflections attributable to the impregnated metals were observed in the XRD patterns, indicating high dispersion on the supports. In addition, ZrO_2 addition increased the surface acidity of all catalysts, resulting in selectivities to propene above 90 %. The Cr/Al–Zr catalyst showed an ethane conversion of 37 % and an ethylene selectivity of 95 %. These results suggest that the presence of strong acid sites and weak basic sites improves the catalytic performance of the materials.

Keywords—Greenhouse gas, oxidative dehydrogenation, selectivity toward ethylene.

I. INTRODUCCIÓN

El etileno (C_2H_4) representa la materia prima más importante para la industria petroquímica. Entre los productos que se obtienen a partir del etileno podemos mencionar el poliestireno, estireno, óxido de etileno, monómeros de acetato de cloruro de vinil y acetato de vinil, dicloroetano, etilbenceno, acetaldehído y otros productos de alto valor económico [1].

Tradicionalmente, el etileno se obtiene mediante el craqueo térmico de hidrocarburos ligeros como el etano, un proceso altamente endotérmico que opera a temperaturas entre 800 y 900 °C [2]. Este método no solo implica un elevado consumo energético, sino que también genera emisiones significativas de dióxido de carbono CO_2, estimadas entre 180 y 200 millones de toneladas, contribuyendo al cambio climático y a la huella ambiental del sector químico, lo que impide a su vez cumplir los objetivos de emisión fijados en el Protocolo de Kioto [3].

[1] Departamento de Biociencias e Ingeniería, Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios sobre Medio Ambiente y Desarrollo, Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México, México, 0000-0001-5524-107X, cancinotrejofelix@gmail.com (*autor de correspondencia)
[2] Departamento de Ingeniería Química Petrolera, Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México, México, atorresb1602@alumno.ipn.mx
[3] Departamento de Biociencias e Ingeniería, CIIEMAD, IPN, Ciudad de México, México, 0000-0003-3800-4843, csantolallav@ipn.mx
[4] Departamento de Biociencias e Ingeniería, CIIEMAD, IPN, Ciudad de México, México, 0000-0003-3590-3472, luisjrodriguez_4@hotmail.com

Recepción: 25/03/2025 | Aceptación: 20/06/2025 | Publicación: 30/04/2026 ISSN: 3122-4709
Reserva de derechos al uso exclusivo No.04-2025-120309551700-102 https://www.oaxaca.tecnm.mx/revista

Por tal motivo, además de reducir las emisiones de CO_2 (principal gas de efecto invernadero), las estrategias para abordar adecuadamente el cambio climático deben incluir su utilización. En este sentido, para promover la economía circular, el CO_2 debe aprovecharse en procesos para la obtención de materiales de alto valor agregado como el etileno, combustibles y otras materias primas, lo cual representaría un beneficio ecológico.

En respuesta a este desafío, la deshidrogenación oxidativa de etano (DHO-Eta) representa una alternativa prometedora para la producción de etileno, al operar a temperaturas más bajas y potencialmente reducir las emisiones de gases de efecto invernadero [4].

El reto de la utilización de la DHO-Eta es el control del proceso de oxidación de los productos olefínicos, que tienden a sobreoxidarse a CO_2 y CO, lo cual es la principal causa del envenenamiento del catalizador y de la disminución de su rendimiento, sobre todo en presencia de O_2 como gas oxidante [5]. Por el contrario, se ha observado que el uso de CO_2 en la alimentación aumenta el rendimiento de etileno, esto a través de un mecanismo redox en el que el catalizador experimenta ciclos de reducción por etano y reoxidación (por CO_2), o el acoplamiento de reacciones como la deshidrogenación de etano y la reacción inversa de desplazamiento agua-gas [6]. Por lo tanto, el desarrollo de un catalizador activo y selectivo para la conversión de etano en etileno a bajas temperaturas es la clave para evitar estas limitaciones y hacer que la DHO-Eta sea competitiva con el craqueo con vapor. La gran mayoría de los artículos en la literatura reportan el uso de numerosos catalizadores basados en metales de transición, soportados principalmente sobre alúmina (Al_2O_3) e impregnados con otros elementos para mejorar su actividad catalítica, selectividad y longevidad [7] - [10]. Sin embargo, la información con respecto al uso de metales de transición soportados sobre titania (TiO_2) durante la DHO-Eta es escasa, sobre todo con el uso de CO_2 como agente oxidante y en las condiciones de operación reportadas aquí.

En un trabajo previo [11] se encontró que Cr_2O_3/ZrO_2 mostraba una alta conversión, pero una baja selectividad al etileno, mientras que Cr_2O_3/TiO_2 demostró la menor actividad, pero la mayor selectividad al etileno. Además, es importante mencionar que se observó que las propiedades ácido-base y texturales de los soportes afectaban en gran medida al rendimiento catalítico. Según los reportes en la literatura, la adición de ZrO_2, además de mejorar el desempeño del catalizador, puede impedir las transformaciones de fase del TiO_2 de anatasa a rutilo a alta temperatura, favoreciendo así la estabilidad térmica de los catalizadores [6]. Con base en lo anterior, se presentan los resultados obtenidos de la evaluación catalítica del material TiO_2-ZrO_2 como soporte binario o combinado, y el efecto de los metales de transición Cr, V y Fe sobre estos nuevos soportes, debido a que se ha documentado que estos elementos son los más prometedores debido a su elevada actividad catalítica [4], [9], [12]. El objetivo fue desarrollar un catalizador de TiO_2-ZrO_2 más efectivo para la reacción de DHO-Eta, el cual exhiba una mayor conversión de etano y selectividad hacia el etileno, esto debido a una mejor estabilidad térmica y a la mejora del comportamiento bifuncional ácido-base en comparación con sus óxidos individuales. Además, con fines comparativos, se sintetizaron catalizadores sobre un soporte combinado Al_2O_3-ZrO_2, ya que como se citó anteriormente, la alúmina es el soporte más empleado para esta reacción. La evaluación estructural fue realizada principalmente por difracción de rayos X (DRX), y la descomposición del 2-propanol fue empleada como técnica de caracterización ácido-base de los catalizadores.

II. METODOLOGÍA

A. Preparación de los soportes combinados TiO_2-ZrO_2 y Al_2O_3-ZrO_2

Previo a depositar la fase activa sobre los soportes binarios o combinados, se modificaron la titania y alúmina con zirconia para conseguir estabilidad térmica y ajustar la acidez superficial de los nuevos materiales. Los soportes binarios fueron sintetizados por deposición química, variando la relación soporte-zirconia (1:1 y 2:1), aunque, se descubrió que la estabilidad térmica y la acidez óptimas se logran con la relación 1:1. Por lo tanto, todos los catalizadores se prepararon utilizando esa relación. Los materiales de partida fueron óxido de titanio (99 %, SIGMA ALDRICH), óxido de aluminio (99 %, SIGMA ALDRICH) y tetracloruro de zirconio como precursor del óxido de zirconio (99 %, THERMO). Además, se emplearon tolueno (99 %, J. T. Baker) como solvente e hidróxido de amonio (20 %, Meyer) para ajustar la solución al pH deseado. Todos los materiales se utilizaron tal como se recibieron, sin ningún tratamiento adicional.

El soporte (titania o alúmina) se colocó en un vaso de precipitado y se añadió tetracloruro de zirconio y tolueno en exceso. La mezcla se mantuvo en agitación durante la adición del hidróxido de amonio hasta

ISSN: 3122-4709
Reserva de derechos al uso exclusivo No.04-2025-120309551700-102

alcanzar un pH = 8. La muestra resultante se filtró y se secó a temperatura ambiente durante 24 h. Posteriormente, se secó a 120 °C por 2 h y se calcinó a 600 °C durante 4 h.

B. Preparación de los catalizadores

Los catalizadores fueron sintetizados por impregnación por humedad incipiente, utilizando una carga metálica de Fe, Cr y V correspondiente al 7.5 % en peso. Para ello, se disolvió en agua desionizada la cantidad requerida de nitratos de $Fe(NO_3)_3$ *$9H_2O$ (98 %, SIGMA ALDRICH), $Cr(NO_3)_3$ * $9H_2O$ (99 %, SIGMA ALDRICH) y $C_{10}H_{14}O_5V$ (MERK). Posteriormente, se añadieron los soportes binarios en polvo. Tras la impregnación, todas las muestras se secaron y calcinaron conforme al procedimiento descrito anteriormente. Un resumen más detallado de la preparación del catalizador se muestra en la Tabla I.

Tabla I: Características de los catalizadores sintetizados

Catalizador	Soporte	Carga metálica (% en peso)	Técnica de síntesis
Fe/Ti-Zr	TiO_2-ZrO_2	7.5	IMPREGNACIÓN
Fe/Al-Zr	Al_2O_3-ZrO_2	7.5	IMPREGNACIÓN
Cr/Ti-Zr	TiO_2-ZrO_2	7.5	IMPREGNACIÓN
Cr/Al-Zr	Al_2O_3-ZrO_2	7.5	IMPREGNACIÓN
V/Ti-Zr	TiO_2-ZrO_2	7.5	IMPREGNACIÓN
V/Al-Zr	Al_2O_3-ZrO_2	7.5	IMPREGNACIÓN

C. Caracterización de los catalizadores

Para la identificación cristalográfica de las fases cristalinas presentes en las muestras se utilizó la técnica de difracción de rayos X (DRX). El equipo utilizado fue un difractómetro Bruker D2 PHASER. Los patrones de difracción se adquirieron con los siguientes parámetros: rango 2θ de 10 a 90°, velocidad de 0.02°/s, radiación de Cu (λ = 1,5418 Å), potencia de 40 kV y 44 mA, y un detector de centelleo en geometría de Bragg-Brentano.

La descomposición del isopropanol (2-propanol) se utiliza frecuentemente como reacción de prueba para determinar las propiedades ácido-base de los catalizadores en muchos laboratorios. En este sentido, la reacción de este alcohol se evaluó a 220 °C y presión atmosférica, usando 300 mg de catalizador y un flujo de gas de arrastre (N_2) de 18 mL/min. Las pruebas se realizaron en un reactor tubular Hastelloy de lecho fijo con las siguientes medidas: 350 mm de longitud y 5 mm de diámetro interior (d.i.). Finalmente, el análisis de los productos se efectuó en un cromatógrafo de gases PerkinElmer Clarus 690, con ayuda del detector de ionización por llama (FID; flame ionization detector, por sus siglas en inglés).

D. Evaluación catalítica

Las pruebas se llevaron a cabo en un reactor tubular Hastelloy de lecho fijo (similar al empleado en la reacción de descomposición del 2-propanol), a presión atmosférica y a una temperatura de 600 °C. El comportamiento catalítico de los catalizadores se probó en estado estacionario (9 h de reacción). El lecho catalítico se cargó con 0.200 g de catalizador mezclado con una cantidad equivalente de polvo inerte de carburo de silicio de 400 mesh de tamaño. Además, se suspendió en el centro del reactor, entre dos capas inertes de carburo de silicio de 60 mesh (ver Fig. 1). Los productos de reacción se analizaron en línea en un cromatógrafo de gases Perkin Elmer-Clarus 690 equipado con una columna Elite Plot-Q (30 m x 0,53 mm (d.i.)) conectada a un detector de conductividad térmica TCD (thermal conductivity detector por sus siglas en inglés). La mezcla de reacción estaba compuesta por un 5 % de etano, un 10 % de CO_2 y un 85 % de N_2. La conversión de etano (X_{C2H6}) y la selectividad hacia etileno (S_{C2H4}) han sido calculadas de acuerdo con los reportes existentes en la literatura [13, 14].

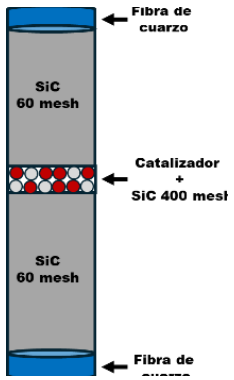


Fig. 1. Empacado del catalizador dentro del reactor tubular Hastelloy de lecho fijo.

III. RESULTADOS

E. Difracción de rayos X (DRX)

Los patrones de DRX de los catalizadores sintetizados son mostrados en la Fig. 2. Las líneas de difracción en la muestra TiO_2 (titania) a 37°, 39°, 53° y 68° corresponden

ISSN: 3122-4709
Reserva de derechos al uso exclusivo No.04-2025-120309551700-102

a picos asignados a la fase rutilo (TR). Mientras que las señales a 25°, 38°, 48°, 55°, 62°, 70° y 75°, son líneas de difracción características de la fase anatasa (TA) [6]. Además, en la Fig. 2 se aprecia que en el soporte combinado TiO_2-ZrO_2, adicional a las líneas características de la titania, presentó picos de difracción a 30°, 35°, 50° y 60°, los cuales han sido asignados a la fase tetragonal de la zirconia (ZT). Solo se observa una pequeña línea de difracción a 28°, asignada a la fase monoclínica de la zirconia (ZM) [15]. El catalizador Cr/Ti-Zr muestra las líneas de difracción de cada uno de sus soportes, el mismo comportamiento se observa en los catalizadores V/Al-Zr, Fe/Al-Zr y Cr/Al-Zr. Sin embargo, no fue posible observar líneas de difracción características de los metales de transición (V, Fe y Cr).

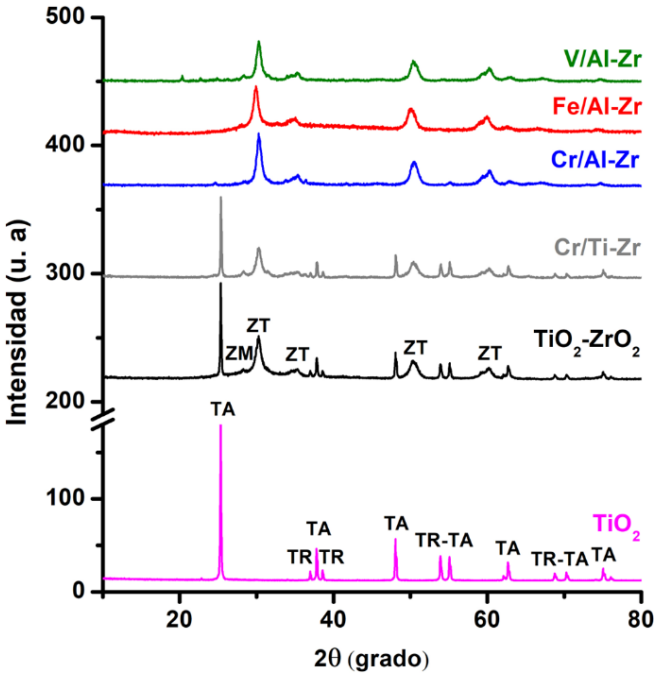


Fig. 2. Patrones de DRX de la titania y los catalizadores depositados sobre los soportes combinados TiO_2-ZrO_2 y Al_2O_3-ZrO_2.

F. Descomposición de isopropanol (2-propanol)

La reacción de descomposición del 2-propanol se llevó a cabo para obtener información sobre las propiedades ácido-base de algunos de los soportes y catalizadores utilizados en este trabajo. Se sabe que la descomposición del isopropanol puede producirse siguiendo dos vías de reacción: la deshidratación, que da como productos propeno y di-isopropiléter (sobre sitios ácidos fuertes y sitios básicos), y la deshidrogenación, que se da en los sitios ácidos de fuerza moderada y sitios básicos fuertes produciendo acetona [16].

En la Fig. 3 se puede apreciar la selectividad hacia los productos de la descomposición de isopropanol de los diferentes materiales evaluados. En general, se observó la presencia de propeno y di-isopropiléter en todas las muestras, mientras que la acetona no se produjo en el catalizador Cr/Al-Zr (Fig. 3 (d)). Además, se observa que la cantidad de acetona es mayor en la zirconia que en la titania, 25 % y 4 %, respectivamente (Fig. 3 (a y b)). Interesantemente, en la Fig. 3 (c) se visualiza que, al combinar ambos soportes, incrementó la selectividad hacia propeno y disminuyó la de acetona. Por lo tanto, estos resultados sugieren un cambio en las propiedades ácido-base de los catalizadores sintetizados.

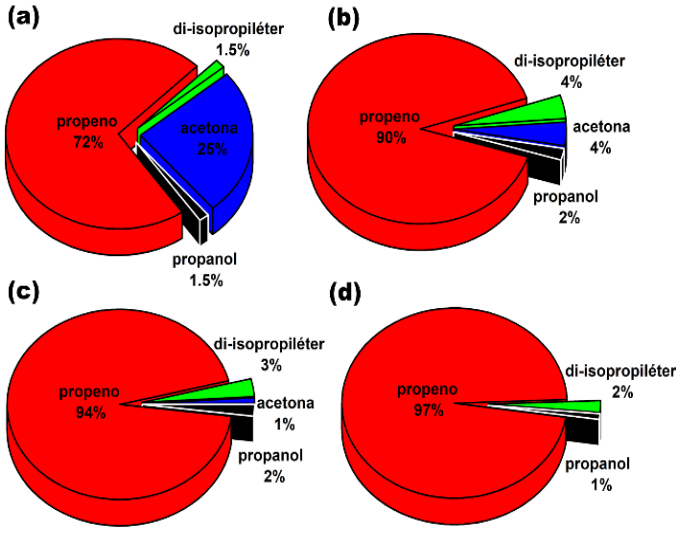


Fig. 3. Selectividad de los diferentes productos de la reacción de descomposición de isopropanol a 220 °C. (a) ZrO_2, (b) TiO_2, (c) Fe/Ti-Zr y (d) Cr/Al-Zr.

G. Evaluación catalítica

La actividad de los nuevos catalizadores sintetizados fue evaluada en la reacción de DHO-Eta a 600 °C, durante 9 h, a una velocidad espacial ponderada de WHSV≈1 (weight hourly space velocity por sus siglas en inglés). Durante la reacción solo se observaron etileno y agua como los únicos productos detectados en el cromatógrafo.

En la Fig. 4 se presentan las conversiones de los catalizadores depositados sobre el soporte combinado de TiO_2-ZrO_2. Todos los catalizadores mostraron una conversión de etano por encima de 15 %. El catalizador Cr/Ti-Zr exhibió 27 % de conversión de etano, superando en casi dos veces la actividad alcanzada por el catalizador de Fe/Ti-Zr que fue de 16 %.

ISSN: 3122-4709
Reserva de derechos al uso exclusivo No.04-2025-120309551700-102
https://www.oaxaca.tecnm.mx/revista

Es bien sabido que durante la DHO-Eta, los mejores catalizadores deben tener la capacidad para convertir efectivamente el etano a etileno a bajas temperaturas con una alta selectividad. En este sentido, en la Fig. 4 se observa que el catalizador Cr/Ti-Zr obtuvo la selectividad hacia etileno más alta, aproximadamente 70 %. Nuevamente, el catalizador Fe/Ti-Zr exhibió la menor selectividad hacia etileno (50 %).

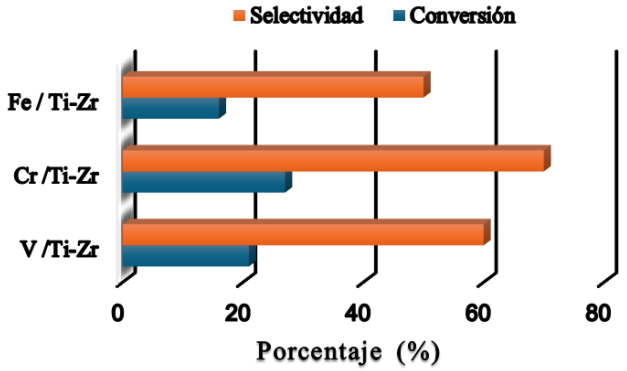


Fig. 4. Conversión y selectividad de catalizadores de V, Cr y Fe a 600 °C en los catalizadores con soporte combinado TiO_2-ZrO_2.

Por otro lado, la Fig. 5 presenta los resultados de la evaluación de los catalizadores depositados sobre el soporte Al_2O_3-ZrO_2. El catalizador Cr/Al-Zr mostró la conversión de etano más alta (37 %), en comparación con los catalizadores Fe/Al-Zr y V/Al-Zr, los cuales presentaron valores de 18 % y 26 %, respectivamente.

En cuanto a la selectividad hacia etileno, nuevamente el catalizador Cr/Al-Zr exhibió una mayor selectividad hacia etileno (80 %), mientras que los catalizadores de Fe/Al-Zr y V/Al-Zr alcanzaron valores cercanos a 60 % y 70 %, respectivamente. En general la actividad disminuyó en el siguiente orden decreciente: Cr/Al-Zr > Cr/Ti-Zr > V/Al-Zr > V/Ti-Zr > Fe/Al-Zr > Fe/Ti-Zr.

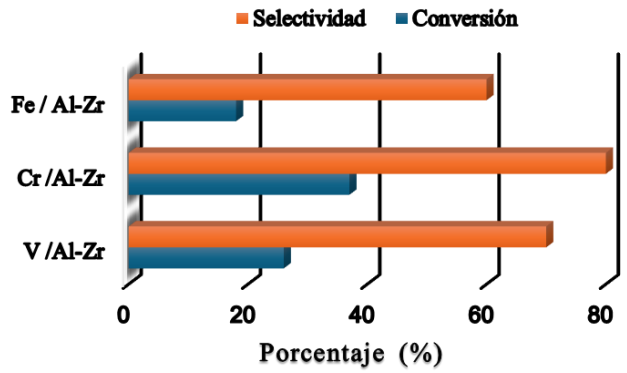


Fig. 5. Conversión y selectividad de catalizadores de V, Cr y Fe a 600 °C en los catalizadores con soporte combinado Al_2O_3-ZrO_2.

Para entender cómo la selectividad está relacionada con la conversión, se realizaron una serie de experimentos a diferentes temperaturas, a fin de obtener la mejor relación actividad -selectividad. En la Tabla II se puede observar que la selectividad a etileno varía con la conversión. En este sentido, la Tabla II muestra que la conversión de etano mejora con el incremento de la temperatura. Por el contrario, la selectividad hacia etileno mejora conforme se disminuye la temperatura. La tendencia se mantiene: el catalizador Cr/Al-Zr exhibió la más alta conversión de etano y selectividad hacia etileno a 550 °C, 16 % y 95 %, respectivamente.

Además, en la Tabla II se puede apreciar que el catalizador Ni/Ti presentó los valores más bajos de conversión de etano y selectividad hacia etileno a todas las temperaturas de reacción evaluadas, en comparación con el resto de los catalizadores. Esto es importante, ya que respalda la hipótesis de que los materiales sintetizados con soporte combinado mejoran su comportamiento catalítico con respecto al soporte individual de titania.

Tabla II: Evaluación catalítica a 600 °C y 550 °C realizada con los catalizadores Cr/Ti-Zr, Cr/Al-Zr y Ni/Ti.

Catalizador	Conversión (%)		Selectividad (%)	
	600 ° C	550 ° C	600 ° C	550°C
Cr/Ti-Zr	27	12	70	88
Cr/Al-Zr	37	16	80	95
Ni/Ti	9	4	31	50

Para dilucidar el rol del CO_2 frente al O_2 como agente oxidante, se llevó a cabo la evaluación catalítica con el catalizador que mostró el mejor rendimiento catalítico (Cr/Al-Zr). Los resultados indican que la conversión de etano a 600 °C con O_2 es mayor que con CO_2, 70 % y 37 %, respectivamente. Sin embargo, la selectividad hacia el etileno es mayor en presencia de dióxido de carbono a cualquier temperatura de reacción (ver Tabla III). Según los reportes en la literatura, estos resultados indican que la presencia de O_2 en la alimentación aumenta la conversión de etano, mientras que el CO_2 muestra una mayor selectividad hacia el etileno. La mejora de la selectividad se atribuye al efecto de envenenamiento que ejerce el CO_2 sobre las reacciones secundarias de los radicales alquilo con los centros activos de la superficie catalítica [17].

ISSN: 3122-4709
Reserva de derechos al uso exclusivo No.04-2025-120309551700-102

Tabla III: Efecto del oxidante sobre la conversión de etano y la selectividad hacia etileno con el catalizador Cr/Al-Zr.

Oxidante	Conversión de etano (%)			Selectividad hacia etileno (%)		
	Temperatura de reacción (°C)					
	600	575	550	600	575	550
O_2	70	67	65	20	23	25
CO_2	37	29	16	80	91	95

IV. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

En este trabajo se evaluaron una serie de catalizadores soportados sobre los óxidos mixtos TiO_2-ZrO_2 y Al_2O_3-ZrO_2 en el proceso de DHO-Eta. El uso de titania se basó principalmente en dos razones: la primera a la escasa información que existe sobre su uso en esta reacción en presencia de CO_2 y la segunda a que el soporte TiO_2 promueve la donación de orbitales antienlaces Π del CO_2 a la superficie de los metales de transición [18]. Entre las fases cristalinas del TiO_2, como la anatasa, el rutilo y la brookita, las estructuras de anatasa y rutilo son las más empleadas en catálisis. Sin embargo, se ha reportado que la transformación de anatasa a rutilo ocurre principalmente a temperaturas elevadas, generalmente por encima de 600 °C [19]. Dado que la síntesis de los materiales se lleva a cabo a 600 °C, y con la experiencia adquirida al evaluar el catalizador de Ni/Ti (Tabla II), se decidió añadir ZrO_2 a ambos soportes, para impedir las transformaciones de fase del TiO2 a alta temperatura. El análisis de los patrones de DRX reveló la predominancia de fase anatasa en todos los catalizadores soportados sobre el óxido combinado TiO_2-ZrO_2 (ver Fig. 2). En la Tabla II se aprecia que la actividad catalítica (selectividad) exhibida por el catalizador Cr/Ti-Zr (88 %) a 550 °C es superior a la mostrada por el catalizador Ni/Ti (50 %), esto confirma que en los soportes combinados se logró impedir la transformación de anatasa a rutilo, con lo que se mejoró su desempeño catalítico. Estos resultados sugieren éxito en el objetivo planteado para este trabajo. Además, en la Fig. 2 no se observaron reflexiones características de los metales impregnados. Esto puede deberse a varias causas, entre las que se pueden mencionar las siguientes: la cantidad de fase activa está por debajo del límite de detección, los metales están bien dispersos en la superficie del soporte, o a la formación de una fase amorfa. Sin embargo, para poder corroborar estas aseveraciones es necesaria una caracterización más detallada de los catalizadores, por lo que es un trabajo que se está planteando hacer a futuro en nuestro grupo de investigación.

La Tabla III muestra una mayor selectividad hacia el etileno con el uso de CO_2 (95 %) a 550 °C. Esto significa que CO_2 favorece la selectividad hacia el etileno con una baja formación de especies de carbono, contrario al uso de O_2, que presenta un incremento en la formación de especies de carbono. Nuestros resultados son congruentes con los reportados en la literatura, en los cuales se menciona que la presencia de O_2 en la alimentación aumenta la conversión de etano, mientras que el CO_2 muestra más selectividad hacia el etileno [20]. En cuanto a la acidez superficial, en la Fig. 3 (a y b) se observa que la ZrO_2 y la TiO_2 exhibieron una baja acidez, por lo que se puede decir que son soportes básicos, donde predomina la formación de propeno y acetona. En el caso de la Al_2O_3, se ha reportado que es un soporte que exhibe una alta selectividad a propeno, por lo que es un material con una alta acidez [21].

Interesantemente, al adicionar Zr a los soportes individuales, el comportamiento ácido-base cambia drásticamente. En este sentido, la Fig. 3 (c y d) muestra que los catalizadores Fe/Ti-Zr y Cr/Al-Zr exhiben selectividades a propeno superiores a 95 %, lo que significa que son materiales con una acidez alta. El catalizador Cr/Al-Zr exhibió la mayor conversión de etano (16 %) y selectividad hacia etileno (95 %) a 550 °C. Nuestros resultados sugieren que el comportamiento catalítico de los catalizadores mejora cuando la reacción de DHO-Eta se lleva a cabo sobre los sitios ácidos fuertes y sitios básicos débiles de los materiales. Por lo tanto, con base a nuestros resultados, podemos decir que estos hallazgos permiten orientar el diseño de catalizadores más estables y selectivos para una producción eficiente de etileno, por lo que se cumplió totalmente con los objetivos planteados en este estudio.

Con el fin de encontrar un sistema catalítico eficiente y selectivo para la DHO-Eta se estudiaron una serie de catalizadores soportados sobre óxidos de TiO_2-ZrO_2 y Al_2O_3-ZrO_2. Según los resultados obtenidos, la adición de ZrO_2 impidió la transformación de anatasa a rutilo en la titania y modificó la acidez superficial de los catalizadores sintetizados. La fase anatasa presente en los catalizadores parece favorecer la reacción de DHO-Eta; sin embargo, los catalizadores depositados sobre óxidos de Al_2O_3-ZrO_2 exhibieron el mejor comportamiento catalítico. La acidez determinada mediante la descomposición del 2-propanol mostró un incremento de la selectividad hacia propeno en todos los

ISSN: 3122-4709
Reserva de derechos al uso exclusivo No.04-2025-120309551700-102

catalizadores, lo cual se relaciona con una mayor densidad de los sitios ácidos fuertes y una mejora en la descomposición del etano. En este sentido, los sistemas Cr/Ti-Zr y Cr/Al-Zr parecen catalizadores prometedores para la reacción de DHO-Eta, debido a la elevada actividad catalítica y selectividad observadas en esta investigación. Finalmente, se aprecia que mediante el método de deposición química es posible preparar catalizadores con selectividad controlada a propeno, acetona o di-isopropiléter en función de las cantidades utilizadas de ZrO_2 sobre los soportes de óxidos individuales.

REFERENCIAS

[1] M. Hurtado Cotillo, D. Unsihuay, C. E. Santolalla-Vargas, A. Paredes Doig, R. Sun Kou y G. Picasso, "Catalysts based on Ni-Fe oxides supported on γ-Al_2O_3 for the oxidative dehydrogenation of ethane," Catalysis Today, vol. 356, pp. 312–321, 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2019.05.044.

[2] M. Numan, E. Eom, A. Li, M. Mazur, H. W. Cha, H. C. Ham, C. Jo y S.-E. Park, "Oxidative dehydrogenation of ethane with CO_2 as a soft oxidant over a PtCe bimetallic catalyst," ACS Catalysis, vol. 11, no. 15, pp. 9221–9232, 2021, doi: 10.1021/acscatal.1c01156.

[3] T. Ren, M. Patel y K. Blok, "Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternative processes," Energy, vol. 31, no. 4, pp. 425–451, 2006, doi: 10.1016/j.energy.2005.04.001.

[4] F. Cancino-Trejo, V. Santes, J. A. Alcantara Cardenas, M. Gallardo, Y. G. Maldonado, A. López Miranda, O. Valdes, J. A. de los Reyes y C. E. Santolalla-Vargas, "Active Ni and Fe species on catalysts Ni/Al_2O_3 and $NiFe/Al_2O_3$ for the oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane to ethylene assisted by CO_2," Chemical Engineering Journal Advances, vol. 12, Art. no. 100404, 2022, doi: 10.1016/j.ceja.2022.100404.

[5] F. Cavani, N. Ballarini y A. Cericola, "Oxidative dehydrogenation of ethane and propane: How far from commercial implementation?," Catalysis Today, vol. 127, no. 1–4, pp. 113–131, 2007, doi: 10.1016/j.cattod.2007.05.009.

[6] A. Talati, M. Haghighi y F. Rahmani, "Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene by carbon dioxide over Cr/TiO_2–ZrO_2 nanocatalyst: Effect of active phase and support composition on catalytic properties and performance," Advanced Powder Technology, vol. 27, no. 4, pp. 1195–1206, 2016, doi: 10.1016/j.apt.2016.04.003.

[7] L. Čapek, L. Vaněk, L. Smoláková, R. Bulánek y J. Adam, "The feasibility of Ni-alumina catalysts in oxidative dehydrogenation of ethane," Collection of Czechoslovak Chemical Communications, vol. 73, no. 8–9, pp. 1177–1191, 2008, doi: 10.1135/cccc20081177.

[8] F. Cancino-Trejo, V. Santes, L. J. Rodríguez Castillo, J. A. Pinedo Escobar, S. M. Canchari Chacón, G. I. Picasso y C. E. Santolalla-Vargas, "Catalytic behavior of Ni, Ga, and O on Ni-Ga oxide based catalysts during the oxidative dehydrogenation of ethane with CO_2," Topics in Catalysis, vol. 68, no. 14–15, pp. 1701–1724, 2025, doi: 10.1007/s11244-025-02096-x.

[9] S. Wei, C. Wang, L. Zhou, X. Zhang, Z. Zhou y X. Liu, "Zr-modified γ-Al_2O_3 supported CrO_x catalyst for CO_2 assisted ethane dehydrogenation," Fuel, vol. 382, Art. no. 133770, 2025, doi: 10.1016/j.fuel.2024.133770.

[10] X. Sun, Y. Li, K. Tang, J. Wang, Z. Sui y X. Xu, "Promotional effect and mechanism of SiO_2 on Cr-Al_2O_3 catalysts for N_2O-assisted oxidative dehydrogenation of ethylbenzene," Journal of Environmental Chemical Engineering, vol. 12, no. 2, Art. no. 112454, 2024, doi: 10.1016/j.jece.2024.112454.

[11] S. Wang, K. Murata, T. Hayakawa, S. Hamakawa y K. Suzuki, "Dehydrogenation of ethane with carbon dioxide over supported chromium oxide catalysts," Applied Catalysis A: General, vol. 196, no. 1, pp. 1–8, 2000, doi: 10.1016/S0926-860X(99)00450-0.

[12] R. Singh, S. C. Nayak, R. Singh y G. Deo, "O_2 and CO_2 assisted oxidative dehydrogenation of propane using ZrO_2 supported vanadium and chromium oxide catalysts," Catalysis Today, vol. 432, Art. no. 114617, 2024, doi: 10.1016/j.cattod.2024.114617.

[13] E. Asghari, M. Haghighi y F. Rahmani, "CO_2 oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over Cr/MCM-41 nanocatalyst synthesized via hydrothermal/impregnation methods: Influence of chromium content on catalytic properties and performance," Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, vols. 418–419, pp. 115–124, 2016, doi: 10.1016/j.molcata.2016.03.033.

[14] S. A. Theofanidis, C. Loizidis, E. Heracleous y A. A. Lemonidou, "CO_2-oxidative ethane dehydrogenation over highly efficient carbon-resistant Fe-catalysts," Journal of Catalysis, vol. 388, pp. 52–65, 2020, doi: 10.1016/j.jcat.2020.05.004.

[15] A. A. H. Elbadawi, M. S. Ba-Shammakh, S. Al-Ghamdi, S. A. Razzak y M. M. Hossain, "Reduction kinetics and catalytic activity of VO_x/γ-Al_2O_3–ZrO_2 for gas phase oxygen free ODH of ethane," Chemical Engineering Journal, vol. 284, pp. 448–457, 2016, doi: 10.1016/j.cej.2015.08.048.

[16] E. Ortiz-Islas, T. López, J. Navarrete, X. Bokhimi y R. Gómez, "High selectivity to isopropyl ether over sulfated titania in the isopropanol decomposition," Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, vol. 228, no. 1–2, pp. 345–350, 2005, doi: 10.1016/j.molcata.2004.09.029.

[17] A. Qiao, V. N. Kalevaru, J. Radnik y A. Martin, "Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over Ni–Nb–M–O catalysts: Effect of promoter metal and CO_2-admixture on the performance," Catalysis Today, vol. 264, pp. 144–151, 2016, doi: 10.1016/j.cattod.2015.08.043.

[18] M. H. Jeong, J. Sun, G. Y. Han, D. H. Lee y J. W. Bae, "Successive reduction-oxidation activity of FeO_x/TiO_2 for dehydrogenation of ethane and subsequent CO_2 activation," Applied Catalysis B: Environmental, vol. 270, Art. no. 118887, 2020, doi: 10.1016/j.apcatb.2020.118887.

[19] D. A. H. Hanaor y C. C. Sorrell, "Review of the anatase to rutile phase transformation," Journal of Materials Science, vol. 46, no. 4, pp. 855–874, 2011, doi: 10.1007/s10853-010-5113-0.

[20] D. Mukherjee, S.-E. Park y B. M. Reddy, "CO_2 as a soft oxidant for oxidative dehydrogenation reaction: An eco benign process for industry," Journal of CO_2 Utilization, vol. 16, pp. 301–312, 2016, doi: 10.1016/j.jcou.2016.08.005.

[21] M. E. Manríquez, T. López, R. Gómez y J. Navarrete, "Preparation of TiO_2–ZrO_2 mixed oxides with controlled acid–basic properties," Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, vol. 220, no. 2, pp. 229–237, 2004, doi: 10.1016/j.molcata.2004.06.003.

ISSN: 3122-4709