

Análisis del comportamiento de catalizadores de Ni-Mo soportados en zeolitas micro-mesoporosas sintetizadas por ruta mecanoquímica, en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno

Leonela Díaz Amado y Alberson Yanluis Muñoz Correa

Trabajo de grado presentado como requisito para optar el título de Ingeniero Químico

Director

Víctor Gabriel Baldovino Medrano

Profesor asociado

Codirectores

Julieth Tatiana García Sánchez

Ingeniera Química

Édgar Mauricio Morales Valencia

Doctor en Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Ingeniería Química

Bucaramanga

2022

Dedicatoria

Dedico este trabajo con todo mi amor a mis hijos

Danna Giselle y Juan Esteban.

A mi madre y hermanos porque siempre creyeron en mí y me han visto como un ejemplo a seguir.

Leonela Díaz Amado

Agradecimientos

En primer lugar, agradezco desde lo más profundo de mi corazón a DIOS y nuestro Señor JESUCRISTO por permitirme llegar hasta el día de hoy, por darme fuerzas y levantarme cada vez que sentí no poder continuar. Por permitirme culminar este ciclo llena de bendiciones, salud y gente que me aprecia.

A mis hijos Danna y Esteban por su paciencia y comprensión durante todo este ciclo de mi vida con algunas dificultades y desanimos, pero rodeada siempre de su maravilloso amor y compañía.

Quiero agradecer con un especial cariño y recuerdo a cada persona que DIOS colocó en mi camino para brindarme su apoyo incondicional y animarme a continuar y creer en mí.

Un agradecimiento especial al profesor Víctor Baldovino por brindarme la oportunidad de hacer parte de su equipo de trabajo y a mi codirectora la Ingeniera Julieth García por sus enseñanzas, cariño, paciencia y apoyo incondicional, igualmente al Dr Mauricio Morales por su asesoría en la codirección de la tesis.

Agradecemos a los miembros del Centro de Investigaciones en Catálisis-CICAT por brindarnos su conocimiento, consejos y experiencias que enriquecieron nuestro aprendizaje e hicieron nuestro paso por el laboratorio más agradable y acogedor.

A los laboratorios de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Difracción de Rayos X (DRX) de la Universidad Industrial de Santander por brindar sus servicios de caracterización para el desarrollo de este proyecto.

A la Universidad Industrial de Santander y a la Escuela de Ingeniería Química por las enseñanzas y experiencias que permitieron formarnos como profesionales y como persona.

Tabla de contenido

	Pág.
Introducción	13
1. Objetivos	16
1.1. Objetivo General	16
1.2. Objetivos Específicos	16
2. Estado del arte	17
3. Metodología	21
3.1. Síntesis Mecanoquímica de la Zeolita ZSM-5	21
3.1.1. <i>Intercambio Iónico</i>	22
3.1.2. <i>Generación de Mesoporos a la Zeolita ZSM-5</i>	23
3.2. Síntesis de los catalizadores	24
3.2.1. <i>Impregnación mecanoquímica de Ni-Mo sobre la zeolita</i>	24
3.2.2. <i>Impregnación húmeda de Ni-Mo sobre la zeolita</i>	24
3.3. Caracterización fisicoquímica de los materiales	25
3.3.1. <i>Morfología y composición química</i>	25
3.3.2. <i>Cristalinidad</i>	26
3.3.3. <i>Área de superficie y distribución de tamaño de poros</i>	26
3.3.4. <i>Acidez de los Materiales</i>	26

3.4. Evaluación catalítica	27
4. Resultados	29
4.1. Caracterización Físicoquímica de los Soportes.....	29
4.1.1. Zeolita Microporosa	29
4.1.2. Zeolita mesoporosa.....	33
4.2. Caracterización físicoquímica de los catalizadores.....	38
4.2.1. NiMo/ZSM-5_micro.....	38
4.2.2. NiMo/ZSM-5_meso.....	42
5. Evaluación catalítica	46
5.1. Evaluación catalítica de los catalizadores sintetizados	46
6. Conclusiones	49
Participación en eventos	50
Referencias Bibliograficas.....	51
Apéndices.....	58

Lista de Figuras

Figura 1	Esquema del proceso de generación de mesoporos para zeolitas mediante la técnica top-down: a) Zeolita microporosa, b) Apertura/reconstrucción de enlaces Si-O-Si en medio básico, c) Reordenamiento de cristales/acomodación de micelas tensioactivas y d) eliminación del surfactante.....	18
Figura 2	Rutas para el proceso de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.	20
Figura 3	Esquema de la metodología desarrollada durante el trabajo.....	19
Figura 4	Micrografías SEM de: a) ZSM-5_micro sintetizada y b) ZSM-5_SG, utilizada como semilla.....	30
Figura 5	Patron DRX de la zeolita ZSM-5_micro sintetizada y de la ZSM-5_SG semilla. ...	30
Figura 6	Isotermas de adsorción/desorción de Argón de: a) ZSM-5_micro y b) Distribución de tamaño de poro.....	31
Figura 7	Espectro FT-IR de adsorción de piridina para la zeolita ZSM-5_micro.....	33
Figura 8	Micrografías SEM de la zeolita ZSM-5_meso.	34
Figura 9	Difractogramas de la ZSM-5_meso. A modo de comparación se incluye el difractograma de la ZSM-5_micro.....	35
Figura 10	a) Isoterma de Adsorción/desorción con Ar y b) distribución de tamaño de poro para la ZSM-5_meso.....	36
Figura 11	Espectro FT-IR de piridina adsorbida para la zeolita ZSM-5_meso.	37
Figura 12	Micrografías de SEM de los catalizadores a,b) NiMo(M)/ZSM-5_micro y c,d) NiMo(H)/ZSM-5_micro.	39
Figura 13	Patron DRX del catalizador NiMo(M)/ZSM-5_micro y NiMo(H)/ZSM-5_micro.	40

Figura 14 Isoterma de adsorción/desorción de Ar de los dos catalizadores microporosos: NiMo(M)/ZSM-5_micro y NiMo(H)/ZSM-5_micro.....	41
Figura 15 Espectro FT-IR de adsorción de piridina para a)NiMo(M)/ZSM-5_micro y b)NiMo(H)/ZSM-5_micro.....	42
Figura 16 Micrografías SEM de los catalizadores mesoporosos; a,b) NiMo(M)/ZSM-5_meso y c,d) NiMo(H)/ZSM-5_meso.....	43
Figura 17 Patron DRX del catalizador NiMo(M)/ZSM-5_meso y NiMo(H)/ZSM-5_meso. Fases encontradas de MoO ₃ , NiMoO ₄ y NiAl ₃₂ O ₄₉	44
Figura 18 Isotermas de adsorción/desorción de Ar para los catalizadores mesoporosos sintetizados.....	45
Figura 19 Espectros FT-IR de piridina adsorbida para a) NiMo(M)/ZSM-5_meso y b) NiMo(H)/ZSM-5_meso.....	46
Figura 20 Conversión de dibenzotiofeno (%X _{DBT}) y Selectividad (%S) para los catalizadores: NiMo(H)/ZSM-5, NiMo(M)/ZSM-5_micro, NiMo(H)/ZSM-5_meso y NiMo(M)/ZSM-5_meso. Bifenilo (BF), Ciclohexilbenceno (CHB), Tetrahidrobenzotiofeno (THDBT).....	48

Lista de Tablas

Tabla 1 _Propiedades texturales de las zeolitas ZSM-5_micro y ZSM-5_SG.	32
Tabla 2 _Propiedades texturales de la zeolita ZSM-5_meso.	36
Tabla 3 _Propiedades texturales de NiMo(M)/ZSM-5_micro y NiMo(H)/ZSM-5_micro comparados con las del soporte.	41
Tabla 4 _Propiedades Texturales del soporte y los dos catalizadores mesoporosos sintetizados por ruta_mecanoquímica y ruta húmeda convencional.	45

Lista de Apéndices

Apéndice A. Síntesis de la zeolita ZSM-5 por ruta Sol-gel, usada como semilla.....	58
Apéndice B. Cálculos para la síntesis de la ZSM-5 por ruta mecanoquímica.	58
Apéndice C. Impregnación mecanoquímica de Ni-Mo	60
Apéndice D. Impregnación húmeda de Ni-Mo	62
Apéndice E. Montaje de adsorción de pirirdina para el análisis acidez de los materiales sintetizados.....	63
Apéndice F. Reactor Microactivity Effi.....	63
Apéndice G. Resultados SEM-EDS por micrografías de el soporte microporoso y catalizadores microporosos.....	65
Apéndice H. Estructura química de la zeolita sintetizada.....	66
Apéndice I. Isotherma adsorción/desorción de Ar de la ZSM-5_micro semilla y ZSM-5_micro sintetizada.....	67
Apéndice J. Composición química SEM/EDS del soporte y catalizadores mesoporosos	68

Lista de Abreviaturas

ZSM-5	Zeolite Socony Mobil-tipe 5
HDS	Hidrodesulfuración
DBT	Dibenzotiofeno
THDBT	Tetrahidrobenzotiofeno
HHDBT	Hexahidrobenzotiofeno
BP	Bifenilo
CHB	Ciclohexilbenceno
DDS	Desulfuración directa
HID	Hidrodesulfuración
ETD	Detector Everhart Thornley
BSED	Detector de electrones retrodispersados
CTAB	Bromuro de hexadeciltrimetilamonio
DRX	Difracción de rayos X
BET	Brunauer – Emmett – Teller
NLDFT	Teoría funcional de la densidad
BJH	Barret – Joyner – Halenda
FT-IR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
FID	Detector de ionización de llama
ATR	Reflectancia total atenuada
SEM	Microscopía electrónica de barrido
S	Área superficial
V	Volumen de poro

Resumen

Título: Análisis del comportamiento de catalizadores de Ni-Mo soportados en zeolitas micromesoporosas sintetizadas por ruta mecanoquímica, en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

Autores: Leonela Díaz Amado, Alberson Yanluis Muñoz Correa

Palabras Clave: ZSM-5, mecanoquímica, mesoporos, impregnación, hidrodesulfuración.

Descripción

La síntesis tradicional de zeolitas se puede llevar a cabo por medio de procesos hidrotérmicos de alta presión, el uso de plantillas directoras o por métodos solvotérmicos, de este último es principalmente usado el método sol-gel. Con el fin de otorgarle una capacidad catalítica a la zeolita se ha impregnado metales sobre su superficie como lo son Ni y Mo, este proceso comúnmente se realiza por medios húmedos o electrostáticos. En estos procesos de síntesis de zeolita y catalizadores a base de esta, se es necesario utilizar cantidades considerables de solventes en su mayoría alcalinos como el NaOH, así como costosas plantillas directoras.

El propósito de este trabajo fue analizar el comportamiento de catalizadores micromesoporosos sintetizados e impregnados con Ni-Mo por una ruta libre de solventes o mecanoquímica. Se sintetizó la zeolita ZSM-5 por medio de molienda reactiva y se realizó un barrido de condiciones para la generación de mesoporos en la zeolita sintetizada. Se determinaron las propiedades fisicoquímicas tanto de los soportes como de los catalizadores tales como: su morfología y composición se analizaron por SEM/EDS, la cristalinidad se determinó por rayos X, sus propiedades texturales se analizaron mediante isothermas de adsorción/desorción de Ar y su acidez se analizó por espectros FT-IR de piridina adsorbida. Por último, se analizó el comportamiento catalítico en reacciones de hidrotratamiento (HDT) de dibenzotiofeno (DBT), se hizo la comparación catalítica entre los materiales con impregnación mecanoquímica e impregnación húmeda. Los resultados obtenidos muestran la factibilidad en cuanto a la síntesis e impregnación metálica de la zeolita ZSM-5 micro-mesoporosa por ruta libre de solvente, donde la generación de mesoporos mostró un aumento notable en la actividad catalítica del material, ésta misma no se vio afectada en gran medida por la metodología de impregnación.

*Trabajo de Grado

**Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director Prof. Víctor Gabriel Baldovino Medrano. Codirectores: Julieth Tatiana García Sánchez, Ingeniería Química. Edgar Mauricio Morales Valencia, Dr en Ingeniería Química.

Abstract

Title: Analysis of the behavior of Ni-Mo catalysts supported on micro-mesoporous zeolites synthesized by mechanochemical route, in the hydrodesulfurization reaction of dibenzothiophene

Authors: Leonela Díaz Amado and Alberson Yanluis Muñoz Correa

Keywords: ZSM-5, mechanochemistry, mesopores, impregnation, hydrodesulfurization.

Description

The traditional synthesis of zeolites can be carried out by means of high pressure hydrothermal processes, the use of directing templates or by solvothermal methods, of the latter the sol-gel method is mainly used. In order to give zeolite a catalytic capacity, metals such as Ni and Mo have been impregnated on its surface. This process is commonly carried out by wet or electrostatic means. In these processes of synthesis of zeolite and catalysts based on it, it is necessary to use considerable amounts of solvents, mostly alkaline, such as NaOH, as well as expensive directing templates.

The purpose of this work was to analyze the behavior of micro-mesoporous catalysts synthesized and impregnated with Ni-Mo by a solvent-free or mechanochemical route. Zeolite ZSM-5 was synthesized by means of reactive grinding and a scan of conditions for the generation of mesopores in the synthesized zeolite was performed. The physicochemical properties of both the supports and the catalysts were determined, such as: their morphology and composition were analyzed by SEM/EDS, crystallinity was determined by X-rays, their textural properties were analyzed by Ar adsorption/desorption isotherms and their Acidity was analyzed by FT-IR spectra of adsorbed pyridine. Finally, the catalytic behavior in hydrotreating reactions (HDT) of dibenzothiophene (DBT) was analyzed, the catalytic comparison was made between the materials with mechanochemical impregnation and wet impregnation.

The results obtained show the feasibility in terms of the synthesis and metallic impregnation of the micro-mesoporous zeolite ZSM-5 by solvent-free route, where the generation of mesopores showed a notable increase in the catalytic activity of the material, this same was not seen. greatly affected by the impregnation methodology

*Bachelor Thesis

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Advisor Prof. Víctor Gabriel Baldovino Medrano. Co-directors: Julieth Tatiana García Sánchez, Chemical Engineering. Edgar Mauricio Morales Valencia, Dr in Chemical Engineering.

Introducción

En la actualidad, gracias a su alta productividad energética, el petróleo sigue siendo el combustible con mayor demanda mundial (Barbosa et al., 2014). Sin embargo, debido a que posee un alto porcentaje de sulfatos y nitratos, el crudo es de los principales causantes de la contaminación ambiental al formar compuestos orgánicos volátiles de SO_x y NO_x como producto de su combustión (Reyes, 1999)(García et al., 2012). Actualmente, la regulación colombiana permite una concentración de 50 ppm de azufre en el crudo (Ministerio de ambiente y desarrollo sostenible, 2017). Razón por la cual, se han desarrollado diferentes procesos para la eliminación de los heteroátomos de azufre. De estos, es particularmente usada la hidrodeshulfuración (HDS), por el cual se remueve el azufre de los compuestos sulfatados mediante su reacción catalítica en presencia de hidrogeno (Quintero et al., 2015) (Shafi y Hutchings, 2000) (De la Cruz , 2014). Debido a la dificultad de desarrollar reacciones a escala de laboratorio con crudos reales, se han llevado a cabo estudios de la hidrodeshulfuración de moléculas modelo como el dibenzotiofeno (Colín et al., 2013) (De la Cruz, 2014). Estas moléculas tipo dibenzotiofeno han sido de especial interés, debido a que cuentan con un impedimento estérico generado por grupos metilo en su estructura, lo cual hace más difícil la interacción de la molécula de azufre con el catalizador y, por ende, disminuye la eficiencia de la remoción de azufre (Medina, 2013) (Egorova y Prins, 2004).

Con el fin de mejorar el proceso de hidrodeshulfuración, se han llevado a cabo numerosas investigaciones para obtener catalizadores más eficientes en la remoción de los átomos de azufre que los catalizadores disponibles comercialmente, CoMo/ γ -Al₂O₃ y NiMo/ γ -Al₂O₃ (Edral et al., 2011) (Tao, 2006). Estas incluyen el estudio de catalizadores basados en metales en transición como níquel (Ni), wolframio (W), cobalto (Co), hierro (Fe) y molibdeno (Mo); soportados en alúmina, MCM-41, SBA-15, y zeolitas (Barbosa et al., 2014) (Julio et al., 2016) (Atienza, 2016).

En los últimos años se ha prestado especial interés a los basados en zeolitas, gracias a que estas presentan una alta resistencia al envenenamiento provocado por los compuestos sulfatados (Van et al., 2003). Además, se ha evidenciado que la acidez Brönsted de estos materiales puede favorecer en mayor medida la desulfuración de moléculas como el dibenzotiofeno (Valderrama, 2020).

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos que poseen una alta área superficial, una fuerte acidez (principalmente del tipo Brönsted) y una alta estabilidad térmica e hidrotérmica (Castañeda et al., 2017) (Belaabed et al., 2016). Dentro de estos materiales, la zeolita ZSM-5 ha sido ampliamente estudiada debido a que posee una red tridimensional de poros en forma de zig-zag, cuyo diámetro de poro es $\sim 0,55$ nm, lo que le brinda una alta selectividad de forma (Atienza, 2016) (García, 2020) (Sandoval, 2018)(Delmás et al., 2009). Sin embargo, estos tamaños de poro también restringen su aplicación en reacciones de craqueo o alquilación debido a que impide la difusión de moléculas de gran tamaño a través de la red porosa (Pérez et al, 2008).

Con el fin de aumentar la actividad catalítica, selectividad y estabilidad de las zeolitas, se han llevado a cabo estudios sobre su modificación estructural, donde la generación de mesoporos ha sido de gran interés (Arévalo y Azuero, 2019). Esto es debido a que el tamaño de poro tiene un rol crucial en cuanto a la accesibilidad y transporte de las moléculas de crudo hacia el interior de la zeolita, dónde los mesoporos, facilitan el acceso de moléculas de un mayor tamaño (Peral, 2009) (Jiménez, 2004) .

Para evitar los métodos tradicionales en la síntesis e impregnación de zeolitas, los cuales conllevan rigurosos y largos procesos de tratamiento, así como la generación de grandes cantidades de residuos líquidos contaminantes a base de NaOH, se ha optado por el uso de rutas mecanoquímicas (Lu et al., 2017). Estas consisten en el uso de una etapa de molienda dentro del

proceso que permite la activación mediante la adición de energía mecánica de los precursores metálicos, en el caso de la síntesis, y genera la interacción entre los precursores metálicos y el soporte, cuando se usa en impregnación. (Ren et al., 2012) (Lu et al., 2017).

Dado lo presentado anteriormente, en este trabajo se sintetizarán catalizadores de Ni-Mo soportados en zeolita ZSM-5 microporosa y micro-mesoporosa, usando una ruta mecanoquímica tanto para la síntesis como para la impregnación del soporte. Además, se evaluará el comportamiento de los catalizadores en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

1. Objetivos

1.1. Objetivo General

Analizar el comportamiento de catalizadores de Ni-Mo soportados en zeolita ZSM-5 micro-mesoporosa sintetizadas por ruta mecanoquímica, en la hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno.

1.2. Objetivos Específicos

- Determinar las condiciones de síntesis para la incorporación de mesoporos en una zeolita ZSM-5 preparada por ruta mecanoquímica.
- Determinar las condiciones de síntesis de catalizadores de Ni-Mo/ZSM-5 mediante impregnación por molienda reactiva.
- Determinar las propiedades fisicoquímicas de catalizadores Ni-Mo soportados en zeolitas ZSM-5 micro-mesoporosas preparados por el método de molienda reactiva.
- Correlacionar las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores sintetizados con su desempeño catalítico en la hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno.

2. Estado del arte

La síntesis mecanoquímica es una metodología que permite el rompimiento o creación de enlaces moleculares mediante la adición de energía mecánica, generalmente brindada por un molino de bolas (Majano et al., 2014). La energía de reacción se da por la interacción mecánica entre los choques inelásticos de los cuerpos moledores, los cuales pueden ser de origen mineral, acero inoxidable, cerámico, entre otros (Ren et al., 2012). Este proceso puede ser de alta o baja energía dependiendo de la transformación requerida (amorfización, intercambio iónico, activación), y puede ser controlado mediante la variación del tiempo y la velocidad de molienda (Majano et al., 2014). Una ventaja de esta metodología, respecto a los métodos clásicos de síntesis, es la eliminación parcial o total de solventes, lo que reduce la generación de residuos líquidos altamente contaminantes (Concha, 2015) (Xu et al., 2015).

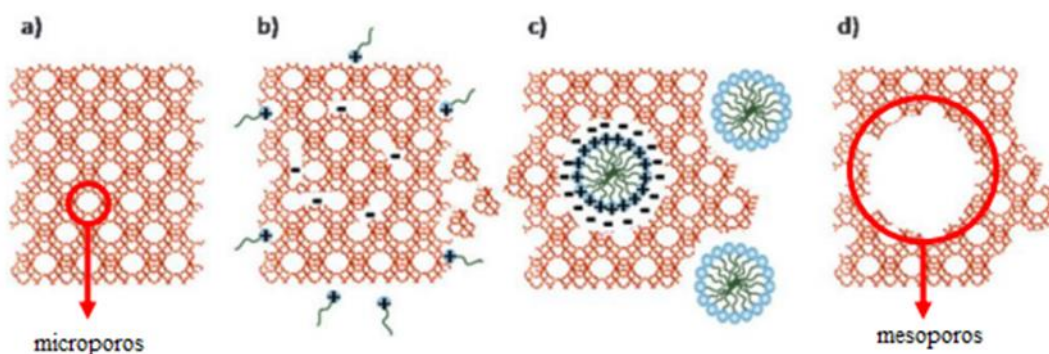
En la preparación de catalizadores basados en zeolitas es posible usar rutas mecanoquímicas tanto en la síntesis del soporte como en su impregnación. En cuanto a la síntesis, diversos autores han reportado con éxito la preparación mecanoquímica de zeolita ZSM-5, encontrando un mayor rendimiento del material con costes de energía reducidos respecto a los métodos tradicionales (Nada et al., 2019) (Xu et al., 2015) (Nada et al., 2019)(García, 2020). Al igual que en las síntesis tradicionales, en el proceso mecanoquímico se puede añadir a la mezcla de precursores una pequeña cantidad de zeolita cristalina con el fin de acelerar la nucleación y dar soporte a la formación de los nuevos cristales del material (Zambrano, 2008).

Uno de los principales problemas en la aplicación de las zeolitas en procesos catalíticos es su tamaño de poro limitado, el cual restringe la accesibilidad de las moléculas más grandes, generando problemas de difusión de los reactivos (Atienza, 2016). Para solucionar esta problemática, es posible generar mesoporos en la estructura de la zeolita que mejore la difusión de

las moléculas de mayor tamaño. Por ejemplo, Fu y colaboradores reportaron un aumento del 36% en la conversión de alkyl-dibenzotiofenos para un catalizador de Pd cuando se incorporaron mesoporos en la estructura de una zeolita microporosa usada como soporte (Fu et al., 2011). La generación de estos mesoporos puede llevarse a cabo mediante técnicas “top down” y “bottom up”. Las técnicas “top down” consisten en la eliminación selectiva de átomos de aluminio y silicio de la red tridimensional de la zeolita por medio de tratamientos post-sintéticos, con la desventaja de que estos mismos pueden llevar a la destrucción del material (Serrano et al., 2013). Por otro lado, las técnicas “bottom up” consisten en la generación de mesoporos mediante la adición de plantillas durante los procesos ya existentes de síntesis de la zeolita, ver figura 1. Sin embargo, estas plantillas tienen altos costos y baja disponibilidad comercial (Silaghi et al., 2014) (Serrano et al., 2013).

Figura 1

Esquema del proceso de generación de mesoporos para zeolitas mediante la técnica top-down: a) Zeolita microporosa, b) Apertura/reconstrucción de enlaces Si-O-Si en medio básico, c) Reordenamiento de cristales/acomodación de micelas tensioactivas y d) eliminación del surfactante.



Nota. Tomado de (Valderrama, 2020)

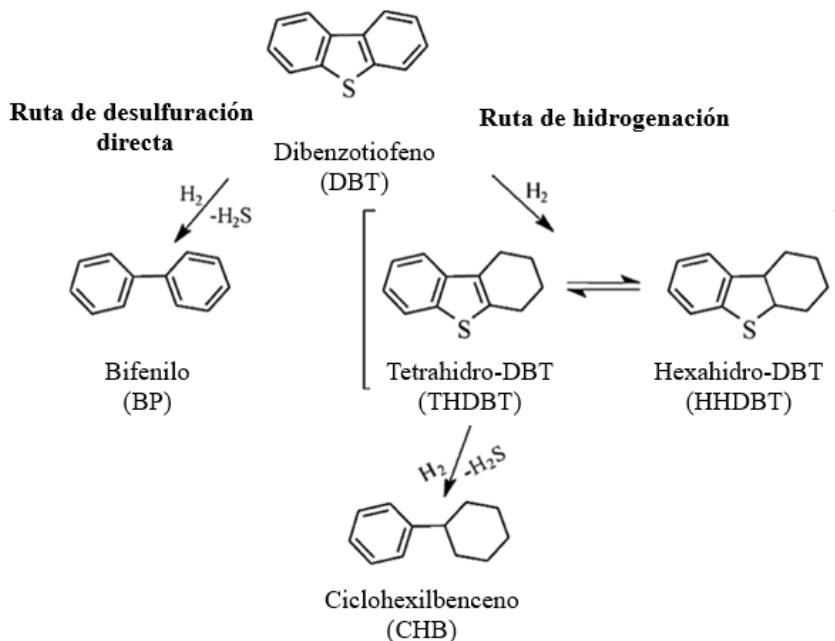
Hasta el conocimiento de los autores, no se ha reportado la incorporación de mesoporos a la zeolita ZSM-5 sintetizada por ruta mecanoquímica, la cual, generalmente difiere en

cristalinidad, área superficial y acidez de las sintetizadas por una ruta sol-gel convencional (García et al., 2021). Por otro lado, en esta revisión tampoco se encontraron reportes de la impregnación de catalizadores para hidrosulfuración, basados en zeolitas ZSM-5 mediante el uso de una molienda reactiva. En general, solo se encontraron reportes de impregnación mecanoquímica de hierro (Fe), cobalto (Co) y paladio (Pd) sobre soportes como SBA-15 y aluminosilicatos como la zeolita beta (Joshi & otros, 2020). En especial el Mo y el Ni se han impregnado sobre zeolitas beta con el uso de un molino planetario, con el fin de estudiar su efectividad sobre la HDS de DBT (Kostova et al., 2007).

Diversos autores han encontrado que la hidrosulfuración de dibenzotiofeno puede llevarse a cabo por dos rutas de reacción, figura 2. La primera es la hidrosulfuración directa (DDS), en la cual se produce bifenilo, el cual, a su vez, puede hidrogenarse para producir ciclohexilbenceno (CHB). La segunda, es la ruta de hidrogenación (HID), en la cual la molécula de dibenzotiofeno se hidrogena para producir tetrahidrobenzotiofeno (THDBT) y hexahidrobenzotiofeno (HHDBT), los cuales son desulfurados mediante el rompimiento de enlaces C-S dando como producto ciclohexilbenceno (CHB) (Egorova y Prins, 2004) (Baldovino et al., 2008) (Tanimu y Alhooshani, 2019).

Figura 2

Rutas para el proceso de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.



Nota. Adaptado de (Valderrama, 2020)

Estudios catalíticos han mostrado que las zeolitas con impregnaciones metálicas de Ni y Mo puede alcanzar una mayor actividad catalítica con respecto a otros soportes utilizados tradicionalmente, donde la fase metálica de níquel promueve la DDS en la HDS de DBT, mientras que los metales de molibdeno promueven la fase MoS_2 responsable de prever los sitios activos en la reacción (Meng y Xiao, 2013) (Solís et al., 2006).

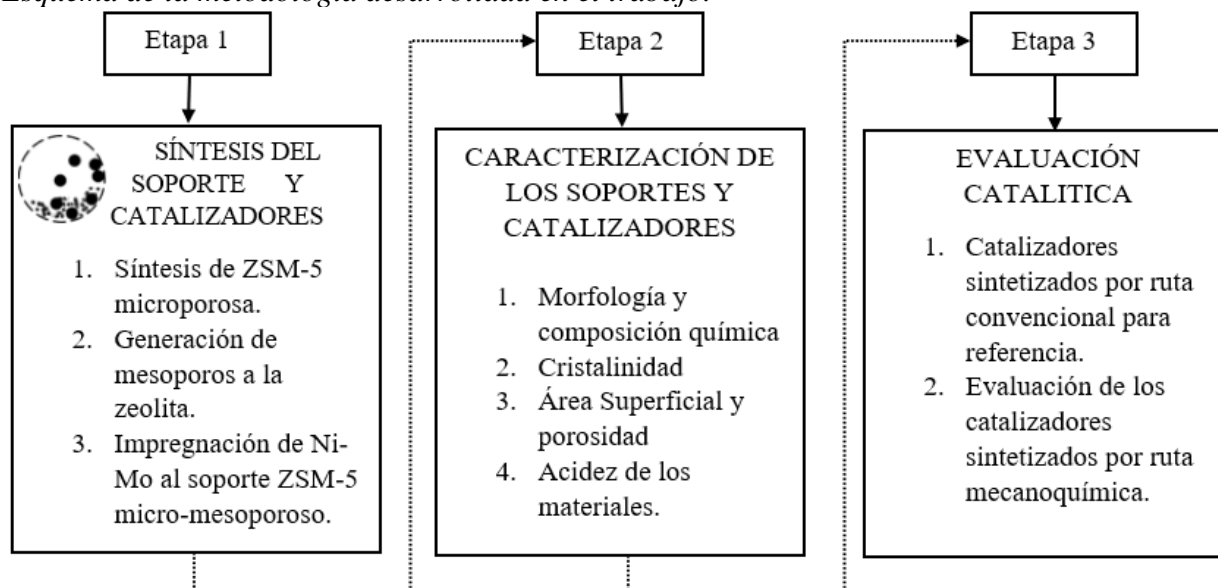
Dado lo anteriormente presentado, en este trabajo se incorporarán mesoporos en la estructura de la zeolita ZSM-5 sintetizada por molienda reactiva y se estudiará la impregnación mecanoquímica de Ni-Mo sobre las zeolitas microporosa y micro-mesoporosa. Además, se evaluará su actividad catalítica en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

3. Metodología

La metodología de este trabajo fue dividida en tres etapas: síntesis, caracterización y Evaluación catalítica; esta es descrita a detalle en el siguiente diagrama, figura 3.

Figura 3

Esquema de la metodología desarrollada en el trabajo.



3.1. Síntesis Mecanoquímica de la Zeolita ZSM-5

Para la síntesis de la zeolita ZSM-5 mediante una ruta mecanoquímica, se usaron como precursores de silicio, sodio y aluminio los siguientes compuestos: humo de sílice (SiO_2 , tamaño de partícula 0.2-0.3 μm , Aldrich-99%), silicato sódico ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Aldrich-98%) y sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SiO}_2)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, Quimirel-97%). Como agente director de la estructura se usó zeolita ZSM-5 sintetizada en el Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT) mediante el método sol-gel, denominada semilla, ver apéndice A. Los precursores se adicionaron de tal forma que se cumplieran las siguientes relaciones molares: $\text{Si}/\text{Al}=20.06$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.16$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1.89$ y una relación másica de semilla/ $\text{SiO}_2=0.1$. La masa usada de cada uno de los precursores se detalla en el apéndice B.

La mezcla de los precursores se realizó en un molino planetario de bolas (Retsch-PM 100), usando un vaso de acero inoxidable de 125 mL con 26 bolas de 1 cm de diámetro del mismo material. Los precursores se agregaron al vaso en el siguiente orden: humo de sílice, silicato sódico, sulfato de aluminio y finalmente la zeolita semilla. La mezcla se molió durante 20 min usando una velocidad de 400 rpm con pausas de 1 min e inversión de sentido del giro cada 4 min, teniendo así, 16 min de molienda y 4 min de pausas. El sólido recuperado se llevó a un tratamiento hidrotérmico en un reactor autoclave bajo presión autógena en un horno precalentado a 180°C durante 24 h.

Una vez terminado el proceso de cristalización, el producto obtenido del reactor fue lavado para eliminar los precursores que no reaccionaron. Para ello, se mezcló la zeolita con agua tipo I en un tubo falcon y se centrifugó usando 3500 rpm por 10 min. Se repitió el proceso hasta que el líquido de la centrifugación tuviese un pH neutro. Al finalizar el lavado se recuperó el sólido y se secó en un horno a 100 °C durante 2 h.

3.1.1. Intercambio Iónico

Se llevó a cabo un intercambio iónico para obtener la forma ácida de la zeolita microporosa. Inicialmente, se reemplazó el catión de sodio Na^+ por un ion de NH_4^+ de la estructura de la zeolita. Para ello, se preparó una solución de 0.5 M de nitrato de amonio (NH_4NO_3 , Panreac – 99%) cumpliendo una relación 20 mL de solución/g de zeolita. La mezcla se mantuvo bajo agitación magnética a 300 rpm y 60 °C durante 4 h, evitando la evaporación del líquido. Posteriormente, se centrifugó la muestra a 3500 rpm por 10 min para retirar el líquido. Este mismo proceso se realizó 4 veces. Al finalizar los 4 intercambios se recuperó el sólido, se lavó con agua tipo I hasta pH neutro y se secó en un horno a 120 °C por 3 h. Finalmente, se retiró el ion amonio (NH_4^+) para obtener la forma ácida de la zeolita. Para ello, se calcinó el sólido en una mufla usando una rampa

de 1.5 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 550 °C y luego a esa temperatura se mantuvo por 6 h.

3.1.2. Generación de Mesoporos a la Zeolita ZSM-5

Para la síntesis de la zeolita ZSM-5 micro-mesoporosa se adaptó el método de mesoestructuración utilizado por García-Martínez en la zeolita USY comercial (Atienza, García & Linares, 2016). Primero, se realizó un tratamiento ácido a la zeolita ZSM-5 para flexibilizar su estructura cristalina y obtener grupos OH⁻ adicionales. Para ello, se preparó una solución de ácido cítrico a 0.5 M (C₆H₈O₇, Merck, 99%) y se mezcló con la zeolita cumpliendo una relación de 167 g de zeolita/L solución, la mezcla se mantuvo en agitación a 200 rpm y 60 °C durante 2 h. Terminada la agitación, la muestra se lavó con agua tipo I hasta pH neutro. El sólido recuperado se secó en un horno a 100 °C durante 3 h. Posteriormente, se adicionó a una solución de hidróxido de sodio (NaOH pellets, Loba Chemie-98%) 0.45 M y se mantuvo bajo agitación a 300 rpm y 60 °C durante 1 h. Transcurrido este tiempo se dejó enfriar a temperatura ambiente y se adicionó el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (C₁₉H₄₂BrN, CTAB, Sigma – 98%) 0.4 M. Se mantuvo por 1 h bajo agitación a 300 rpm y 60 °C. En los dos tiempos de agitación, la mezcla debe taparse muy bien para evitar la evaporación del líquido. La mezcla se llevó a cabo cumpliendo una relación de 85 g Zeolita/L solución. Posteriormente, la solución se sometió a un tratamiento hidrotérmico en un reactor autoclave a 150°C durante 48 h. Finalmente, el sólido recuperado se lavó con agua tipo I hasta pH neutro, se secó en un horno a 100 °C durante 3 h y se calcinó en una mufla con una rampa de 1.5 °C/min hasta 550 °C durante 6 h.

3.2. Síntesis de los catalizadores

3.2.1. *Impregnación mecanoquímica de Ni-Mo sobre la zeolita*

La impregnación se llevó a cabo en un molino planetario de bolas (Retsch-PM 100), en un vaso de óxido de zirconio (ZrO_2) de 50 mL con 17 bolas de 1 cm de diámetro del mismo material. La mezcla de los precursores de Ni ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Merck 99%) y Mo ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, Merck 98%) con las zeolitas usadas como soporte se realizó a una velocidad de 150 rpm durante 30 min. Las cantidades usadas de la zeolita y los precursores fueron las siguientes: 2.0 g de ZSM-5 microporosa, 0.5478 g de heptamolibdato de amonio y 0.3227 g de nitrato de níquel (ver apéndice C), para realizar los cálculos se tuvo en cuenta los porcentajes impregnados de los precursores Ni-Mo del catalizador comercial, los cuales son 3.22% de NiO y 17.5% de MoO_3 . Posteriormente se calcinó el sólido obtenido en una mufla con una rampa de 1.5 °C/min hasta 550°C por 6 h. Para determinar estas condiciones de molienda para la impregnación de los metales se realizaron pruebas de molienda preliminares a diferentes velocidades y tiempos, algunas de estas se muestran en la figura C1 del apéndice C.

3.2.2. *Impregnación húmeda de Ni-Mo sobre la zeolita*

Las zeolitas micro y micro-porosa se impregnaron por el método húmedo clásico para ser usadas como referencia. El proceso se realizó siguiendo el método de impregnación secuencial propuesto por Vergara (Vergara et al., 2000). La impregnación se llevó a cabo en un rotoevaporador (Buchi Waterbath B-480), a una temperatura de 38°C, presión de vacío de 72 mbar y 20 rpm. Se usaron como precursores de molibdeno y níquel, heptamolibdato de amonio ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, Merck 98%) y nitrato de níquel ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Merck 99%). Se inicio diluyendo la sal precursora de molibdeno en un volumen de agua (2.5 mL) igual a 8 veces el volumen de poro de la zeolita ($0.14 \text{ cm}^3/\text{g}$), ver apéndice D. A esta solución se le agregaron 2 g

del soporte y se dejó bajo agitación magnética hasta alcanzar un pH estable, el cual se midió con un pHmetro (Hanna instruments), esto se logró en aproximadamente 4 h. Una vez estable el pH, se procedió al secado en el rotaevaporador durante 1 h. El material recuperado se calcinó en una mufla con una rampa de 1.5°C/min hasta 550°C por 6 h. Posteriormente, se realizó la impregnación del níquel, para ello se siguió el mismo procedimiento usando el material impregnado con molibdeno como soporte. Finalmente se calcinó con una rampa de 1.5°C/min hasta 550°C por 6 h.

3.3. Caracterización fisicoquímica de los materiales

3.3.1. Morfología y composición química

La morfología y composición química de los materiales sintetizados fueron observadas por imágenes recolectadas con un microscopio electrónico de barrido QUANTA FEG 650 (FEI), usando un detector Everhart Thornley (ETD) para morfología y un detector de electrones retrodispersados (BSED) para composición. Previo a los análisis, las muestras fueron colocadas sobre stubs metálicos con cinta adhesiva de carbón y recubiertas con oro (Rivas et al., 2014).

Adicionalmente, se determinó la composición química para Ni y Mo mediante espectrometría de absorción atómica de llama, con un espectrofotómetro AA 240 FS AA Agilent Technologies AA. Con los datos obtenidos se calcularon los porcentajes de los metales impregnados. Los materiales sintetizados fueron previamente preparados mediante una digestión ácida, con 0.1 g de muestra del catalizador en 10 mL de ácido fluorhídrico (HF, Merck, 40%) y 5 ml de ácido nítrico (HNO₃, Merck, 69%). La disolución se dejó bajo agitación a 200 rpm a 60 °C durante 1 h, hasta observarla translúcida. Terminado este proceso, se aforó la solución con agua tipo I hasta 50 mL.

3.3.2. *Cristalinidad*

La cristalinidad se midió registrando patrones de difracción de rayos X con un difractómetro D8 advance (Bruker) provisto de radiación Cu K α 1. Los patrones de difracción se registraron entre ángulos 2 Θ de 3.5-70, con un tamaño de paso de 0.02. Para evaluar la cristalinidad relativa de los materiales sintetizados, se utilizó como referencia el patrón DRX de la zeolita sol-gel usada como semilla. Se supuso que la cristalinidad es del 100%, el porcentaje de cristalinidad relativa se halló mediante la ecuación 1.

$$\% \text{Cristalinidad relativa} = \frac{\text{Área de los picos dominantes del material sintetizado}}{\text{Área de los picos característicos de la semilla}} * 100 \quad (\text{Ec.1})$$

3.3.3. *Área de superficie y distribución de tamaño de poros*

Las propiedades texturales de los materiales se analizaron por medio de las isothermas de adsorción/desorción de argón registradas con un equipo 3Flex (Micromeritics). Las mediciones se realizaron a 87 K utilizando ~0.12 g de muestra y tomando ~40 puntos de un intervalo P/P₀ de ~8x10⁻⁶ a 0.99, con un tiempo de equilibrio de 10 s. Las muestras se desgasificaron en un equipo VacPrep 061 (Micromeritics) bajo atmósfera de vacío (~ 7 Pa) a 120 °C durante 2 h y luego a 300 °C durante 6 h. Las superficies específicas se calcularon con el método BET (Brunauer et al., 1938), después de la optimización del parámetro C_{BET} a través de los criterios de coherencia de Rouquerol (Rouquerol et al., 2007). El tamaño medio de los microporos y mesoporos fue estimado con el método NLDFT (Jaronie et al., 2000) y BJH (Barret et al., 1951). Todos los métodos fueron proporcionados por el software de control y reducción de datos interactivo MicroActive del instrumento.

3.3.4. *Acidez de los Materiales*

La acidez de los materiales se evaluó por el análisis FT-IR de piridina adsorbida (C₅H₅N, J.T. Baker, 99.9%), con un espectrómetro de infrarrojo Nicolet iS50 (Wu & Weitz, 2014),

utilizando la descripción experimental descrita por (Carrillo y Cuello, 2017). Los materiales se pastillaron usando 2 toneladas métricas de presión durante 1 min, obteniéndose pastillas de 12.7 mm de diámetro y ~10 mg. Las pastillas se colocaron en un sistema de vacío compuesto por una celda con ventanas de ZnSe y una estación de bombeo Pfeiffer Hicube Eco Turbo que alcanza una presión de 1×10^{-7} Pa, ver imagen en el apéndice E. Las muestras se desgasificaron a 400 °C durante 6 h en vacío para retirar la humedad u otros contaminantes de la atmósfera. La adsorción se llevo a cabo a 150 °C durante 15 min seguida de la desorción a 25 °C. Posteriormente, se recolectaron los espectros FT-IR. Este mismo procedimiento se realizó para las desorciones a 150, 250 y 350 °C.

3.4. Evaluación catalítica

Las reacciones catalíticas se llevaron a cabo en un sistema de flujo continuo (Microactivity effi) equipado de un reactor tubular de lecho fijo de alta presión. El reactor fue llenado con un lana de vidrio, esferas de borasilicato y un lecho catalítico de 2 cm^3 que contiene 0.5 g del catalizador diluido en arena de silice, ver apéndice F. Previamente, el catalizador fue granulado, molido y tamizado, para obtener partículas con diámetro entre 300 y 600 μm .

El proceso inició con un secado del catalizador in situ a 120 °C y presión atmosférica, durante una hora con un flujo de 100 mL/min de nitrógeno. Posteriormente, se llevo a cabo la activación con un flujo de 100 mL/min de hidrógeno (85%) y ácido sulfhídrico (15%) a presión atmosférica y 400 °C durante 4 h. Terminada la activación, se suspendió el flujo de ácido sulfhídrico y se llevó el equipo a condiciones de reacción, 50 bar y 300 °C. La carga líquida alimentada contenía dibenzotiofeno al 1% p/p (DBT, Sigma-Aldrich, 98%), ciclohexano al 95.8% (Panreac, 99.5%) y 2% p/p de hexadecano (Sigma-Aldrich, 99%), utilizado como estándar interno. La carga fue incluida al sistema con una velocidad de flujo de 0.5 mL/min. Se tomaron muestras

de reacción cada hora, para luego ser analizadas con un cromatógrafo de gases HP 8860 acoplado a masas, equipado con un detector FID y un inyector automático, utilizando una columna HP-5 (Agilent J&W, 100 m * 0.25 mm * 0.5 µm). Las condiciones a las que se llevaron a cabo los análisis fueron: la temperatura del horno GC se programó de 90 a 180 °C (15 min) a 30 °C·min⁻¹, luego a 260 °C (10 min) con una rampa de 30 °C·min⁻¹. Se usó un flujo de H₂ de 50 mL·min⁻¹, un flujo de aire de 500 mL·min⁻¹ y helio (Linde Colombia SA, 99.99%) como gas portador, con una velocidad lineal de 19 cm·s⁻¹ (1.1 mL·min⁻¹, a flujo constante). Por último, la cuantificación y caracterización de los productos obtenidos se realizó utilizando curvas de calibración para cada compuesto.

Los resultados de las pruebas catalíticas se obtuvieron usando las ecuaciones 4, 5 y 6 que se expresan en términos de la conversión de los reactivos (%X_i), selectividad hacia los productos (%S_j) y el porcentaje de rendimiento (%Y_j), respectivamente:

$$\%X_i = \frac{n_{i\text{inicial}} - n_{i\text{final}}}{n_{i\text{inicial}}} * 100 \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde $n_{i\text{inicial}}$ y $n_{i\text{final}}$ son las moles iniciales y finales del reactivo.

$$\%S_j = \frac{n_j}{\sum n_j} * 100 \quad (\text{Ec. 3})$$

$$\%Y_j = \frac{n_j}{n_{i\text{inicial}}} * 100 \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde n_j son los moles de los productos.

4. Resultados

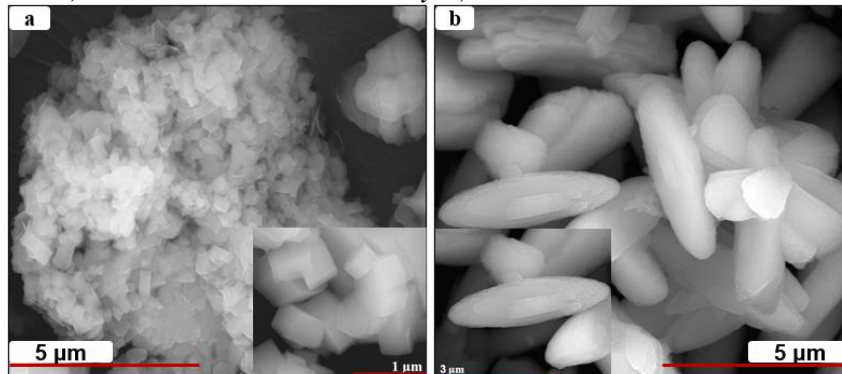
4.1. Caracterización Físicoquímica de los Soportes

4.1.1. Zeolita Microporosa

4.1.1.1. Morfología y composición química. La figura 4a muestra micrografías de la zeolita ZSM-5 microporosa (ZSM-5_micro), la cual presenta cristales irregulares de forma cúbica. Este tipo de morfología se ha evidenciado previamente para la zeolita ZSM-5 sintetizada por ruta mecanoquímica (García, 2020). Por otro lado, en la figura 4b se observa una imagen de la zeolita usada como semilla (ZSM-5_SG), la cual presenta cristales ortorrómbicos de mayor tamaño que los de la zeolita mecanoquímica. Este cambio en el tamaño se debe posiblemente a que la energía suministrada durante la molienda genera una reducción en los cristales de la semilla, conduciendo a una dispersión de los núcleos de cristalización, produciendo así cristales más pequeños que los de la zeolita semilla (Kosanović et al., 1993) (Buzimov et al., 2017). Respecto al cambio en la morfología, Zhang y colaboradores encontraron que esta puede verse afectada por el cambio en relación de Si/Al de la zeolita, debido a que se generan conexiones diferentes entre las especies de silicio y aluminio en la red (Zhang et al., 2011). En este sentido, los resultados de SEM-EDS, apéndice G (fig G1), muestran que la ZSM-5_micro posee una relación Si/Al promedio de 11.2. Esta relación es más baja que la utilizada teóricamente para la síntesis, la cual fue de Si/Al = 20, y que la de la zeolita semilla, ~16.0. Esta disminución en la relación Si/Al se puede deber a una mayor incorporación de aluminio a la red de la zeolita debido a la presencia de una elevada cantidad de cationes de Na⁺, los cuales generan una compensación de carga en el aluminio presente en la estructura de la zeolita (García, 2021) (Nada et al., 2019).

Figura 4

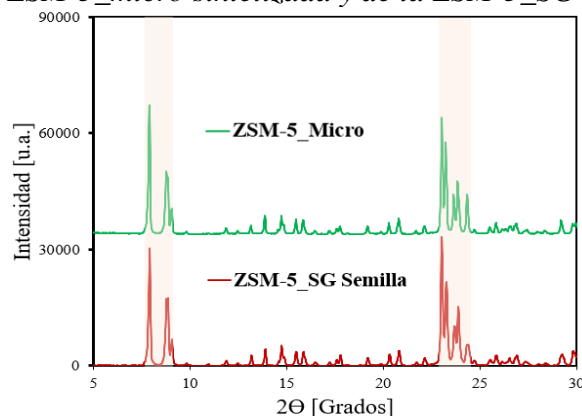
Micrografías SEM de: a) ZSM-5_micro sintetizada y b) ZSM-5_SG, utilizada como semilla.



4.1.1.2. Cristalinidad. La figura 5 muestra los difractogramas de las zeolitas ZSM-5_micro y ZSM-5_S-G, los cuales confirman la formación de la zeolita ZSM-5 durante la síntesis mecanoquímica (Nada et al., 2019). La formación de la estructura también se confirmó mediante la obtención de las bandas características de la zeolita ZSM-5 en los espectros ATR, ver apéndice H. Por otro lado, en la figura 5 se observa que los picos de la zeolita ZSM-5_micro presentan una menor intensidad que los de la zeolita semilla, lo cual se debe a una disminución de la cristalinidad relativa del material sintetizado, siendo esta de 86% y de la semilla del 100%. Este efecto es posiblemente debido a la formación de cristales menos definidos en la síntesis mecanoquímica (figura 3a) y a la presencia de aglomerados amorfos (Gao et al., 2019).

Figura 5

Patron DRX de la zeolita ZSM-5_micro sintetizada y de la ZSM-5_SG semilla.



4.1.1.3. Área de superficie y porosidad. La figura 6 presenta las isothermas de adsorción/desorción de Ar y la distribución de tamaño de poro de la zeolita ZSM-5_micro. Además, en la tabla 1 se presentan las propiedades texturales de la zeolita microporosa y la zeolita semilla. La isoterma de la zeolita semilla se presenta en el Apéndice I. Según la clasificación de la IUPAC, la ZSM-5_micro presenta una isoterma tipo I(a), figura 6a, típica de materiales microporosos (Cychosz y Thommes, 2018). Además, presenta una histéresis en presiones relativas mayores a 0.4, posiblemente debido a la presencia de espacios interpartícula entre los cristales de la zeolitas (García et al., 2021). En la figura 6b y la tabla 2 se observa que la zeolita sintetizada posee principalmente poros de 0.58 nm, lo cual es consistente con los tamaños reportados para las zeolitas ZSM-5 (Li Xin, 2018). Como se observa en la tabla 1, la ZSM-5_micro presenta ~23% menos área microporosa y una ligera disminución del volumen de poro total. Esto es consistente con los resultados de difracción de rayos X y SEM, presentados en las dos secciones anteriores, y a lo reportado previamente para este tipo de síntesis (García et al., 2021), donde la formación de cristales menos definidos y la presencia de aglomerados amorfos lleva a una menor cristalinidad y a una disminución del área superficial del material (Xu et al., 2015).

Figura 6

Isotermas de adsorción/desorción de Argón de: a) ZSM-5_micro y b) Distribución de tamaño de poro.

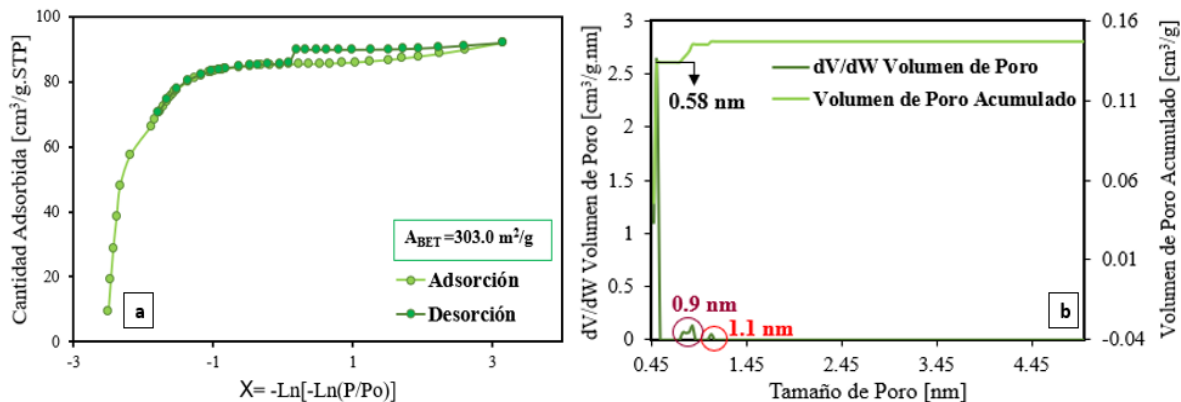


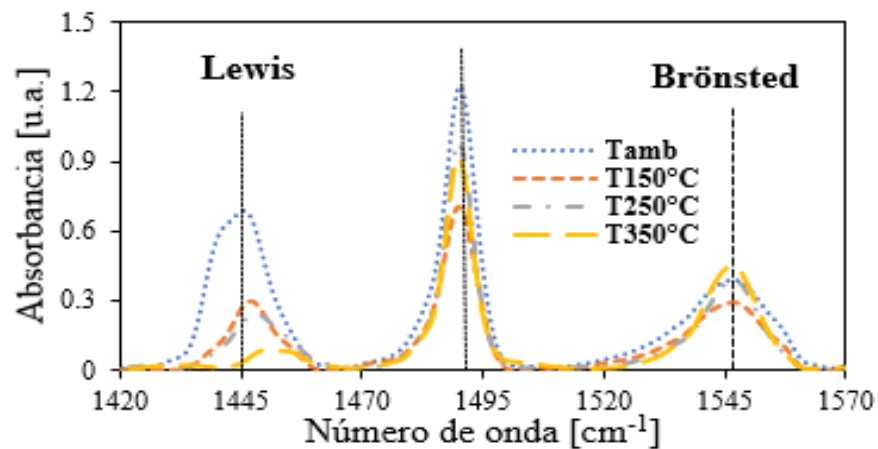
Tabla 1*Propiedades texturales de las zeolitas ZSM-5_micro y ZSM-5_SG.*

Material sintetizado	$S_{BET} \left[\frac{m^2}{g} \right]$	$S_{micro} \left[\frac{m^2}{g} \right]$	$S_{meso} \left[\frac{m^2}{g} \right]$	$V_{total} \left[\frac{cm^3}{g} \right]$	$V_{micro} \left[\frac{cm^3}{g} \right]$	$V_{meso} \left[\frac{cm^3}{g} \right]$	Tamaño de poro medio [nm]
ZSM-5micro	303.0	286.7	16.3	0.15	0.14	0.01	0.58
ZSM-5_SG	397.5	311.3	86.2	0.16	0.14	0.02	0.58

4.1.1.4. Acidez . El análisis de adsorción de piridina a temperatura programada para la zeolita ZSM-5_micro se puede observar en la figura 7. Las bandas ubicadas alrededor de 1455 cm^{-1} y 1547 cm^{-1} corresponden a los sitios ácidos de Lewis y Brönsted, respectivamente. La banda ubicada en el orden de 1491 cm^{-1} corresponde a la superposición de la piridina adsorbida en los dos tipos de sitios, Brönsted y Lewis (Buzzoni et al., 1996). Por otro lado, la banda presente en 1445 cm^{-1} corresponde a la piridina fisisorbida (Emeis y Catal, 1993). En los espectros se observa que el aumento de la temperatura promueve principalmente la disminución de la banda ubicada alrededor de 1440 cm^{-1} , la cual se asocia a la desorción de la piridina fisisorbida. En el caso de los sitios Brönsted, los cuales se generan por la presencia de los protones H^+ en la zeolita ácida, no se observó una disminución considerable, lo que indica la presencia de sitios ácido fuertes (García et al., 2021) (Palčić y Valtchev, 2020). Por otro lado, los sitios Lewis observados pueden asociarse con la presencia de sodio residual en la estructura de la zeolita y al denominado aluminio extra-red, el cual se asocia a los aglomerados amorfos presentes en el material (Woolery et al., 1997) (Santen, 1994) (García et al., 2021).

Figura 7

Espectro FT-IR de adsorción de piridina para la zeolita ZSM-5_micro.

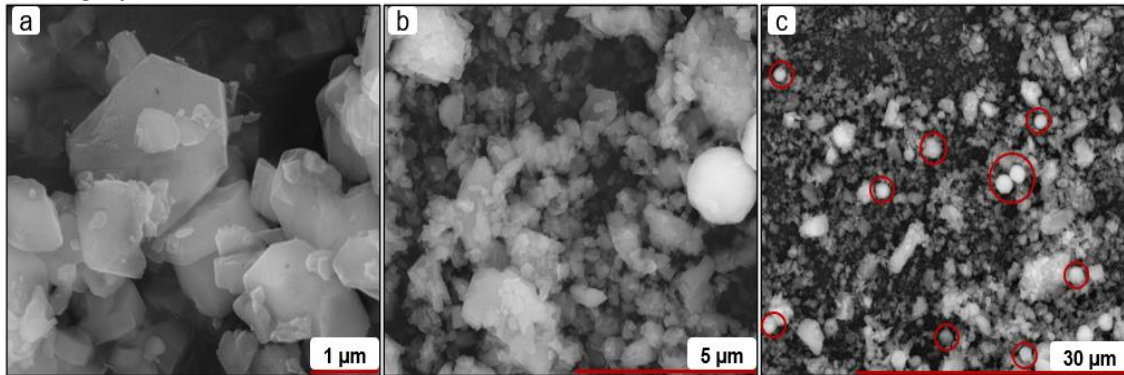


4.1.2. Zeolita mesoporosa

4.1.2.1. Morfología y composición química. La figura 8 muestra las imágenes SEM de la zeolita sometida a mesoestructuración para la formación de mesoporos, ZSM-5_meso. Se observó que después del tratamiento, el material presenta cristales menos definidos que los de la zeolita microporosa (figura 3a). Además, se observó una disminución de la relación Si/Al, de 12.4 a 11.2, después del tratamiento, ver apéndice J (figura J1). Estos resultados pueden deberse a que en el tratamiento alcalino, al cual se somete el material para la generación de los mesoporos, la sílice tiende a solubilizarse, destruyendo la estructura y formando aglomerados ricos en Al, como se puede observar en la figura 8c (Atienza et al., 2016) (Konnov et al, 2012).

Figura 8

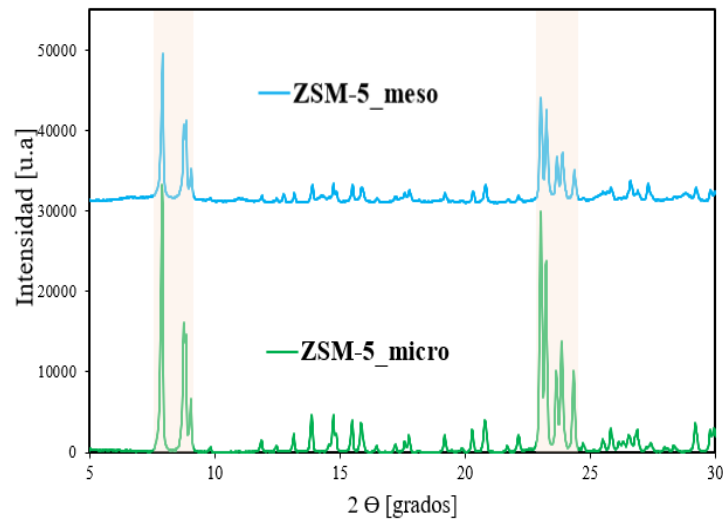
Micrografías SEM de la zeolita ZSM-5_meso.



4.1.2.2. Cristalinidad. En la figura 9 se muestran los difractogramas de rayos X de la ZSM-5_meso. Esta presenta los picos característicos de la estructura ZSM-5, pero de menor intensidad y menor cristalinidad del 72% , comparada con la ZSM-5_micro inicial. La disminución de la cristalinidad es consistente con la presencia de cristales menos definidos, ver figura 8a, causados por el tratamiento de mesoestructuración, su poca variación es debido a la adición del surfactante, quién actúa como agente director de poro y además, ayuda a proteger la estructura de la zeolita, evitando así mayor deterioro de esta, y por ende mayor pérdida de cristalinidad (Zheng y González, 2014). Este mismo efecto se ha observado en investigaciones anteriores para las zeolitas MFI y faujasita (Atienza et al., 2016) (Silva et al., 2018) (Li et al., 2020).

Figura 9

Difractogramas de la ZSM-5_meso. A modo de comparación se incluye el difractograma de la ZSM-5_micro.

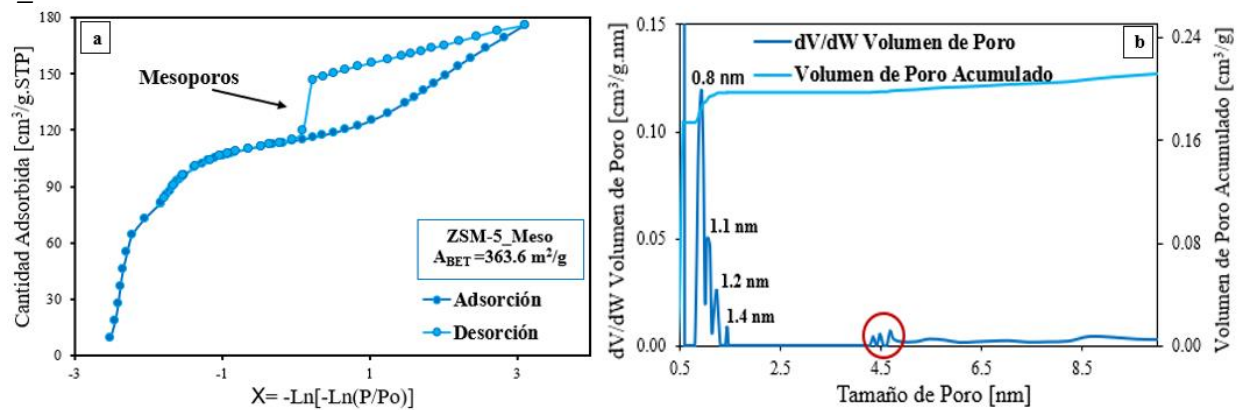


4.1.2.3. Área de superficie y porosidad. La figura 10 presenta la isoterma de adsorción/desorción de Ar para la ZSM-5_meso y la tabla 2 presenta las propiedades texturales del material. En la figura se pueden observar dos cambios de pendiente al principio de la isoterma, lo que indica la presencia de al menos dos familias de microporos (García et al., 2021). Esto es consistente con la distribución de tamaño de poro de la figura 10b. Según la clasificación IUPAC, el material presenta una isoterma mixta tipo I(b) típica de los materiales con microporos más anchos y tipo IV(a) característica de los materiales mesoporos (Milina et al., 2013). Además, se observa un ciclo de histéresis tipo H4, el cual está asociado con la condensación capilar que tiene lugar en los mesoporos y se presenta en presiones relativas de 0.5-0.9 (Atienza et al., 2016). La parte inicial de la isoterma de adsorción esta relaciona con el llenado de los microporos y se atribuye a la adsorción monocapa (Sing et al., 2008) (Thommes et al., 2015). Este tipo de isoterma y la distribución de tamaño de poro de la figura 10b confirman la incorporación exitosa de mesoporos entre tamaños de 4.3 y 4.7 nm. Por otro lado, se observó también el aumento del tamaño

de los microporos del material inicial, de 0.58 nm a 0.8 nm, ver figura 10b comparada con figura 6b.

Figura 10

a) *Isoterma de Adsorción/desorción con Ar y b) distribución de tamaño de poro para la ZSM-5_meso.*



En la tabla 2 se puede observar que, posterior al tratamiento de mesoestructuración, hay un aumento en el área superficial de 91 m²/g en comparación con la zeolita microporosa (ver tabla 1). Este aumento se da por la generación de mesoporosidad durante el tratamiento de mesoestructuración al cual fue sometida la zeolita y es debido al aumento del tamaño de poro mayores a 2.0 nm (Atienza et al., 2016).

Tabla 2

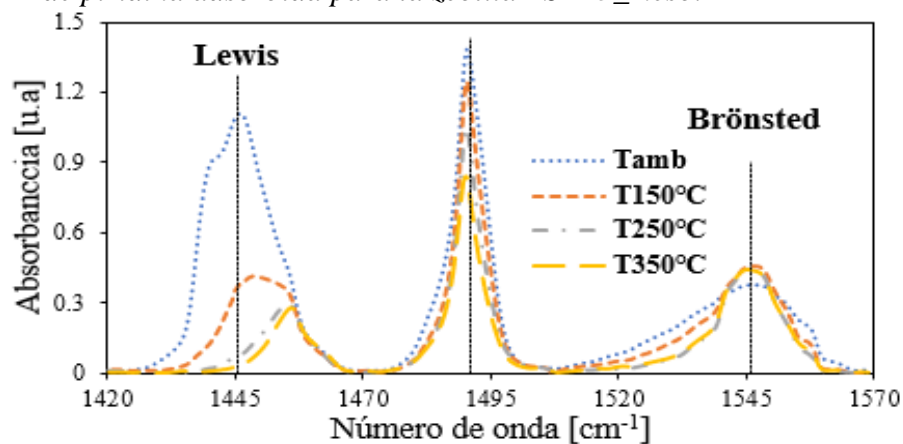
Propiedades texturales de la zeolita ZSM-5_meso.

Material sintetizado	$S_{BET} \left[\frac{m^2}{g} \right]$	$S_{micro} \left[\frac{m^2}{g} \right]$	$S_{meso} \left[\frac{m^2}{g} \right]$	$V_{total} \left[\frac{cm^3}{g} \right]$	$V_{micro} \left[\frac{cm^3}{g} \right]$	$V_{meso} \left[\frac{cm^3}{g} \right]$	Tamaño de poro medio [nm]
ZSM-5_meso	391.3	337.0	54.3	0.26	0.19	0.07	4.5

4.1.2.4. Acidez. En la figura 11 se observa el espectro FT-IR de adsorción de piridina para la ZSM-5_meso. Similar a la zeolita ZSM-5_micro, se observa la presencia de sitios ácidos Brönsted fuertes. De hecho, no se observa una disminución considerable de la cantidad de sitios Brönsted respecto al material microporoso, ver figura 7. Por otro lado, se observó un aumento de los sitios Lewis, debido probablemente a que el tratamiento de mesoestructuración genera una destrucción parcial de la estructura de la zeolita, solubilizando la sílice del material y formando aglomerados amorfos ricos en Al extra-red (Al tetracoordinado no estructural) (Silva et al., 2018) (Atienza et al., 2016).

Figura 11

Espectro FT-IR de piridina adsorbida para la zeolita ZSM-5_meso.



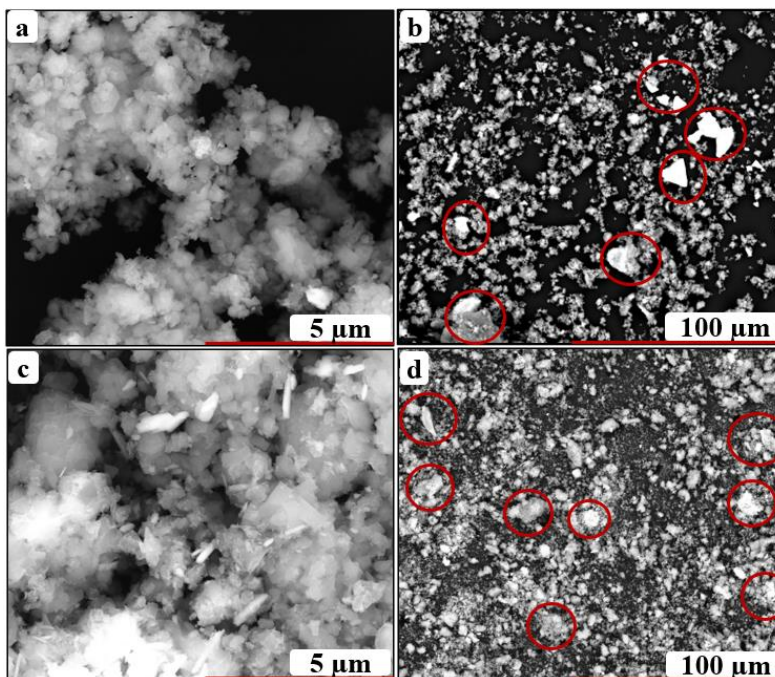
4.2. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores

4.2.1. NiMo/ZSM-5_micro

4.2.1.1. Morfología y composición química. En la figura 12 se muestran micrografías SEM de los catalizadores NiMo/ZSM-5_micro impregnados por ruta mecanoquímica (NiMo(M)/ZSM-5_micro) y por la ruta húmeda clásica (NiMo(H)/ZSM-5_micro). Se puede observar que los cristales del catalizador NiMo(M)/ZSM-5_micro (figura 12a), presentan un menor tamaño y forma menos definida que los cristales de la zeolita inicial (ver figura 3a) y que el catalizador NiMo(H)/ZSM-5_micro, figura 12c. Esto puede deberse a que la energía suministrada durante la molienda adicional a la cual fueron sometidas las muestras durante la impregnación de los metales, genera una disminución del tamaño del cristal y cierto grado de amorfización del mismo (Xu et al., 2015). Por otro lado, en las figuras 12b-12d, se puede observar que sin importar el método de impregnación, el elevado porcentaje (Ni=2.5 wt.% y Mo=11.7 wt.%) de metales impregnados generó aglomerados de mayor tamaño (resaltados en un círculo) principalmente compuestos de Ni y Mo, como se encontró en los análisis EDS sobre las zonas con aglomerados (ver apéndice G-figura G2 y G3). Adicionalmente se realizó absorción atómica del material impregnado para confirmar la presencia de los metales en el soporte, los resultados del análisis mostraron que el catalizador sintetizado por molienda tiene 3.0 y 8.4 wt% de Ni y Mo respectivamente. De igual forma se analizó el catalizador sintetizado por impregnación húmeda, este tiene 2.5 y 8.6 wt% Ni y Mo respectivamente, los resultados nos indican que la fijación de los metales es similar independientemente de la ruta de incorporación de estos en la zeolita y además son valores muy cercanos a los porcentajes teóricos.

Figura 12

Micrografías de SEM de los catalizadores a,b) NiMo(M)/ZSM-5_micro y c,d) NiMo(H)/ZSM-5_micro.

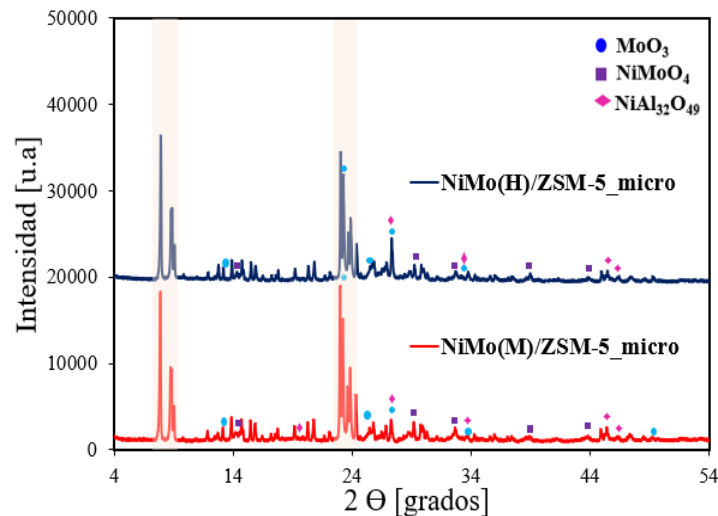


4.2.1.2. Cristalinidad. En la figura 13 se observan los difractogramas de rayos X de los catalizadores NiMo(M)/ZSM-5_micro y NiMo(H)/ZSM-5_micro. Se verificó que los picos característicos de la zeolita ZSM-5 se conservaron después de la impregnación de los metales. Sin embargo, se observó una disminución de la cristalinidad en los catalizadores, de un 67% y un 80% respectivamente, en comparación con el soporte, ver figura 4. Esta disminución se puede deber a la presencia de los aglomerados amorfos del metal y, en el caso del catalizador NiMo(M)/ZSM-5_micro, a la disminución y deterioramiento de los cristales debido al proceso de molienda (Xu et al, 2015). Por otro lado, en los dos catalizadores se identificó la presencia de las fases MoO_3 , NiMoO_4 y $\text{NiAl}_{32}\text{O}_{49}$. En este caso, la presencia de la fase MoO_3 es de gran interés, debido a que se ha reportado en la literatura que es precursora de la fase activa para las reacciones de hidrodesulfuración MoS_2 (Quintero et al., 2015). Por el contrario, se ha reportado en la literatura que los aluminatos de níquel, como la fase $\text{NiAl}_{32}\text{O}_{49}$ encontrada, son inactivos en las reacciones

de hidrodesulfuración, lo cual puede llevar a una baja actividad catalítica del material (Yu et al., 2017) (Vázquez et al., 2019) (Wang et al., 2017).

Figura 13

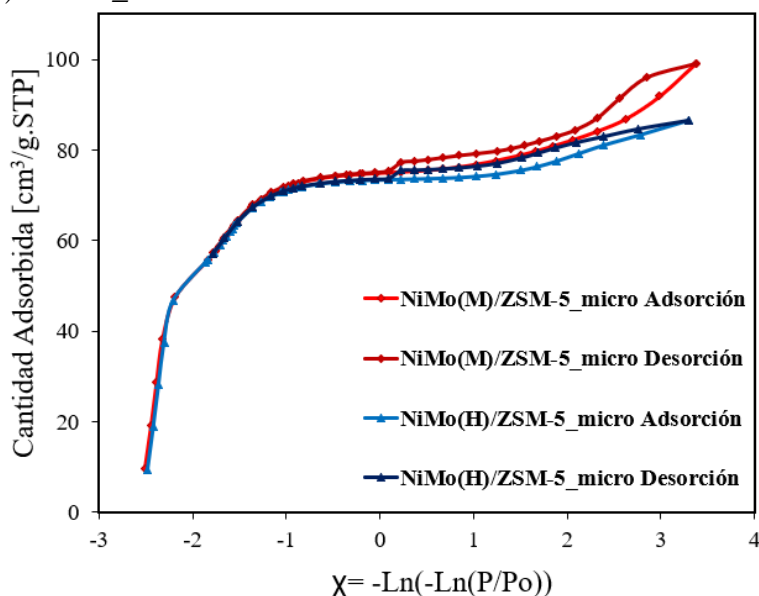
Patron DRX del catalizador NiMo(M)/ZSM-5_micro y NiMo(H)/ZSM-5_micro.



4.2.1.3. Área de superficie y porosidad. En la figura 14 se observan las isothermas de adsorción/desorción de Ar para el catalizador NiMo(M)/ZSM-5_micro y NiMo(H)/ZSM-5_micro. En ellas se pueden observar que, sin importar el método de impregnación, se conservan las familias de microporos del material y únicamente ocurre una disminución en la cantidad adsorbida, ver tabla 3. Esto puede deberse a como se encuentran las fases de Ni y Mo dispersas y ubicadas en la superficie del catalizador. La fase activa podría encontrarse depositada en la superficie del soporte, produciendo así un bloqueo parcial de los microporos lo que da como resultado una disminución del área superficial (Quintero et al., 2015)(Solís et al., 2006). Además, se encontró que el catalizador NiMo(M)/ZSM-5_micro presenta una desviación en presiones relativas mayores a 0.4, el cual puede deberse a un bloqueo parcial de los espacios intercrystalinos causados por la molienda.

Figura 14

Isoterma de adsorción/desorción de Ar de los dos catalizadores microporosos: NiMo(M)/ZSM-5_micro y NiMo(H)/ZSM-5_micro.

**Tabla 3**

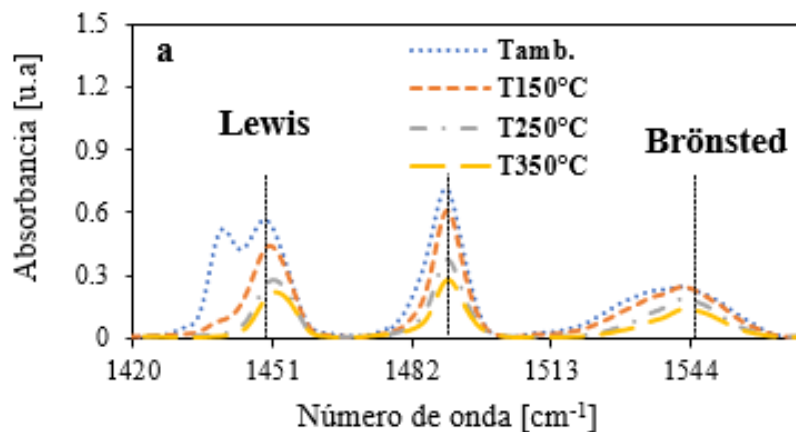
Propiedades texturales de NiMo(M)/ZSM-5_micro y NiMo(H)/ZSM-5_micro comparados con las del soporte.

Material sintetizado	$S_{BET} \left[\frac{m^2}{g} \right]$	$S_{micro} \left[\frac{m^2}{g} \right]$	$S_{meso} \left[\frac{m^2}{g} \right]$	$V_{total} \left[\frac{cm^3}{g} \right]$	$V_{micro} \left[\frac{cm^3}{g} \right]$	$V_{meso} \left[\frac{cm^3}{g} \right]$	Tamaño de poro medio [nm]
ZSM-5_micro	303.0	286.7	16.3	0.15	0.14	0.01	0.58
NiMo(M)/ZSM-5_micro	260.0	237.3	22.7	0.14	0.12	0.02	0.59
NiMo(H)/ZSM-5_micro	254.0	235.7	18.3	0.14	0.13	0.01	0.6

4.2.1.4. Ácidez de los catalizadores. La figura 15 muestra los espectros FT-IR de adsorción de piridina para los catalizadores NiMo(M)/ZSM-5_micro. Para el catalizador NiMo(M)/ZSM-5_micro (figura 15) se observó un aumento en la cantidad de sitios ácidos de Lewis (1445 cm^{-1}) y una disminución de los sitios Brönsted (1545 cm^{-1}). Pero el catalizador sigue mostrando una acidez fuerte de tipo Brönsted ya que la banda presente en el sitio no mostró ninguna disminución al aumento de la temperatura de desorción.

Figura 15

Espectro FT-IR de adsorción de piridina para a) NiMo(M)/ZSM-5_micro.

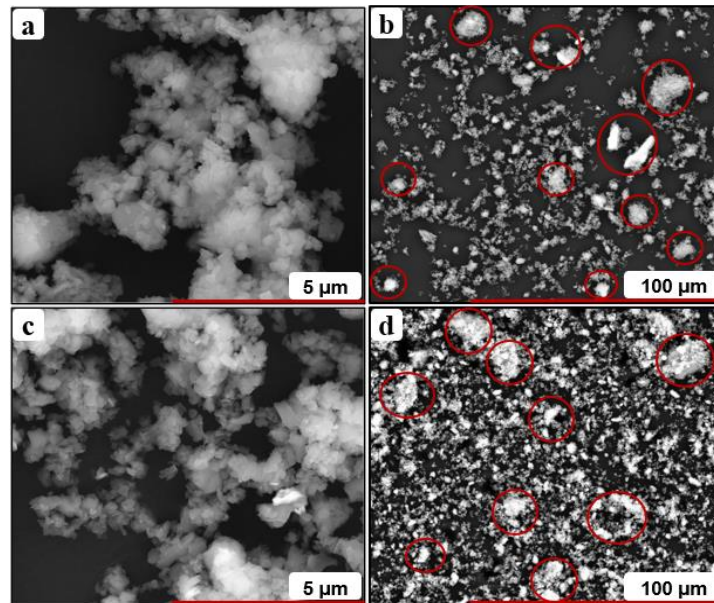


4.2.2. NiMo/ZSM-5_meso

4.2.2.1. Morfología y composición química. En la figura 16 se muestran las micrografías de los catalizadores micro-mesoporosos NiMo(M)/ZSM-5_meso y NiMo(H)/ZSM-5_meso sintetizados por ruta mecanoquímica y convencional, respectivamente. Los catalizadores presentan un comportamiento similar a los preparados con el soporte microporoso, ver figura 11. Además, también se observó la presencia de aglomerados de Ni y Mo en ambos catalizadores, figura 16b y 16d. Adicional a esto en el apéndice J (fig. J2 y J3) se muestra la composición hallada por SEM-EDS. Además, se confirmó por absorción atómica la incorporación de los metales en los catalizadores, donde se obtuvieron porcentajes de Ni-Mo cercanos a los teóricos por la ruta mecanoquímica y convencional, 2.4 y 8.2 wt% ; 2.5 y 8.3 wt% respectivamente.

Figura 16

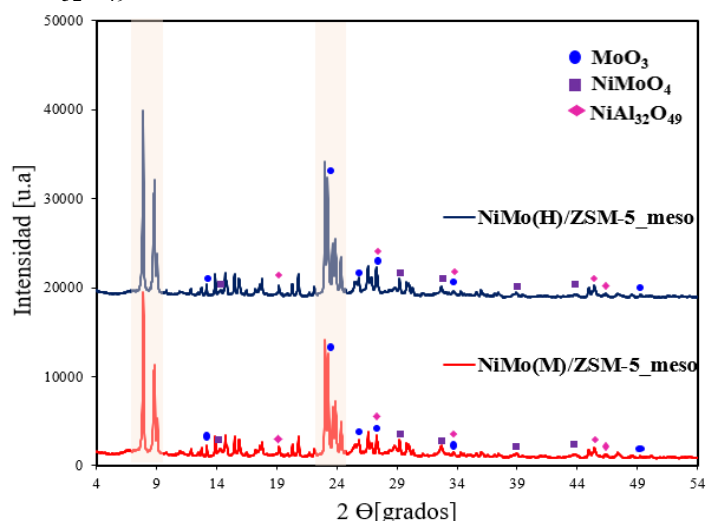
Micrografías SEM de los catalizadores mesoporosos; a,b) NiMo(M)/ZSM-5_meso y c,d) NiMo(H)/ZSM-5_meso.



4.2.2.2. Cristalinidad. En la Figura 17 se observan los difractogramas de rayos X de los catalizadores NiMo(M)/ZSM-5_meso y NiMo(H)/ZSM-5_meso. En ambos casos se conservaron los picos característicos de la zeolita ZSM-5. Sin embargo, contrario al catalizador microporoso, no se observó un cambio considerable en la cristalinidad de los materiales después de la impregnación, esta fue de 62.5 y 75.5% respectivamente. Por otro lado, se evidenció la presencia de las mismas fases metálicas, que en el catalizador microporoso, MoO_3 , NiMoO_4 y NiAl_3O_4 .

Figura 17

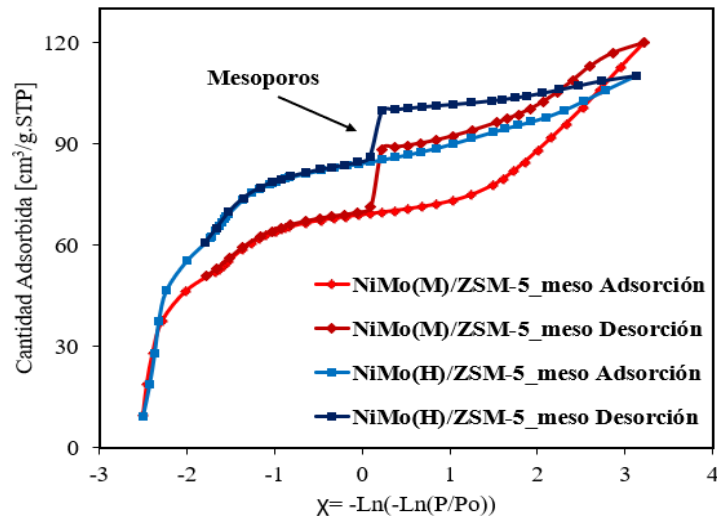
Patron DRX del catalizador NiMo(M)/ZSM-5_meso y NiMo(H)/ZSM-5_meso. Fases encontradas de MoO_3 , NiMoO_4 y $\text{NiAl}_{32}\text{O}_{49}$.



4.2.2.3. Área de superficie y porosidad. En la Figura 18 se observan las isothermas de adsorción/desorción de Ar para el catalizador NiMo(M)/ZSM-5_meso y NiMo(H)/ZSM-5_meso y en la tabla 4 se presentan las propiedades texturales del material sintetizado. En estas se pueden observar que, sin importar el método de impregnación, se mantienen las familias de microporos del material y ocurre una disminución en la cantidad adsorbida, ver tabla 4. Se puede observar que al impregnar la zeolita mesoporosa se conserva la isoterma mixta tipo I y tipo IV, igual a la del soporte mesoporoso encontrada en la figura 10. Se observa que después de la impregnación de los metales se generó una disminución en el área superficial del catalizador, esto puede deberse a un bloqueo parcial de los poros, por como se encuentra dispersa la fase activa y por la formación de aglomerados de Ni y Mo como se observó en los resultados obtenidos por SEM (figura 15c-d), y, es consistente con la disminución en el volumen mesoporoso, ver tabla 4 y con lo reportado en literatura (Quintero et al., 2015) (Solís et al., 2006). Y por último se observa que se mantiene el ciclo de histéresis característicos de los materiales mesoporos.

Figura 18

Isotermas de adsorción/desorción de Ar para los catalizadores mesoporosos sintetizados.

**Tabla 4**

Propiedades Texturales del soporte y los dos catalizadores mesoporosos sintetizados por ruta mecanoquímica y ruta húmeda convencional.

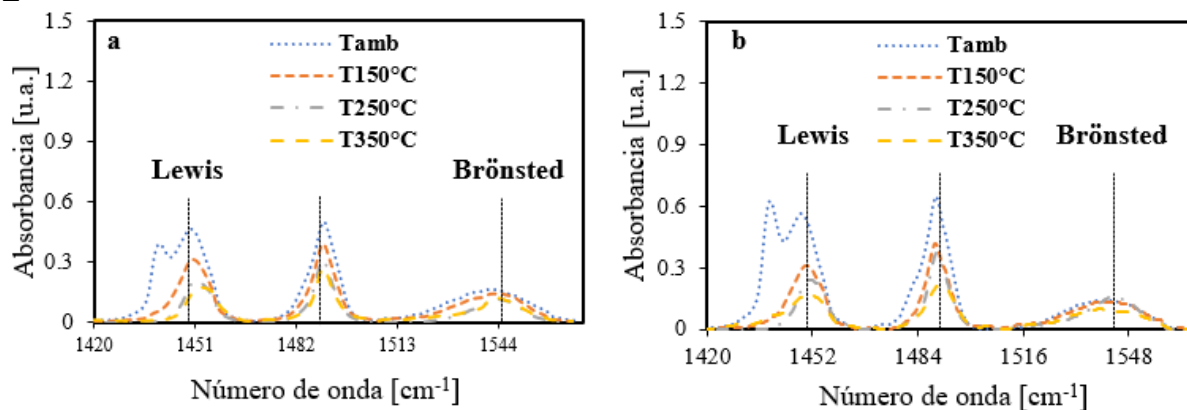
Material sintetizado	$S_{BET} \left[\frac{m^2}{g} \right]$	$S_{micro} \left[\frac{m^2}{g} \right]$	$S_{meso} \left[\frac{m^2}{g} \right]$	$V_{total} \left[\frac{cm^3}{g} \right]$	$V_{micro} \left[\frac{cm^3}{g} \right]$	$V_{meso} \left[\frac{cm^3}{g} \right]$	Tamaño de poro DFT [nm]
ZSM-5_meso	391.3	337.0	54.3	0.26	0.19	0.07	4.5
NiMo(M)/ZSM-5_meso	234.5	198.3	36.2	0.16	0.11	0.05	4.5
NiMo(H)/ZSM-5_meso	287.6	249.0	38.6	0.17	0.14	0.03	4.4

Se puede observar que el catalizador sintetizado por ruta mecanoquímica presenta una mayor disminución del área superficial como del área mesoporosa que el de el catalizador sintetizado por ruta convencional, como ya se mencionó a lo largo del trabajo esto se debe a la fricción entre las bolas y el material en la molienda adicional para la incorporación de los metales.

4.2.2.4. Acidez de los catalizadores. La figura 19 muestra los espectros FT-IR de adsorción de piridina para los catalizadores NiMo(M)/ZSM-5_meso y NiMo(H)/ZSM-5_meso sintetizados por ruta mecanoquímica y convencional respectivamente. Para los dos catalizadores se observan patrones similares para los espectros analizados. Los dos catalizadores sintetizados exhiben sitios ácidos de Lewis (1445 cm^{-1}) y de Brönsted (1545 cm^{-1}), tienden a mostrar mayor acidez Lewis, pero se puede observar que estos sitios se hacen débiles a medida que se aumentó la temperatura de desorción, contrario a la concentración de los sitios ácidos de Brönsted, los cuales en ambos catalizadores se mantienen constantes, de lo cual se concluye que los catalizadores micro-mesoporosos después de la incorporación de los metales tiene una fuerte acidez Brönsted.

Figura 19

Espectros FT-IR de piridina adsorbida para a) NiMo(M)/ZSM-5_meso y b) NiMo(H)/ZSM-5_meso.



5. Evaluación catalítica

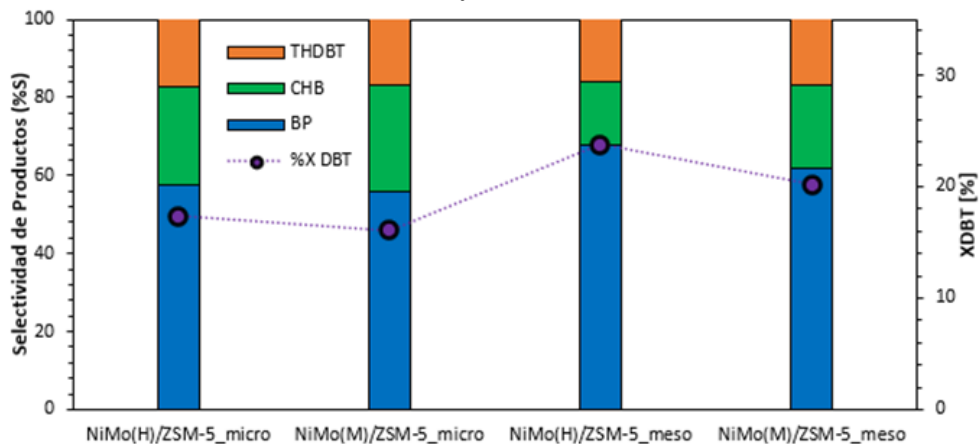
5.1. Evaluación catalítica de los catalizadores sintetizados

La figura 20 presenta los resultados de la actividad catalítica de todos los catalizadores sintetizados. Los soportes (ZSM-5_micro y ZSM-5_meso) no se incluyeron debido a que presentaron conversiones menores al 1%. Esto es debido a que en las reacciones de hidrodesulfuración se requiere de una fase metálica que permita la hidrogenación (Chianelli et al.,

1994). En el caso del catalizador comercial CoMo/ γ Al₂O₃, la fase activa corresponde principalmente al MoS₂ formado después de la activación del catalizador (Baldovino et al., 2012) (Quintero et al., 2016) (Chianelli et al., 1994). En la figura 19, se puede observar que sin importar el método de impregnación, la incorporación de mesoporos incrementó la conversión de dibenzotiofeno. El incremento fue de 26% para el catalizador impregnado por la ruta mecanoquímica y 37% para el catalizador impregnado por la ruta húmeda clásica. Este aumento de la conversión puede deberse a que la incorporación de mesoporos facilita la transferencia y difusión de moléculas de mayor tamaño en los poros (Ruiz et. al, 2011) (Atienza et al., 2016). Por otro lado, se observó que los catalizadores preparados por impregnación mecanoquímica presentan menor conversión de dibenzotiofeno que los preparados por impregnación húmeda. La disminución fue de 8% cuando se usó el soporte microporoso y 17% para el micro-mesoporoso. A pesar de esto, todos los materiales presentaron una distribución similar de productos, ver figura 20. Esto evidencia que los catalizadores preparados por impregnación mecanoquímica se comportan similar a los preparados por impregnación húmeda. En principio permitiría disminuir el uso de solventes en la síntesis de estos catalizadores.

Figura 20

Conversión de dibenzotiofeno ($\%X_{DBT}$) y Selectividad ($\%S$) para los catalizadores: NiMo(H)/ZSM-5, NiMo(M)/ZSM-5_micro, NiMo(H)/ZSM-5_meso y NiMo(M)/ZSM-5_meso. Bifenilo (BF), Ciclohexilbenceno (CHB), Tetrahidrobenzotiofeno (THDBT).



Los principales productos de reacción fueron el bifenilo (BP), Ciclohexilbenceno (CHB) y tetrahidrobenzotiofeno (THDBT). Los subproductos de craqueo no fueron cuantificados ni tomados en cuenta para este estudio. Como se observa en la figura 20, si se tiene en cuenta solo la selectividad hacia el BP, CHB y THDBT, el principal producto de desulfuración fue el bifenilo, lo cual muestra que los catalizadores favorecen la hidrodeshulfuración del dibenzotiofeno por la ruta directa, ver figura 1. Esta inclinación hacia el BP es atribuida al efecto promotor que da impregnación de metales de níquel sobre la superficie de la zeolita hacia la desulfuración directa en la HDS de DBT (Mijoin et al., 2001). Sin embargo, la selectividad de los productos de la ruta de hidrogenación corresponden a ~50%, lo cual indica que, a pesar de que la hidrodeshulfuración por ruta directa es mayor, la hidrogenación de la molécula de dibenzotiofeno puede llevarse por cualquiera de las dos rutas. Esto permitirá que las moléculas de mayor tamaño, como los compuestos de DBT alquilados, se puedan desulfurar con los catalizadores sintetizados (Cui et al., 2021). Trabajos previos del Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT) han mostrado que el

uso de zeolitas como soportes, favorecen las rutas de hidrogenación, respecto a la desulfuración directa (Valderrama, 2020).

6. Conclusiones

La evidencia recolectada en este trabajo demostró la factibilidad de la incorporación de mesoporos en una zeolita ZSM-5 sintetizada por una ruta mecanoquímica. Además, se evidenció que los catalizadores de NiMo impregnados por una ruta mecanoquímica son activos en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, y que su actividad catalítica es similar a la de los catalizadores impregnados por una ruta húmeda clásica.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la caracterización de los materiales, se ha podido evidenciar que la impregnación mecanoquímica es una ruta adecuada para la activación de los catalizadores, donde estos no difirieron en gran medida en sus propiedades como morfología, composición química, área de superficie y porosidad respecto a los soportes de zeolita ZSM-5 sintetizados por molienda reactiva.

Participación en eventos

Septiembre 2021, Síntesis de Catalizadores de Ni-Mo mediante molienda reactiva con zeolitas microporosas. Participación en LatinXchem Conference 2021, modalidad poster.

Como resultado de la presentación se ocupó el tercer puesto.

Noviembre 2021, Síntesis de Catalizadores de Ni-Mo mediante molienda reactiva con zeolitas microporosas. Participación en el XII Simposio Colombiano de Catálisis-SICCAT, modalidad póster.

Julio 2022, Alternatives for the synthesis of catalysts based on micro-mesoporous zeolites. Participación en el Congreso Internacional de Zeolitas 2022, modalidad presentación oral.

Septiembre 2022, Alternatives for the synthesis of catalysts based on micro-mesoporous zeolites. Participación en el Congreso Ibero Americano de Catálisis- 28°CICAT, modalidad presentación oral.

Referencias Bibliograficas

- Arévalo Laitón, C. A., y Azuero Santana, E. (2019). Modificación y caracterización de zeolitas Y por tratamiento hidrotérmico. Bogotá: Universidad de Ciencias Aplicadas y Ambientales
- Atienza, A. G., García Martínez, J., y Linares Pérez. (2016). Preparación y caracterización de zeolitas jerarquizadas con estructura MFI y faujasita: Análisis de diferentes métodos de incorporación de mesoporosidad en las mismas. 275.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., y Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309-319.
<https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Buzimov, A. Y., Kulkov, S. N., Eckl, W., Pappert, S., Gömze, L. A., Kurovics, E., Kocserha, I., & Géber, R. (2017). Effect of mechanical treatment on properties of zeolites with chabazite structure. *Journal of Physics: Conference Series*, 790, 012004.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/790/1/012004>
- Buzzoni, R., Bordiga, S., Ricchiardi, G., Lamberti, C., Zecchina, A., & Bellussi, G. (1996). Interaction of Pyridine with Acidic (H-ZSM5, H- β , H-MORD Zeolites) and Superacidic (H-Nafion Membrane) Systems: An IR Investigation. *Langmuir*, 12(4), 930-940.
<https://doi.org/10.1021/la950571i>
- Baldovino, V., Giraldo, S. y Centeno, A., (2009). Comportamiento de Catalizadores PtMo γ -Al₂O₃-B₂O₃ en reacciones de Hidrodesaromatización de Naftaleno e Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno.pdf. (s. f.).
- Cui, T.-Y., Rajendran, A., Fan, H.-X., Feng, J., & Li, W.-Y. (2021). Review on Hydrodesulfurization over Zeolite-Based Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60(8), 3295-3323. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c06234>.

- Curi, A., Granda, W., Lima, H., & Sousa, W. (2006). Las Zeolitas y su Aplicación en la Descontaminación de Efluentes Mineros. *Información tecnológica*, 111-118.
- Cychosz, K. A., & Thommes, M. (2018). Progress in the Physisorption Characterization of Nanoporous Gas Storage Materials. *Engineering*, 4(4), 559-566. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2018.06.001>
- Davis, M. E. (2013). Zeolites from a Material Chemistry Perspective. *Chemistry of Materials*, 239-245.
- Fangyuan, Z. y González P. (2013). Efecto de la concentración de NaOH en la disilicación de la zeolita HY en catalizadores Pt/Hy para hidrocraqueo de Poliestireno en disolución. (s. f.).
- Emeis, C. A. (1993). Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts. *Journal of Catalysis*, 141(2), 347-354. <https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1145>
- García, J. T. S. (2020). A study on the effect of the synthesis variables of mechano-chemically synthesized zsm-5 on its physicochemical properties.
- García Sánchez, J. T., Mora Vergara, I. D., Molina Velasco, D. R., Henao Martínez, J. A., y Baldovino Medrano, V. G. (2021). Key Factors During the Milling Stage of the Seed-assisted and Solvent-free Synthesis of MFI and Catalytic Behavior in the Alkylation of Phenol with Tert-butyl Alcohol. *ChemCatChem*, 13(16), 3713-3730. <https://doi.org/10.1002/cctc.202100479>
- Ruiz, J. V., (2011). Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno con catalizadores de NiMo soportados con materiales mesoporos tipo SBA modificados con Titania.
- Jiménez, M. J. (2004). Caracterización de minerales zeolíticos mexicanos. Toluca: Universidad Autónoma del estado de México.

- Konnov, S. V., Ivanova, I. I., Ponomareva, O. A., & Zaikovskii, V. I. (2012). Hydroisomerization of n-alkanes over Pt-modified micro/mesoporous materials obtained by mordenite recrystallization. *Microporous and Mesoporous Materials*, 164, 222-231. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.08.017>
- Kosanović, C., Bronić, J., Subotić, B., Smit, I., Stubičar, M., Tonejc, A., & Yamamoto, T. (1993). Mechanochemistry of zeolites: Part 1. Amorphization of zeolites A and X and synthetic mordenite by ball milling. *Zeolites*, 13(4), 261-268. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(93\)90004-M](https://doi.org/10.1016/0144-2449(93)90004-M)
- Li, L., Min, Y., Weiyu, D., Jin, S., Yunhai, Y., Shicai, L., & Rong, G. (2020). Reaction Kinetics of MoCo/Al₂O₃-Meso-ZSM-5 Catalyst for Ultra-Deep Hydrodesulfurization of Diesel Fuel. *Journal of Petroleum Science and Technology*, 10(2). <https://doi.org/10.22078/jpst.2020.4060.1647>.
- Lu, M., Fatah, N., & Khodakov, A. (2017). Optimization of solvent-free mechanochemical synthesis of Co/Al₂O₃ catalysts using low- and high- energy processes. *J Mater Sci*, 12031-12043.
- Mahiceth, Q., Manuel, P., Fredy, I., Pedro, R., Marlín, V., & Jaquín, B. (2016). Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno sobre catalizadores MoNi soportados sobreMCM-4. 37(3), 9.
- Meng, X., & Xiao, F.-S. (2013). Green Routes for Synthesis of Zeolites. *Chemical Reviews*, 1521-1543.
- Mijoin, J., Pérot, G., Bataille, F., Lemberon, J. L., Breysse, M., & Kasztelan, S. (2001). Mechanistic considerations on the involvement of dihydrointermediates in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene-type compounds over molybdenum sulfide catalysts. *Catalysis Letters*, 71(3/4), 139-145. <https://doi.org/10.1023/A:1009055205076>

- Milina, M., Mitchell, S., Michels, N.-L., Kenvin, J., & Perez, J. (2013). Interdependence between porosity, acidity, and catalytic performance in hierarchical ZSM-5 zeolites prepared by post-synthetic modification. *Journal of Catalysis*, 308, 398-407. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.08.020>
- Nada, M. H., Larsen, S. C., & Gillan, E. G. (2019a). Solvent-free synthesis of crystalline ZSM-5 zeolite: Investigation of mechanochemical pre-reaction impact on growth of thermally stable zeolite structures. *Solid State Sciences*, 94, 15-22. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.05.009>
- Nada, M. H., Larsen, S. C., & Gillan, E. G. (2019b). Mechanochemically-assisted solvent-free and template-free synthesis of zeolites ZSM-5 and mordenite. *Nanoscale Advances*, 1(10), 3918-3928. <https://doi.org/10.1039/C9NA00399A>
- Palčić, A., & Valtchev, V. (2020). Analysis and control of acid sites in zeolites. *Applied Catalysis A: General*, 606, 117795. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117795>
- Quintero, M., Pérez, M., Imbert, F., Rodríguez, P., Villarroel, M., Lugo, C., & Brito, J. (2015). Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno sobre catalizadores mono y bimetalicos (Mo; MoNi) soportados sobre mesoporoso MCM-4. *Avances en Química*, 13.
- Rivas, F. C., Rodriguez Iznada, I., & Petranovskii, V. (2014). Caracterización por SEM, EDS y micro-Raman de la influencia de la relación molar SiO₂/Al₂O₃ y temperatura de reducción sobre el sistema CuZSM5. . . ., 10.
- Rouquerol, J., Llewellyn, P., & Rouquerol, F. (2007). Is the bet equation applicable to microporous adsorbents? En *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 160, pp. 49-56). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(07\)80008-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80008-5)

- Silva, J., Ferracine, E., & Cardoso, D. (2018). Effects of Different Variables on the Formation of Mesopores in Y Zeolite by the Action of CTA+ Surfactant. *Applied Sciences*, 8(8), 1299. <https://doi.org/10.3390/app8081299>
- Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., & Siemieniewska, T. (2008). Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. En G. Ertl, H. Knzinger, F. Schth, & J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (p. hetcat0065). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. <https://doi.org/10.1002/9783527610044.hetcat0065>
- Solís, D., Agudo, A. L., Ramírez, J., & Klimova, T. (2006). Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes on bifunctional NiMo catalysts supported on zeolite–alumina composites. *Catalysis Today*, 116(4), 469-477. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.06.029>.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051-1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- Valderrama, Z.R. (2020). An analysis of the catalytic performance of supported Ni in hydrotreating
- Van Santen, R. A. (1994). Theory of Brønsted Acidity in Zeolites. En *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 85, pp. 273-294). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)60771-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)60771-5).
- Van Donk, S., Janssen, A., Bitter, J., & de Jong, K. (2003). Generation, Characterization, and Impact of Mesopores in Zeolite Catalysts. *Catalysis Reviews*, 297-319.

- Vázquez, I., López, A., Berhault, G., & Guevara, A. (2019). Effect of support on the acidity of NiMo/Al₂O₃-MgO and NiMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts and on the resulting competitive hydrodesulfurization/hydrodenitrogenation reactions. *Fuel*, 236, 55-64. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.053>.
- Wang, Z.-G., Pei, J.-N., Chen, S.-L., Zhou, Z., Yuan, G.-M., Wang, Z.-Q., Ren, G.-Q., & Jiang, H.-J. (2017). The surface properties of aluminated meso-macroporous silica and its catalytic performance as hydrodesulfurization catalyst support. *Petroleum Science*, 14(2), 424-433. <https://doi.org/10.1007/s12182-017-0150-9>
- Woolery, G. L., Kuehl, G. H., Timken, H. C., Chester, A. W., & Vartuli, J. C. (s. f.). On the nature of framework Brønsted and Lewis acid sites in ZSM-5. 9.
- Wu, W., & Weitz, E. (2014). Modification of acid sites in ZSM-5 by ion-exchange: An in-situ FTIR study. *Applied Surface Science*, 316, 405-415. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.194>
- Xu, C., De, S., Balu, A. M., Ojeda, M., & Luque, R. (2015). Mechanochemical synthesis of advanced nanomaterials for catalytic applications. *Chemical Communications*, 51(31), 6698-6713. <https://doi.org/10.1039/C4CC09876E>
- Yu, Q., Zhang, L., Guo, R., Sun, J., Fu, W., Tang, T., & Tang, T. (2017). Catalytic performance of CoMo catalysts supported on mesoporous ZSM-5 zeolite-alumina composites in the hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene. *Fuel Processing Technology*, 159, 76-87. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.01.023>.

Zambrano, Y. (2008). Síntesis y caracterización de una zeolita del tipo MFI con incorporación de Ni por el método de sol-gel para el uso en la reacción catalítica selectiva de NO_x. Mérida: Universidad de los Andes.

Zhang, L., Xie, S., Xin, W., Li, X., Liu, S., & Xu, L. (2011). Crystallization and morphology of mordenite zeolite influenced by various parameters in organic-free synthesis. *Materials Research Bulletin*, 46(6), 894-900. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.02.018>

Apéndices

Apéndice A. Síntesis de la zeolita ZSM-5 por ruta Sol-gel, usada como semilla

Para la síntesis de la zeolita semilla por ruta sol-gel, realizada en nuestro laboratorio, Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT), se usaron los siguientes reactivos: ortosilicato de tetraetilo (Sigma-Aldrich, $\geq 99,0$ % (GC)), semilla de zeolita ZSM-5 (CBV2314-Zeolyst International), como agente mineralizante se utilizó hidróxido de sodio (NaOH, >99 %, Merck) y nitrato de aluminio (Sigma-Aldrich, $\geq 99,0$ %). La mezcla de los precursores se llevó a cabo de tal forma que cumplieran las siguientes relaciones molares: $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.16$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=40.0$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=60$, semilla comercial ZSM-5 (CBV2314): 10% de la masa de SiO_2 utilizada. A las siguientes condiciones, tiempo hidrotermal: 24 h a una de temperatura de 180°C .

En una síntesis clásica, el precursor de aluminio y el hidróxido de sodio se disolvieron en agua tipo I y se mezclaron con una solución acuosa que contenía el precursor de silicio y la semilla de zeolita. La mezcla se agitó durante 24 h. Posteriormente, la mezcla se depositó en partes iguales en dos reactores de acero inoxidable con recubrimiento de teflón y se sometió a un tratamiento hidrotérmico de 48 h. Después del tratamiento anterior, los sólidos producidos se recuperaron por filtración y luego se lavaron con agua tipo I por centrifugación.

Apéndice B. Cálculos para la síntesis de la ZSM-5 por ruta mecanoquímica.

Para la síntesis de la zeolita ZSM-5 por ruta mecanoquímica se llevaron a cabo los cálculos presentados a continuación. Primero, se establecieron las relaciones teniendo en cuenta los pesos y la composición de los diferentes precursores, dónde:

$$\frac{\text{Si}}{\text{Al}} = \frac{n_{\text{SiO}_2} + n_{\text{Na}_2\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}}{2n_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}}}$$

$$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} = \frac{n_{\text{Na}_2\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{SiO}_2} + n_{\text{Na}_2\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}}$$

$$\frac{H_2O}{SiO_2} = \frac{9n_{Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O} + 18n_{Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O}}{n_{SiO_2} + n_{Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O}}$$

$$\frac{semilla}{SiO_2} = \frac{m_{semilla}}{60(n_{SiO_2} + n_{Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O})}$$

Donde:

$$n_x = \text{moles del compuesto } x \text{ (mol)}$$

$$m_{semilla} = \text{masa zeolita sol - gel (g)}$$

Para la determinación de las moles de los diferentes precursores se procedió a usar métodos iterativos con ayuda de Microsoft Excel, la masa de los mismos compuestos se halló por medio de la multiplicación de las moles por su respectivo peso molecular, los resultados obtenidos se muestran en la tabla B1.

Tabla B1.

Cantidades de los precursores utilizados durante la síntesis de la zeolita ZSM-5 por ruta mecanoquímica

Reactivos	Relaciones molares	Moles [mol]	Masa experimental [g]
SiO ₂	Si/Al=20.06	0.0805	4.8350
Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O	Na ₂ O/SiO ₂ =0.16	0.0153	4.3567
Al ₂ (SiO ₂) ₃ ·18H ₂ O	H ₂ O/SiO ₂ =1.89	0.0024	1.5930
Semilla	Semilla/SiO ₂ =0.1 (másica)	-	0.5756

En la figura B1 se muestra el proceso general de la síntesis de ZSM-5 por ruta mecanoquímica, compuesto de 3 etapas: 1. Molienda: mezcla reactiva de los precursores, 2. Tratamiento hidrotérmico: formación de los cristales de la zeolita y 3. Lavado y secado: se retiran precursores que no reaccionaron durante la molienda y se seca el material obtenido.

Figura B1

Esquema general de la síntesis de la zeolita ZSM-5 por la ruta mecanoquímica.



Apéndice C. Impregnación mecanoquímica de Ni-Mo

Para la impregnación mecanoquímica de Ni-Mo sobre zeolita ZSM-5, las masas se calcularon teniendo en cuenta los porcentajes en masa de un catalizador comercial, las cuales son 3.22% de NiO y 17.5% de MoO₃. Las cantidades de sales precursoras de Ni ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Merck 99%) y Mo ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, Merck 98%) se hallaron por medios iterativos con la ayuda de Microsoft Excel, dónde las relaciones a usar se presentan a continuación.

$$\%NiO = \frac{m_{NiO}}{m_{zeolita} + m_{MoO_3} + m_{NiO}} \quad (\text{Ec.C1})$$

$$\%MoO_3 = \frac{m_{MoO_3}}{m_{zeolita} + m_{MoO_3} + m_{NiO}} \quad (\text{Ec.C2})$$

Para la conversión de los óxidos metálicos, se tuvieron en cuenta las siguientes relaciones:

$$m_{(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O} = \frac{n_{MoO_3}}{7 \cdot 0,99} * 1235,65 \quad (\text{Ec.C3})$$

$$m_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} = \frac{n_{NiO}}{0,98} * 290,7 \quad (\text{Ec.C4})$$

Para la impregnación de los metales Ni-Mo se realizaron pruebas preliminares en el molino planetario de bolas, se probaron diferentes velocidades a un tiempo determinado de tal

forma que la zeolita no se amorfizara. La amorfización es la ruptura en los enlaces estructurales Si-O-Si y Si-O-Al y el daño de la estructura cristalina (Kosanović et al., 1993), debido a que durante la molienda se reduce el tamaño de los cristales ocasionando un cambio morfológico del material, lo que lleva a una pérdida de la cristalinidad y a la formación de aglomerados de material amorfo (Kosanović et al., 1995). En la figura C1 se muestran los espectros ATR a tres velocidades 300, 200 y 150 rpm, en cada una se determina si hay disminución de las bandas características ubicadas en 1225 (1) y 550 (2) cm^{-1} . A 300 rpm se ocasiona una disminución drástica de la banda 1 y una pérdida de la intensidad en la banda 2. A 200 rpm no se ocasiona la eliminación de la banda 1, pero si se genera una disminución en su intensidad. A 150 rpm no se evidenció un cambio aparente en ninguna de las dos bandas, por ende no hubo destrucción en la estructura del material zeolítico, validando así la conclusión que es posible someter la zeolita a un nuevo proceso de molienda sin que se vea afectada su estructura cristalina. Las 3 moliendas se realizaron durante 30 min. Por último se muestra el espectro de la ZSM-5_micro antes de molienda con fines comparativos. Se confirma que es reproducible para la zeolitas ZSM-5 sol-gel (semilla) como se muestra en la figura C2.

Figura C1

Espectros ATR de la zeolita ZSM-5 sometida a diferentes velocidades de molienda.

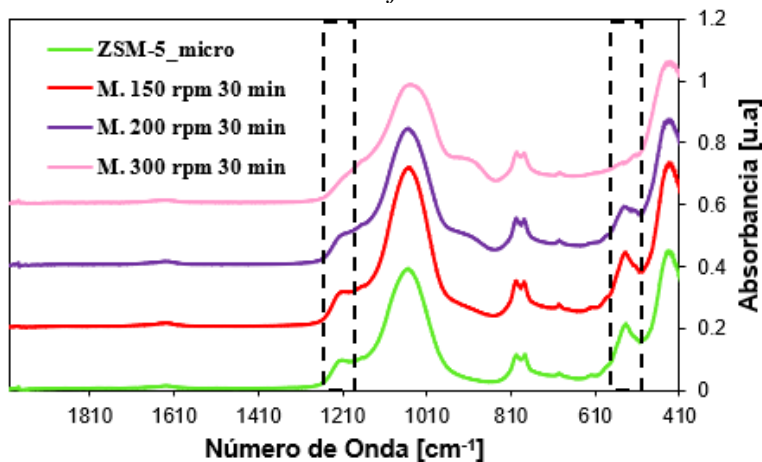
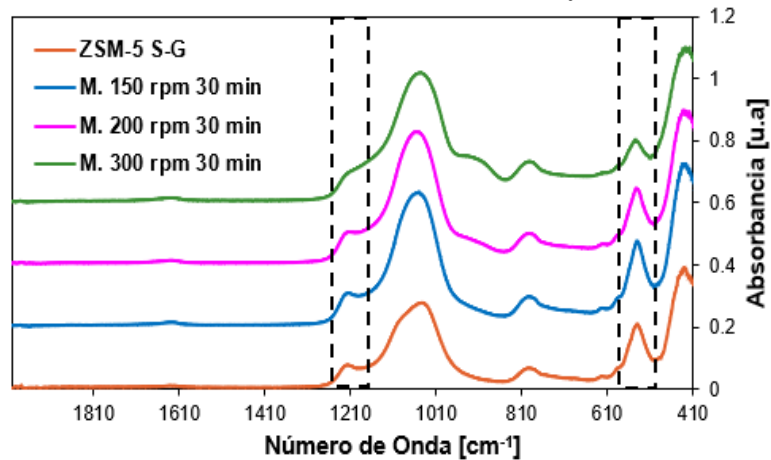
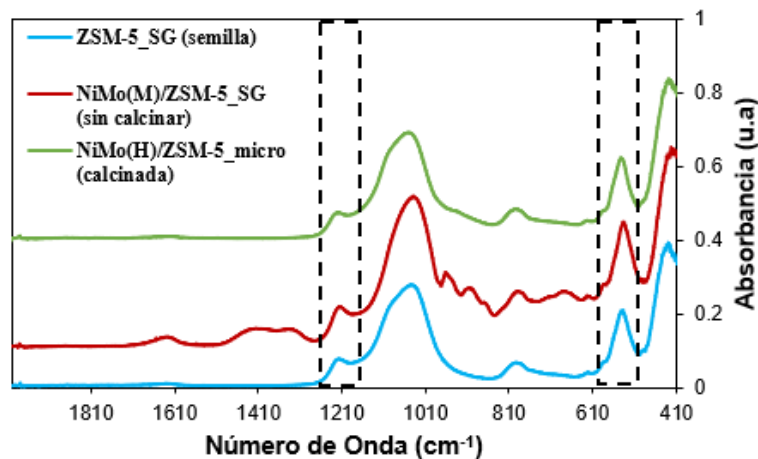


Figura C2

Espectros ATR de la zeolita ZSM-5_SG (semilla) sometida a diferentes velocidades de molienda.

**Figura C3**

Espectros ATR de la zeolita ZSM-5_SG (semilla) soporte y el catalizador NiMo(M)/ZSM-5_SG a 150 rpm y 30 min.



Apéndice D. Impregnación húmeda de Ni-Mo

Para el cálculo de las masas de sales precursoras en la impregnación por medio húmedo clásico, se llevó a cabo de la misma manera que la impregnación por metodología mecanoquímica, con la diferencia que el volumen de agua para preparar la solución se calculó con la ecuación mostrada a continuación.

$$V_{\text{solvente}} = 8 * V_p * m_{\text{zeolita}} \quad (\text{Ec.D1})$$

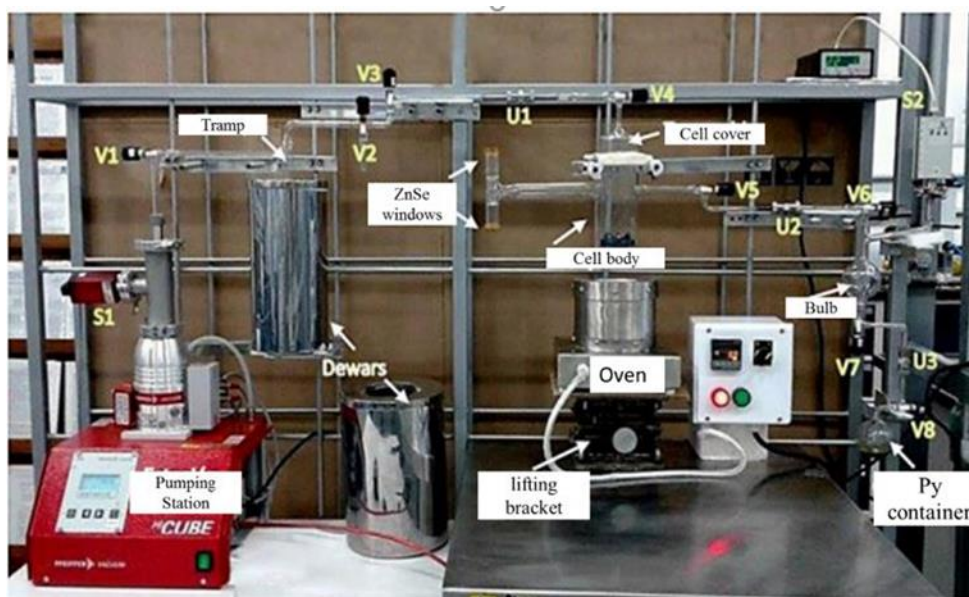
Donde:

V_p = volumen de poro de la zeolita a impregnar

$m_{zeolita}$ = masa total de la zeolita a impregnar

Apéndice E. Montaje de adsorción de piridina para el análisis acidez de los materiales sintetizados.

Las pruebas de adsorción de piridina se llevaron a cabo mediante análisis FT-IR en un infrarrojo, disponiéndose de un sistema de vacío como se muestra en la figura E1, este está compuesto por una celda con ventanas de ZnSe y una estación de bombeo Pfeiffer Hicube Eco Turbo.



V: Valves U: Ultra-Tor unions S: Vacuum pressure sensors

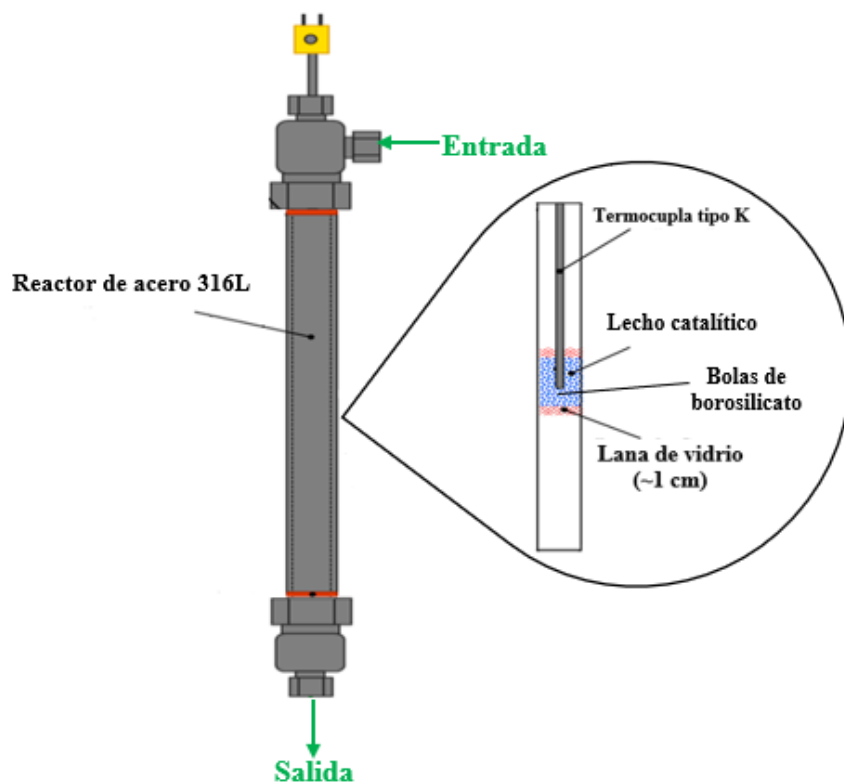
Apéndice F. Reactor Microactivity Effi

En la figura F1 se muestra la imagen del reactor Microactivity Effi, en el cual se llevaron a cabo las reacciones catalíticas de todos los materiales sintetizados.



Figura F2

Dibujo del reactor tubular usado en la reacciones catalíticas.



Apéndice G. Resultados SEM-EDS por micrografías de el soporte microporoso y catalizadores microporosos

En la figura G1 se muestran las composiciones químicas del soporte microporoso (ZSM-5_micro), según la relación de Si y Al en cada toma, el promedio de estos resultados nos arroja que el soporte tiene una relación Si/Al de 11.19.

Figura G1

Composición química de la ZSM-5_micro.

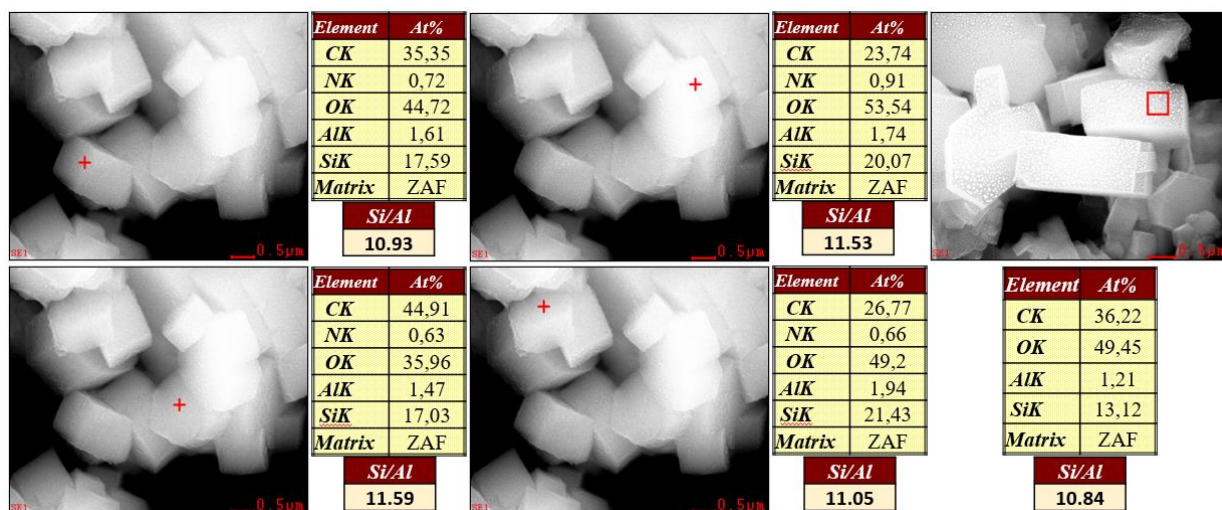


Figura G2

Composición química del catalizador NiMo(M)/ZSM-5_micro, promediando el resultado de la relación Si y Al esta es de 12.2.

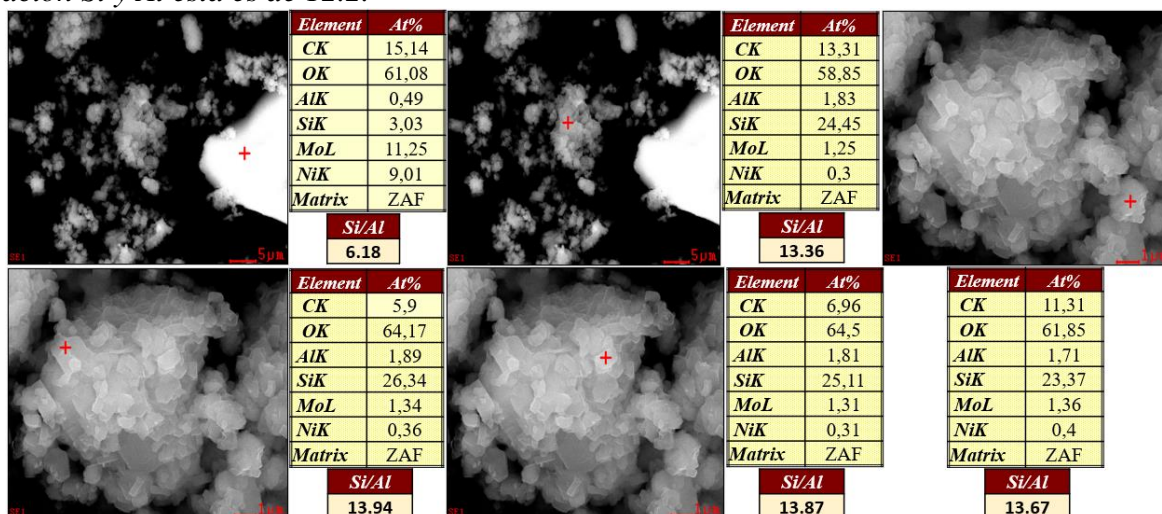
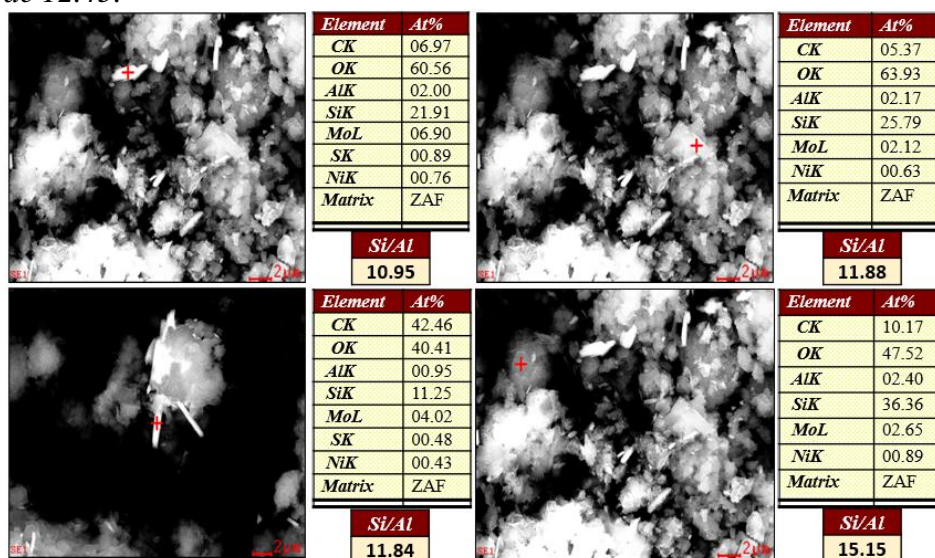


Figura G3

Composición química de NiMo(H)/ZSM-5_micro, promediado las relaciones de Si/Al, su relación es de 12.45.

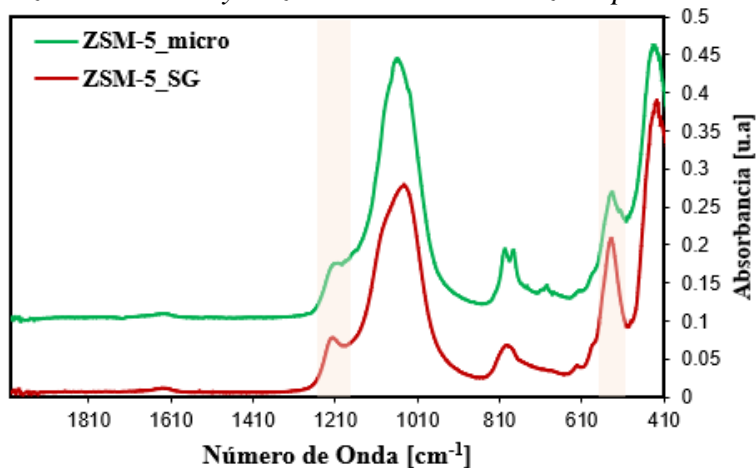
**Apéndice H. Estructura química de la zeolita sintetizada**

La estructura química de la zeolita (ZSM-5_micro) sintetizada por ruta mecanoquímica fue analizada por espectroscopia infrarroja usando un espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) Nicolet iS50 (ThermoScientific), equipado con un detector de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR).

La figura H1 presenta los espectros ATR de las zeolitas microporosas sintetizada por ruta mecanoquímica y sol-gel, ZSM-5_micro (M) y ZSM-5_micro (SG) respectivamente. El espectro de la zeolita ZSM-5_micro sintetizada por la ruta sol-gel, usada como semilla se incluyó con fines comparativos. El espectro para la zeolita ZSM-5_micro (M) presenta las bandas características de la zeolita ZSM-5, a 550 cm^{-1} y 1225 cm^{-1} , que son atribuidas a la estructura de anillos de 5 miembros de la unidad estructural pentasil y a la vibración de los tetraedros del SiO_4 y AlO_4 respectivamente (Zoubida y Hichem, 2018) (García, 2020). Lo anterior, evidencia la formación de la zeolita ZSM-5 por ruta mecanoquímica.

Figura H1

Espectros ATR de la zeolita semilla y la zeolita ZSM-5 sintetizada por ruta mecanoquímica.



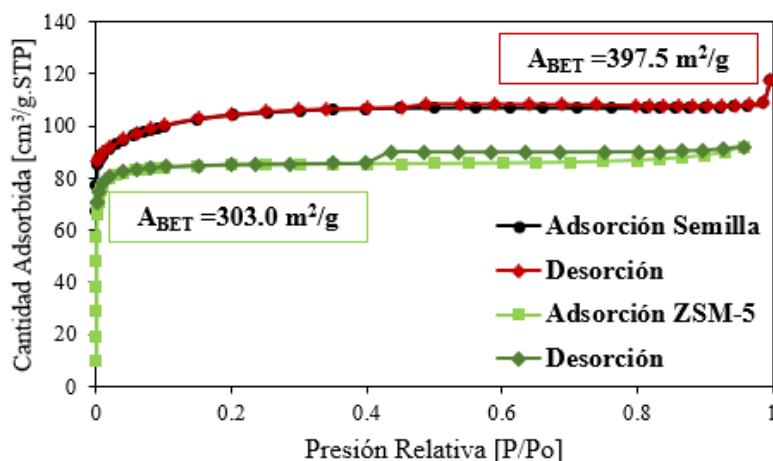
En los espectros de infrarrojo, además de las bandas características, también se aprecian otras bandas estructurales típicas de materiales aluminosilíceos. Alrededor de 450 cm⁻¹ se encuentra la señal asociada a vibraciones de deformación angular de los enlaces T – O – T, y a unos 800 cm⁻¹ y 1100 cm⁻¹, las debidas a las vibraciones internas de tensión simétrica y asimétrica, respectivamente, de los enlaces T – O – T.

Apéndice I. Isotherma adsorción/desorción de Ar de la ZSM-5_micro semilla y ZSM-5_micro sintetizada.

En la figura I1 se muestra la isoterma de la zeolita sintetizada por ruta sol-gel usada como semilla, directora de la estructura en la síntesis por ruta mecanoquímica de la ZSM-5 microporosa estudiada en este trabajo.

Figura J1

Isothermas de adsorción/desorción de Ar de la zeolita ZSM-5 sintetizada comparada con la semilla.



Apéndice J. Composición química SEM/EDS del soporte y catalizadores mesoporosos

En la figura J1 se muestran las composiciones químicas del soporte mesoporoso (ZSM-5_meso), según la relación de Si y Al en cada toma, el promedio de estos resultados nos arroja que el soporte tiene una relación Si/Al de 11.91, en la figura J2 se presenta las composiciones de los dos catalizadores y su relación de Si/Al es 10.13 y 10.47 respectivamente.

Figura J1

Composición química analizada por SEM/EDS de ZSM-5_meso.

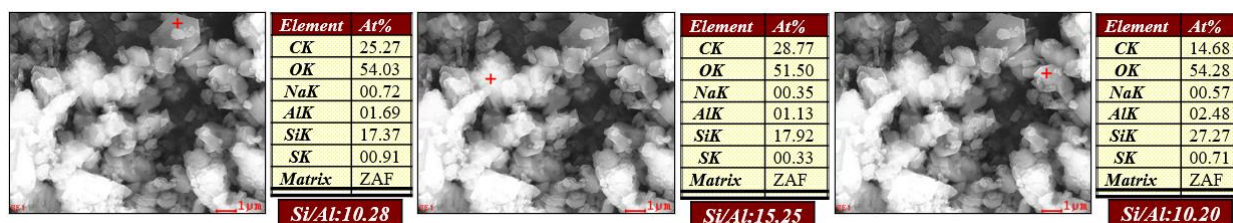


Figura J2

Composición química del catalizador NiMo(M)/ZSM-5_meso hallados por SEM-EDS.

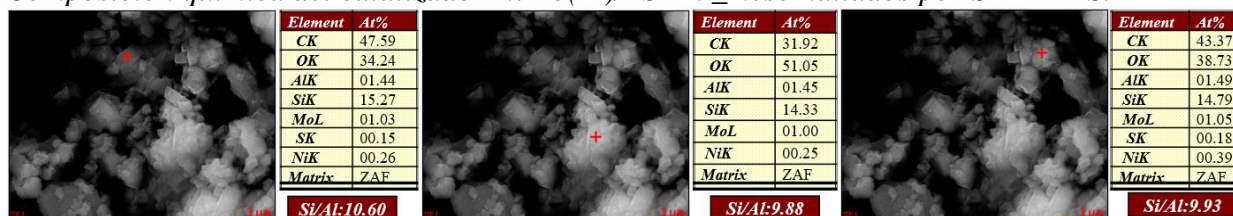


Figura J3

Composición química del catalizador NiMo(W)/ZSM-5_meso hallados por SEM-EDS