



Síntesis de catalizadores a base de Níquel para la hidrogenación de Dibenciltolueno y Benciltolueno

Laura María Botero Villegas

Universidad del Valle
Facultad de Ciencias Naturales y Exactas
Departamento de Física

2 de Octubre del 2025

Síntesis de catalizadores a base de Níquel para la hidrogenación de Dibenciltolueno y Benciltolueno

Laura María Botero Villegas

201924118-3146

Trabajo de investigación presentado como requisito para optar por el título de:

Grado en Física

Dirigido por:

Dra. Lorena Marín Mercado

Dr. Luis Alfredo Rodríguez

Universidad del Valle

Facultad de Ciencias Naturales y Exactas

Departamento de Física

2 de Octubre del 2025

A mi madre, cuya fe inquebrantable en mí, fue el motor que impulsó cada paso de este camino. Su apoyo constante y sus palabras de aliento fueron la luz que me guió en los momentos de duda. Gracias por ser mi pilar, mi inspiración y mi fortaleza. Este logro es también tuyo.

Agradecimientos

Para iniciar, quiero agradecer a mi madre Yolanda quien siempre me impulsó a seguir mis sueños, tuvo fe en mí y me alentó a ser ambiciosa; gracias a ella encontré la vocación que amo y que me motiva cada día a hacer lo que me apasiona. A mi padre Jorge Enrique por su apoyo en los momentos necesarios y por el amor incondicional que ambos me han brindado, ayudándome a llegar hasta este momento de mi vida.

A mi familia en general que siempre creyó en mí y me dio la fortaleza para seguir adelante.

A mi pareja Rafael por su apoyo incondicional, por alentarme y sostenerme en los momentos duros, por celebrar conmigo mis alegrías y logros. Gracias por ser mi cómplice, mi amigo y mi compañero.

A todos mis amigos, sin ellos no estaría aquí, son mi otra familia y un soporte constante en mi vida; gracias por darme aliento, ayudarme y regalarme algunos de los momentos más felices de mi etapa universitaria y de mi vida.

Agradezco a la Profesora Malka Irina Mora por su apoyo y guía invaluable en los momentos más complejos, por todos los conocimientos que me compartió en este camino; a todos los profesores que han contribuido a mi crecimiento y aprendizaje a lo largo de esta carrera, y a los Directores de este trabajo de grado Luis y Lorena por darme la oportunidad de realizar esta investigación.

Por último agradecer al grupo de Películas Delgadas de la Universidad del Valle, al Grupo de GSIOMICA de la universidad del Valle, al Centro de Excelencia en Nuevos Materiales CENM, al Laboratorio de Análisis Industriales LAI de la Universidad del Valle, al Laboratorio de Microscopías Avanzadas de la Universidad de Zaragoza por los servicios prestados.

Índice

Resumen.....	7
1. Introducción.....	9
2. Marco teórico.....	13
2.1 LOHC reversibles y basados en compuestos homocíclicos.....	14
2.2 Catalizadores.....	21
2.3 Impregnación húmeda como método de síntesis de catalizadores soportados.....	25
2.3.1 Tipos de impregnación.....	26
2.3.2 Etapas del proceso.....	26
2.3.3 Factores que influyen en la impregnación.....	27
2.3.4 Aplicación en catalizadores Ni/zeolita.....	27
3. Detalles experimentales.....	28
3.1 Reactor de Hidrogenación.....	30
3.2 Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas GC-MS.....	31
3.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	32
3.4 Análisis por Termogravimetría (TGA).....	34
3.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y por Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS).....	35
3.6 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.....	38
4. Resultados y Análisis.....	40
4.1 Síntesis de catalizadores por impregnación.....	40
4.2 Análisis del desempeño de catalizador de zeolita y níquel mediante reactor Parr y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.....	45
4.2.1 Efecto de la concentración de níquel en la velocidad y la capacidad de reacción.....	46
4.2.2 Comparación con catalizadores comerciales.....	47
4.3 Caracterización por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas GC-MS.....	48
4.3.1 Análisis del BT/DBT con Zeolita sin Níquel.....	48

4.3.2 Análisis del BT/DBT con Zeolita y 5% Níquel.....	51
4.3.3 Análisis del BT/DBT con Zeolita y 10% Níquel.....	55
4.3.4 Análisis del BT/DBT con Zeolita y 15% Níquel.....	59
4.4 Caracterización Morfológica por TEM.....	65
4.5 Caracterización y análisis por Termogravimetría (TGA).....	73
4.6 Caracterización mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS).....	76
4.7 Caracterización mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	82
4.7.1 Espectros generales (wide spectra / general survey).....	82
4.7.2 Regiones de alta resolución.....	85
5. Conclusiones.....	93
6. Perspectivas futuras.....	95

Resumen

La creciente demanda energética y la crisis ambiental asociada a los combustibles fósiles han impulsado el desarrollo de tecnologías sostenibles, entre las cuales el hidrógeno destaca como vector energético por su alta densidad y cero emisiones contaminantes. Sin embargo, su producción, almacenamiento y transporte aún presentan desafíos. Este trabajo se centra en el almacenamiento químico mediante Líquidos Orgánicos Portadores de Hidrógeno (LOHC), que ofrecen seguridad, reversibilidad y compatibilidad con la infraestructura existente y en particular en el papel de los catalizadores en la hidrogenación de BT y DBT.

Se desarrollaron tres catalizadores de níquel soportados en zeolita mediante impregnación química con cargas metálicas de 5, 10 y 15 % (ZEO5Ni, ZEO10Ni y ZEO15Ni), evaluando su influencia sobre la actividad y estabilidad catalítica. Las reacciones se realizaron en un reactor Parr bajo condiciones controladas y los productos se analizaron mediante GC-MS para identificar y cuantificar las moléculas hidrogenadas. La caracterización estructural y superficial incluyó XPS, SEM y TEM, permitiendo correlacionar los estados de oxidación del níquel y la dispersión y morfología de las partículas con el desempeño catalítico.

Los resultados mostraron que la carga de níquel afecta directamente la accesibilidad de los sitios activos y la eficiencia de hidrogenación. ZEO10Ni presentó el mejor desempeño, equilibrando dispersión metálica y actividad, mientras que ZEO5Ni mostró baja actividad y ZEO15Ni evidenció aglomeración y bloqueo parcial de poros. Estos hallazgos confirman la viabilidad de catalizadores Ni/zeolita con bajas cargas metálicas como alternativa competitiva en tecnologías LOHC y contribuyen al desarrollo de soluciones sostenibles para el almacenamiento de hidrógeno.

Palabras clave: Hidrógeno, LOHC, benciltolueno, dibenciltolueno, níquel, zeolita, ZEO5Ni, ZEO10Ni, ZEO15Ni, hidrogenación, catálisis heterogénea.

Abstract

The growing energy demand and the environmental crisis associated with fossil fuels have driven the development of sustainable technologies, among which hydrogen stands out as an energy carrier due to its high density and zero pollutant emissions. However, its production, storage and transport still present challenges. This work focuses on chemical storage using Organic Hydrogen Carrier Liquids (LOHC) which offer safety, reversibility and compatibility with existing infrastructure, and in particular on the role of catalysts in the hydrogenation of BT and DBT.

Three nickel catalysts supported on zeolite were developed by chemical impregnation with metal loadings of 5, 10 and 15% (ZEO5Ni, ZEO10Ni and ZEO15Ni), evaluating their influence on catalytic activity and stability. The reactions were carried out in a Parr reactor under controlled conditions, and the products were analysed by GC-MS to identify and quantify the hydrogenated molecules. Structural and surface characterisation included XPS, SEM and TEM, allowing the correlation of nickel oxidation states and particle dispersion and morphology with catalytic performance.

The results showed that nickel loading directly affects the accessibility of active sites and hydrogenation efficiency. ZEO10Ni performed best, balancing metal dispersion and activity, while ZEO5Ni showed low activity and ZEO15Ni showed agglomeration and partial pore blockage. These findings confirm the viability of Ni/zeolite catalysts with low metal loadings as a competitive alternative in LOHC technologies and contribute to the development of sustainable solutions for hydrogen storage.

Keywords: Hydrogen, LOHC, benzyltoluene, dibenzyltoluene, nickel, zeolite, ZEO5Ni, ZEO10Ni, ZEO15Ni, hydrogenation, heterogeneous catalysis.

1. Introducción

La creciente demanda energética mundial impulsada por el desarrollo industrial y el aumento poblacional, ha generado una presión sin precedentes sobre los recursos fósiles tradicionales.

La alta dependencia de combustibles como el petróleo, el gas natural y el carbón han contribuido a una crisis energética y ambiental caracterizada por el agotamiento progresivo de reservas, volatilidad en los precios y un incremento sostenido de las emisiones de gases de efecto invernadero (Ni et al., 2024). En este escenario, resulta urgente desarrollar alternativas que garanticen un suministro energético seguro, sostenible y económicamente viable.

Un vector energético que cobró gran relevancia en los últimos años es el hidrógeno. En cuanto a su producción, se han intensificado los estudios en torno a métodos renovables como la electrólisis del agua, la fotólisis solar, la fermentación de biomasa, la reforma de bioetanol y el craqueo químico de biomasa (Cho et al., 2021). Entre ellos, la electrólisis alimentada con fuentes de energía renovable y el procesamiento de materias primas de origen biomasico han mostrado un gran potencial como vías clave para incrementar la disponibilidad de hidrógeno.

Sin embargo, la viabilidad de estas tecnologías depende en gran medida de la integración con fuentes renovables de energía —solar, eólica, geotérmica y biomasa—, las cuales han experimentado un progreso significativo en las últimas décadas, pero aún presentan limitaciones asociadas a la intermitencia, la dependencia geográfica y la necesidad de sistemas de respaldo confiables (D'Ambra & Gébel, 2023). Estas restricciones ponen de manifiesto la necesidad de contar con un vector energético complementario que permita almacenar y transportar la energía proveniente de fuentes renovables para luego liberarla bajo demanda. En este contexto, el hidrógeno se perfila como un componente estratégico y un pilar fundamental en la transición hacia un sistema energético más sostenible.

Como se ha expuesto en los estudios anteriores, una de las rutas más prometedoras para superar las limitaciones en el manejo del hidrógeno es el uso de Líquidos Orgánicos Portadores de Hidrógeno (LOHC). Esta tecnología permite almacenar hidrógeno de forma segura y eficiente en compuestos líquidos estables, que pueden ser transportados y liberados bajo demanda mediante procesos de hidrogenación y deshidrogenación catalítica. Gracias a estas propiedades, los LOHC no solo facilitan la recolección y utilización de energía renovable en diferentes escalas —desde aplicaciones distribuidas hasta proyectos de gran

capacidad, sino que también ofrecen un medio viable para el almacenamiento a largo plazo y la integración en redes energéticas complejas (Preuster et al., 2017; Teichmann et al., 2011; Yao et al., 2023). Esta versatilidad los posiciona como un elemento clave para viabilizar un sistema energético sostenible, resiliente y conectado, en el que el hidrógeno actúa como vector central.

El hidrógeno posee una densidad energética gravimétrica sobresaliente (33 kWh/kg), no genera emisiones contaminantes y su único subproducto en la combustión es agua, que lo convierte en un combustible limpio y sostenible (Do et al., 2016). Sin embargo, su integración enfrenta retos significativos a lo largo de la denominada cadena del hidrógeno, que comprende su producción, almacenamiento, distribución y uso final. En cuanto a la producción, el hidrógeno puede obtenerse de fuentes fósiles (hidrógeno gris y café), mediante procesos con captura de carbono (hidrógeno azul) o a partir de energías renovables (hidrógeno verde). El almacenamiento por su parte constituye el desafío más crítico debido a la baja densidad volumétrica del hidrógeno (0.0899 kg/m^3 a 25°C y 1 atm), lo que hace necesario recurrir a tecnologías costosas como la compresión a altas presiones o la licuefacción criogénica (Jorschick et al., 2021). La distribución y el transporte demandan infraestructura especializada con tanques y tuberías de alta resistencia mecánica; mientras que el uso final en pilas de combustible y procesos industriales, aún requiere optimización tecnológica y reducción de costos.

Dado que el almacenamiento constituye el aspecto tecnológico más relevante, este trabajo se centró específicamente en estudiar soluciones dentro de este eslabón de la cadena. Entre las alternativas propuestas se encuentran los métodos físicos (gas comprimido, hidrógeno líquido, almacenamiento subterráneo) y los métodos químicos, entre los que destacan los líquidos orgánicos portadores de hidrógeno (LOHC) por sus ventajas en seguridad, eficiencia y compatibilidad con la infraestructura energética existente (D'Ambra & Gébel, 2023).

Los sistemas LOHC se basan en el principio reversible de hidrogenación y deshidrogenación catalítica de compuestos aromáticos. Como se observa en la Figura 1, durante la hidrogenación (exotérmica), el hidrógeno se almacena químicamente en enlaces covalentes del portador, mientras que en la deshidrogenación (endotérmica) se libera de forma controlada para su uso energético (Jorschick et al., 2021). Este proceso permite manipular hidrógeno en forma líquida bajo condiciones de operación seguras, sin pérdidas energéticas significativas durante el almacenamiento o transporte.

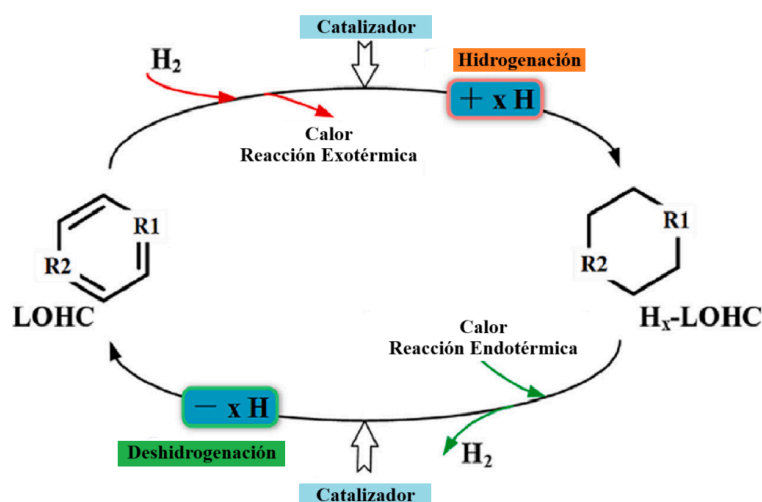


Figura 1: Proceso de hidrogenación-deshidrogenación de la tecnología LOHC (Chu et al., 2023).

Entre los portadores más atractivos se encuentran los homocíclicos benciltolueno (BT) y dibenciltolueno (DBT), gracias a su alta estabilidad térmica, baja toxicidad, carácter biodegradable y densidad gravimétrica favorable. Sus propiedades termofísicas (baja viscosidad y presión de vapor moderada) facilitan la hidrogenación y la deshidrogenación, optimizando la eficiencia del ciclo energético (D'Ambra & Gébel, 2023).

La tecnología de portadores orgánicos líquidos de hidrógeno supera varias limitaciones de los métodos convencionales de almacenamiento de hidrógeno, permitiendo almacenamiento a largo plazo y a gran escala en condiciones ambientales (Cabrera et al., 2024). Esta tecnología tiene una excelente compatibilidad con la infraestructura existente de producción de petróleo y gas, lo que favorece su desarrollo futuro. Además, el uso de biomasa, rica en compuestos aromáticos como fuente para producir líquidos de almacenamiento de hidrógeno, se considera prometedor, especialmente frente a la limitada disponibilidad de recursos tradicionales como petróleo y carbón.

Sin embargo, existen desafíos clave para el desarrollo de sistemas LOHC: (1) la reducción de las temperaturas y el consumo energético durante la deshidrogenación; (2) la necesidad de desarrollar catalizadores estables, eficientes y económicos para los procesos de hidrogenación y deshidrogenación; (3) los altos costos iniciales de los materiales LOHC y (4) la necesidad de equilibrar aspectos técnicos, económicos y ambientales para optimizar el sistema.

Pero aun así, considerando todo esto, el emplear los LOHC principalmente BT y DBT es un paso prometedor para el desarrollo de tecnologías limpias para el desarrollo energético del hidrógeno.

El desempeño de los LOHC depende fuertemente de los catalizadores empleados. Los metales nobles (Pt, Pd, Ru) han mostrado alta actividad, pero su elevado costo limita su uso industrial (Ali et al., 2020). En respuesta, se ha explorado el uso de metales no nobles, destacando el níquel por su abundancia, bajo costo y elevada actividad catalítica en reacciones de hidrogenación. El níquel presenta gran superficie activa, puede dispersarse eficientemente en soportes porosos y se beneficia de la utilización de matrices cerámicas (CMC) como zeolitas, que aportan estabilidad térmica, alta superficie específica, capacidad de intercambio iónico y resistencia a ambientes extremos (Marocco et al., 2012; Ibrahim et al., 2020; López Velásquez, 2004). Estas características permiten mejorar la dispersión de especies activas y evitar procesos de sinterización o desactivación del catalizador.

Se han reportado resultados favorables en la hidrogenación de BT utilizando catalizadores de Raney-níquel y soportes cerámicos, operando en condiciones moderadas de presión y temperatura (Ali et al., 2020). Además, el desarrollo de sistemas bimetálicos como Ni-Cu ha demostrado mejorar la selectividad y disminuir reacciones no deseadas de hidrogenólisis (Shi et al., 2019; Sergeev et al., 2012).

En este trabajo de grado se desarrollaron catalizadores de níquel soportados en zeolita mediante impregnación química, con bajas concentraciones metálicas, con el propósito de estudiar alternativas de operación para la hidrogenación de BT y DBT. Para ello, se llevaron a cabo procesos de síntesis, caracterización y validación experimental en un reactor Parr, evaluando la relación entre la carga de níquel, las propiedades estructurales del soporte y la eficiencia de hidrogenación. Este enfoque permitió aportar conocimiento sobre el potencial de catalizadores basados en níquel como alternativa viable en tecnologías LOHC, contribuyendo a resolver uno de los principales desafíos de la cadena del hidrógeno: el almacenamiento.

2. Marco teórico

Los LOHC son candidatos muy prometedores para almacenar y transportar hidrógeno, dado que como se conoce, el hidrógeno es el elemento más abundante en el universo, y a su vez una excelente fuente de energía si se logra adaptar para cumplir marcos de seguridad, algunas características importantes que debe tener un sistema LOHC son los siguientes:

- Algunas de las características físicas de los sistemas LOHC que son muy relevantes, es el punto de fusión; dado que los LOHC deben estar en estado líquido para permitir un almacenamiento y transporte mucho más sencillo en la infraestructura existente de transporte de gasolina y petróleo. Además, el punto de ebullición debe ser alto para poder separar adecuadamente el hidrógeno del LOHC en los procesos de deshidrogenación. La estabilidad térmica es un punto clave en los procesos de hidrogenación y deshidrogenación a altas temperaturas, ya que debe garantizarse la estabilidad del LOHC para que el catalizador y la actividad catalítica que realice en el sistema permanezca intacta y sea sostenible para los ciclos catalíticos. Por último, la viscosidad debe ser baja para que sea más útil y simple el bombear los LOHC en tanques, tuberías y contenedores.
- Deben ser reversibles, dado que la gran mayoría de los sistemas LOHC son reciclables y reutilizables en la presencia de un catalizador para procesos endotérmicos, en el caso de deshidrogenación y en procesos exotérmicos como el de hidrogenación. No obstante, también existen LOHC que no son reciclables como el amonio y el ácido fórmico, dado que liberan dióxido de carbono y nitrógeno en el proceso de deshidrogenación.
- Poseer una gran capacidad de almacenamiento de hidrógeno, dado que no todos los LOHC tienen la misma capacidad de captar y almacenar las mismas cantidades de hidrógeno. Según la Oficina de Tecnologías del Hidrógeno y de Combustible (HFTO) del Departamento de Energía de EE.UU. sugiere que en la investigación y desarrollo del almacenamiento de sistemas de hidrógeno se cumpla: que la densidad gravimétrica de almacenamiento de hidrógeno sea de 6.0 wt% , la densidad volumétrica de almacenamiento del hidrógeno sea de 0.030 kg de hidrógeno y que el costo del hidrógeno almacenado sea de 333 kg.
- Deben ser amigables con el medio ambiente dado que se quieren reducir los daños ambientales. Los sistemas LOHC que se empleen deben tener únicamente

subproductos benignos como agua, esto durante el proceso de hidrogenación y deshidrogenación.

2.1 LOHC reversibles y basados en compuestos homocíclicos

Puntualmente es de nuestro interés centrarnos en los compuestos homocíclicos, ya que son estos los que se estarán utilizando. Aunque inicialmente los estudios de los LOHC se centraron en hidrocarburos policíclicos dadas las grandes ventajas que presentaban como alto contenido gravimétrico de hidrógeno entre 5 a 8% en peso y la alta capacidad volumétrica de almacenamiento de hidrógeno la cual era mayor a 60 g H₂/L; además de esto la reversibilidad del proceso de hidrogenación y deshidrogenación era muy apetecida (Tuuzani et al., 1984), (Cacciola et al., 1984), (Taube et al., 1983) (Taube et al., 1985). Los hidrocarburos policíclicos operan como sistemas de almacenamiento energético que aprovechan propiedades termodinámicas y dinámicas de superficies para capturar y liberar hidrógeno. La estabilidad térmica se correlaciona con barreras energéticas altas para la descomposición, mientras que la reversibilidad entre fases ricas y pobres en hidrógeno asegura un ciclo eficiente. Además, la influencia de la temperatura y la presión sobre las tasas de reacción destaca la importancia de optimizar condiciones operativas para maximizar la conversión y minimizar pérdidas por reacciones secundarias.

El equipo de Holger Jorschick y Peter Wasserscheid analizaron características térmicas y de estabilidad de compuestos como DBT y BT, encontrando que poseen puntos de fusión bajos, alta estabilidad térmica y baja toxicidad, atributos clave para su uso en sistemas energéticos eficientes (Cho et al., 2021); esto se concluyó tras realizar las comparaciones con el LOHC N-etilcarbazol(NEC), el cual es sólido a temperatura ambiente y presentó limitaciones en su desempeño (Jorschick et al., 2021).

Así mismo, Brückner y Wassercheid exploraron la hidrogenación del H0-DBT usando mezclas gaseosas de H₂/CO₂, que al usar catalizadores metálicos tales como el rodio o rutenio, permiten que el proceso de hidrogenación sea optimizado a temperaturas menores de 180 °C; mientras que si se usan metales como el paladio o el platino, las temperaturas de hidrogenación son superiores, pero se obtienen desempeños similares (Brückner et al., 2014).

El grupo de Kalenchuk estudiaron el trifenilo y como puede usarse como un LOHC; no obstante este compuesto tiene la desventaja de tener procesos secundarios tales como la isomerización, provocando que no fuera exitoso como LOHC (Kalenchuk et al., 2018).

Por último, Yoon y sus colaboradores analizaron una mezcla entre bifenilo y difenilmetano, logrando una conversión casi completa (>94%) y una pureza de hidrógeno del 99.9% tras múltiples ciclos. Estos resultados subrayan la estabilidad térmica del sistema y su potencial para aplicaciones como el suministro de energía en celdas de combustible de membrana (Jang et al., 2019).

Ahora se procede a analizar los compuestos que contienen nitrógeno, ya que estos han emergido como prometedores LOHC dadas las altas densidades gravimétricas de hidrógeno que poseen y sus cinéticas de liberación de hidrógeno que son favorables. Esto debido a que los átomos de nitrógeno en compuestos carbocíclicos permiten disminuir la endotermicidad de la deshidrogenación al realizar una comparativa con los compuestos homocíclicos, este comportamiento yace en la energía de enlace que hay entre los átomos de carbono-hidrógeno (C-H) y que son adyacentes al nitrógeno; y los enlaces entre nitrógeno e hidrógeno (N-H), este tipo de enlaces tienen una energía de enlace menor que la energía de enlace entre C-H que están adyacentes a otros átomos de carbono. Este análisis de las energías de enlace permite comprender por qué en algunos compuestos la temperatura del proceso de deshidrogenación sea mejor, siendo esto muy ventajoso para los procesos de almacenamiento y liberación de hidrógeno (Sordakis et al., 2018) (Dean et al., 2010), (Wechsler et al., 2010).

Dentro de esta amplia familia de compuestos nitrogenados, destacan diferentes subgrupos cuya estructura química particular determina tanto la facilidad de la reacción de deshidrogenación como las condiciones bajo las cuales puede llevarse a cabo. En este sentido, resulta pertinente examinar en detalle sistemas como amidas, imidas, carbamatos y ureas, los cuales representan casos de especial interés en el diseño de LOHC.

Los sistemas basados en amidas o imidas tienen un gran potencial como LOHC porque pueden romper los enlaces C–N o C–O presentes en aminas y alcoholes, que son baratos y fácilmente disponibles. Por otro lado, los carbamatos ácidos, como los carbamatos 5.26 wt% y las ureas, representan un reto importante para la hidrogenación debido a su alta polarizabilidad, lo que impide la formación fácil de los productos deseados bajo condiciones

convencionales. Sin embargo, estos sistemas siguen siendo atractivos debido a las rutas sintéticas simples que ofrecen bajo condiciones suaves, con preparaciones directas mediante reacciones entre CO_2 y combinaciones de amina/amina o amina/alcohol (Smith & Whyman, 2014).

Finalmente, los nitrilos (13.3 wt%) y los boranos de aminas (4.7 wt%) también son LOHC prometedores debido a su alta capacidad de almacenamiento de hidrógeno. La investigación continúa sobre estos compuestos utilizando métodos de hidrogenación y deshidrogenación, tanto con catálisis homogénea como heterogénea, para convertirlos en medios eficientes y efectivos para el almacenamiento de hidrógeno (Sordakis et al., 2018) (Wechsler et al., 2010) (Dean et al., 2010).

Con el contexto que se tiene entonces de algunas de las tecnologías LOHC sobre los procesos actuales de hidrogenación y deshidrogenación, se procede a centrarse en los compuestos homocíclicos de ahora en adelante. Se estudiaron los compuestos aromáticos simples como el benceno (Cacciola et al., 1984) (Tuuzani et al., 1984) y el tolueno (Taube et al., 1983) (Taube et al., 1985), no obstante en 2014 se reportaron estudios en el BT que tiene punto de ebullición a 390 °C y punto de fusión entre -39 a -34 °C y DBT tiene un punto de ebullición a 280 °C y un punto de fusión de -30 °C, tienen una densidad gravimétrica de almacenamiento de hidrógeno de 6.2%wt. Observando sus propiedades físicas se aprecia que son muy similares el uno al otro, tiene baja toxicidad lo cual los hace muy prometedores; estos LOHC se compararon con el N-Etil carbazol(NEC) el cual tiene 68 °C como punto de fusión, 270 °C como punto de ebullición y una densidad gravimétrica de almacenamiento de hidrógeno de 5.8% wt , al comparar los valores entre el BT, DBT y el NEC vemos que el BT y DBT supera por bastante el NEC (Jorschick et al., 2021).

Si bien estas comparaciones físico-químicas permiten identificar a BT y DBT como compuestos ventajosos frente a NEC, resulta igualmente necesario evaluar su estabilidad bajo condiciones reales de reacción catalítica. Este aspecto es crucial para validar su viabilidad como LOHC en procesos continuos de hidrogenación y deshidrogenación.

El grupo de Jun-Young Cho llevaron a cabo pruebas con tres portadores de hidrógeno líquidos orgánicos (LOHC) en presencia de un catalizador de platino sobre alúmina ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$) al 0.2 mol% durante 72 horas a 270 °C. Los resultados mostraron que el DBT y el

BT tienen mayor estabilidad térmica, con menos del 0.01% de descomposición, en comparación con el NEC, que tuvo menos del 0.2% de descomposición (Cho et al., 2021).

Como ya se mencionó anteriormente el BT y DBT son compuestos aromáticos homocíclicos, ambos tienen propiedades físicas muy similares. No obstante el DBT tiene una viscosidad bastante alta a diferencia del BT; por ello el BT es una mejor opción para usar como LOHC o en caso tal de que se tenga una mezcla entre ambos líquidos es mejor utilizar mayor cantidad de BT que de DBT; esto debido a que al tener menor viscosidad, tiene altas tasas de reacción y menos formación de productos secundarios (Cabrera et al., 2024). Además de esta ventaja asociada a la viscosidad, el BT presenta otras propiedades termodinámicas que refuerzan su idoneidad como portador de hidrógeno. En particular, su mayor presión de vapor respecto al sistema de dibenciltolueno hidrogenado (H18-DBT) y no hidrogenado (H0-DBT) resulta beneficiosa para los procesos de deshidrogenación.

Otra gran ventaja que tiene el BT es que tiene una presión de vapor más alta en comparación con el sistema de dibenciltolueno hidrogenado (H18-DBT) y no hidrogenado (H0-DBT). Esto es útil en la deshidrogenación porque reduce la presión parcial del hidrógeno que se genera. Al reducirse esta presión, aumenta la “fuerza” que impulsa la deshidrogenación, lo cual permite realizar el proceso a temperaturas más bajas (Perreault et al., n.d.).

En la Figura 2.1 se puede apreciar un esquema general de cómo funciona en teoría los ciclos de hidrogenación y deshidrogenación en el dibenciltolueno:

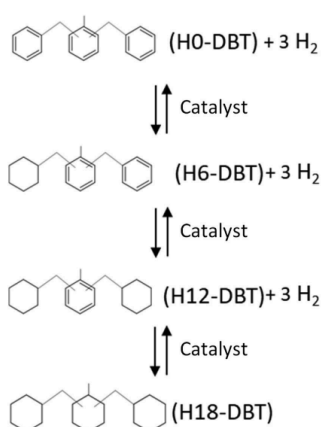


Figura 2.1: Esquema de hidrogenación para el H0-DBT y deshidrogenación del H18-DBT (Dürr et al., 2021)

Haciendo un modelo cinético de cómo se daría la reacción del DBT con un catalizador de rutenio y soportado en alúmina $[\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3]$, podemos dividir el proceso en tres etapas que se pueden visualizar en la Figura 2.2

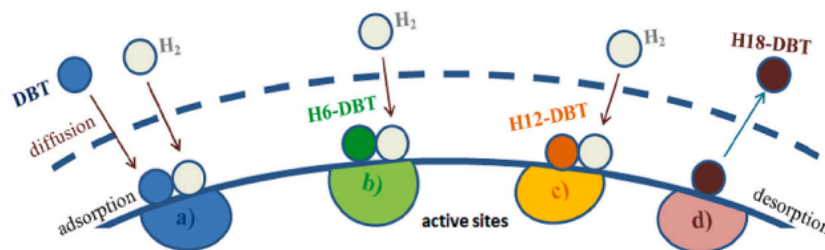


Figura 2.2: Modelo más probable de cómo ocurre la reacción al hidrogenarse el DBT y como es la difusión y adsorción de los sitios activos en el catalizador (Tomic et al., 2024).

La primera etapa es cuando se hidrogena uno de los anillos laterales del DBT, formándose el hexahidro-dibenciltolueno (H6-DBT), posteriormente se hidrogena el otro anillo lateral formando el dodecahidro-dibenciltolueno (H12-DBT), el último anillo que se hidrogena es el anillo central el cual genera el producto final y la molécula totalmente hidrogenada la cual es el perihidro-dibenciltolueno (H18-DBT). Esta etapa es la más compleja debido a que al hidrogenarse primero los anillos laterales dificulta y limita la hidrogenación del anillo central debido al impedimento estérico (Do et al., 2016) (Jorschick et al., 2017).

En la figura 2.3 es posible observar el camino más probable que tenga la reacción del DBT en la reacción con el catalizador y con la hidrogenación.

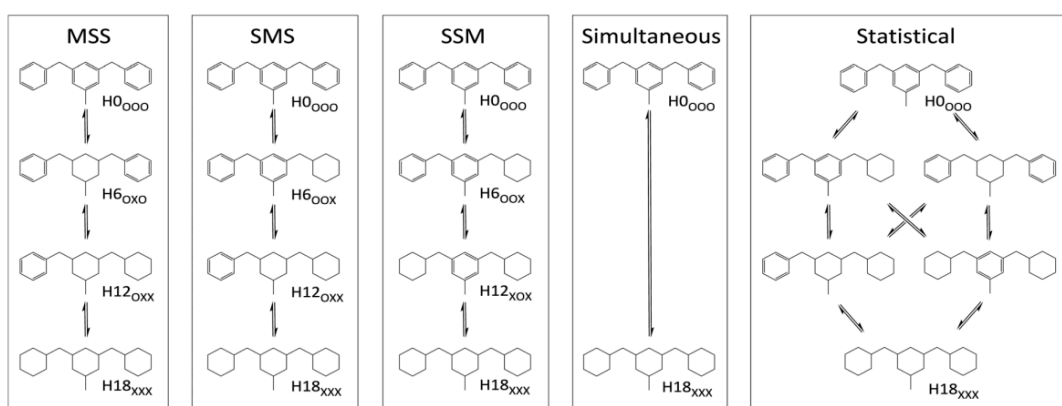


Figura 2.3: Formas posibles en las que ocurra el proceso de hidrogenación en moléculas de DBT, de izquierda a derecha se aprecian los casos [MSS],[SMS],[SSM],[Simultánea],[Estadística](Sisáková et al., 2021, 7611).

Tal como que se hidrogene primero en el anillo central de la molécula (Middle-Side-Side [MSS]), también puede ocurrir que se hidrogene un anillo externo, luego el central y posteriormente el del otro extremo (Side-Middle-Side [SMS]); ó por otro lado, que se hidrogenen primero los anillos de los extremos y luego el central (Side-Side-Middle[SSM]); también existen casos donde hay una hidrogenación simultánea de los anillos de la molécula, es decir, se hidrogenan los tres anillos al mismo tiempo, o, puede presentarse una hidrogenación estadística donde no hay una preferencia por algún anillo; cualquiera de estos casos puede ocurrir.

Para tener un modelo cinético de cómo es el proceso de la reacción de hidrogenación en el BT junto a un catalizador, se tienen algunas asunciones que precisan tenerse en cuenta:

- La hidrogenación en un proceso catalítico que ocurre sólo en la superficie del catalizador.
- Los sitios activos en la superficie del catalizador son idénticos y están distribuidos uniformemente.
- La constante de la velocidad de reacción sigue la Ley de Arrhenius.

Estas son solo algunas de las asunciones que se tomaron, aunque existe más (Tomic et al., 2024).

Según Adrián García y su grupo de investigación de catálisis, reactores y control; al analizar algunos LOHC's como 3,5-DBT junto a un catalizador metálico soportado en una matriz porosa en un reactor de tanque agitado donde este tipo de reactor menciona que es eficiente y simple, muy similar a un reactor Parr; donde el catalizador y el LOHC se mezclan, con la observación de que las partículas del catalizador deben ser muy pequeñas para permitir así un transporte más rápido de masa y calor, además que el agitador permite disolver el hidrógeno. Este tipo de reactores se basaron en un modelo cinético de reacciones de hidrogenación catalíticas y se han analizado como el transporte de masa influye en la velocidad de reacción (García et al., 2023).

Bruckner se dedicó al estudio de mecanismos de reacción de hidrogenación en el benciltolueno, donde observó que el proceso de hidrogenación H0-BT se da mediante los

intermediarios H4-BT, H6-BT, H10-BT hasta llegar a la forma final hidrogenada, de H12-BT como se observa en la Figura 2.4:

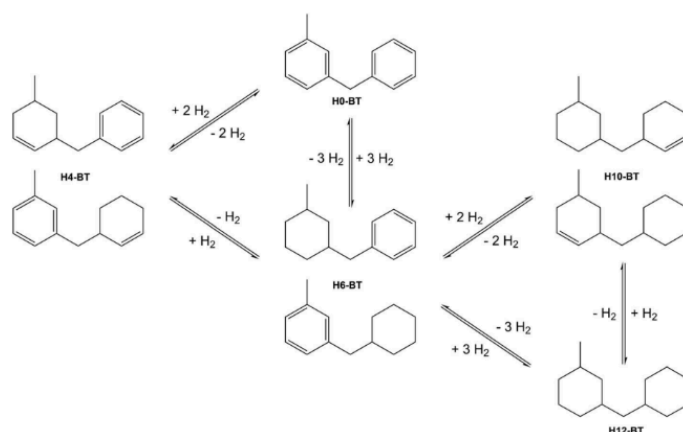


Figura 2.4: Mecanismo de reacción de hidrogenación del BT (Jorschick et al., 2021).

En este contexto, además de comprender cómo el diseño del reactor y los fenómenos de transporte afectan la velocidad global de reacción, resulta igualmente relevante profundizar en los mecanismos de hidrogenación de los LOHC específicos, como el BT y el DBT. Estos estudios permiten identificar las rutas de transformación molecular, los intermediarios formados y las particularidades que hacen que algunos isómeros o estructuras se hidrogenen de manera más rápida y selectiva.

Jorschick y Leinweber demostró que la forma de hidrogenación de H0-BT inicia preferiblemente en el anillo no metilado (Jorschick et al., 2021). Un resultado crucial fue el encontrar tres isómeros para el H0-BT siendo estos las formas de 'orto', 'meta' y 'para', donde el isómero del 'para-benciltolueno' es el isómero que se hidrogena de forma más rápida y efectiva.

Por otro lado, ahora analizando el mecanismo de reacción de hidrogenación del H0-DBT, según lo estudiado y lo que se puede apreciar en la Figura 2.5 el proceso de hidrogenación ocurre primero en los pasos 1,3 y 6.

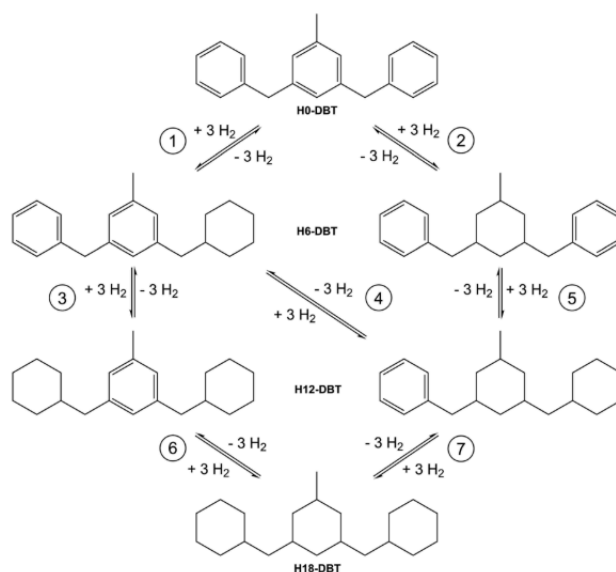


Figura 2.5: Mecanismo de reacción de hidrogenación del DBT(Jorschick et al., 2021).

La tecnología de LOHC enfrenta varios obstáculos para su comercialización a gran escala, como el alto consumo de energía, la dificultad en el desarrollo de catalizadores para la hidrogenación y la disminución del rendimiento del almacenamiento de hidrógeno con el aumento de los ciclos. Por ello, la investigación actual se centra en reducir el consumo de energía y desarrollar catalizadores de alto rendimiento (D'Ambra & Gébel, 2023). Los catalizadores de hidrogenación más comunes son los catalizadores metálicos soportados, preparados por métodos como impregnación, precipitación, sol-gel, entre otros. Estos catalizadores suelen cargarse en materiales basados en carbono, Al₂O₃, TiO₂, zeolitas, etcétera (Zhou et al., 2024).

2.2 Catalizadores

Existen dos clases de catalizadores: los homogéneos, que presentan mejor rendimiento a bajas temperaturas aunque su separación posterior de los productos resulta complicada y los heterogéneos, que son estables a altas temperaturas, fáciles de reciclar y adecuados para procesos continuos de hidrogenación y deshidrogenación.

En este contexto, tanto catalizadores homogéneos como heterogéneos han demostrado desempeñar un papel clave en los procesos de almacenamiento y liberación de hidrógeno mediante LOHC, ya que permiten incrementar la velocidad de reacción y optimizar el rendimiento global (Cacciola et al., 1984).

Los LOHC en presencia de alguno de estos dos tipos de catalizadores mejoran la velocidad de catálisis y aumentan el rendimiento de la reacción de hidrogenación o deshidrogenación. Algunos de esos LOHC son los compuestos homocíclicos, los N-contenedores (compuestos N-heterocíclicos, amidas, imidas, urea/carbamato, nitrilo y amina–borano) y los O-contenedores (par silano/alcohol, cetona y par éster/alcohol) (Taube et al., 1985).

Los catalizadores metálicos se pueden clasificar en varias categorías según su composición y estructura, incluyendo catalizadores monometálicos, polimetálicos y otros, como complejos metálicos. Dentro de los catalizadores monometálicos, metales como el paladio (Pd), platino (Pt), rutenio (Ru), rodio (Rh), níquel (Ni), molibdeno (Mo) y cobre (Cu) han sido ampliamente estudiados debido a su alta actividad catalítica que facilita procesos, como la deshidrogenación a temperaturas más bajas (Zhang et al., 2010 ; Biniwale et al., 2005). Por ejemplo, se ha demostrado que los catalizadores basados en Ni presentan una excelente actividad, aunque su eficiencia puede disminuir con el aumento de los ciclos de reacción (Kesevan et al., 2018 ; Chen et al., 2021).

El interés por los catalizadores de bajo costo ha llevado a una mayor investigación en los catalizadores basados en Ni. Este metal, a pesar de ser menos costoso que los metales nobles, ha demostrado ser eficaz; sin embargo, su rendimiento puede verse afectado por el tiempo y entre ciclos (Gutta et al., 2018 ; Chen et al., 2021). Por otro lado, los catalizadores polimetálicos combinan las propiedades individuales de diferentes metales, mejorando la actividad y selectividad del producto, así como reduciendo el uso de metales más costosos (Jiang et al., 2017 ; Li et al., 2019). Por ejemplo, se ha observado que los catalizadores bimetalicos, como Pd-Cu y Pt-Fe, exhiben una mayor actividad y durabilidad en comparación con sus contrapartes monometálicas (Li et al., 2022 ; Li et al., 2019). Este enfoque bimetalico no solo mejora la selección de productos, sino que también puede resultar en un uso más eficiente y una reducción de costos en el proceso catalítico (Li et al., 2019; Bell & Torrente-Murciano, 2016).

Además se están investigando nuevos tipos de catalizadores como los basados en nitruro de boro y complejos metálicos, aunque estos aún enfrentan desafíos en términos de producción y aplicabilidad industrial. En general, el rendimiento de los catalizadores en sistemas LOHC depende del tipo de metal, soporte y proceso de preparación (Chicaiza-Ortiz et al. 2021). Los metales nobles, como el platino y el paladio, ofrecen características catalíticas excepcionales;

sin embargo, se ha demostrado que los catalizadores bimetálicos y polimetálicos representan una estrategia más sostenible al reducir la dependencia de metales costosos sin comprometer la actividad catalítica (Ángeles–Chávez et al. 2024).

Dado que ya se ha descrito el papel de los metales como fase activa en catálisis, resulta igualmente relevante comprender la naturaleza de los soportes empleados en la síntesis de catalizadores heterogéneos, en particular, el caso de las matrices cerámicas de zeolita.

Las zeolitas están constituidas por unidades elementales de tetraedros de SiO_4 y AlO_4 , los cuales se enlazan entre sí mediante átomos de oxígeno compartidos, originando una macromolécula con una estructura tridimensional altamente ordenada. Poseen características que las hacen especialmente útiles en catálisis por su capacidad de adsorción y su estructura porosa (Alfaro & Valenzuela, 2013). Cada tetraedro de AlO_4^- introduce una carga negativa en la red, la cual se compensa mediante cationes pequeños (como Na^+ , K^+ o Ca^{2+}) localizados en los poros, acompañados habitualmente de moléculas de agua. Estos poros, canales e intersecciones poseen dimensiones que varían entre 0,2 y 1 nm, lo que confiere a las zeolitas su carácter nanoporoso y las hace especialmente útiles en catálisis (Morochó & Caraguay, 2021; (Luna & Schuchardt, 2001). La fórmula general de una zeolita puede expresarse como:

$$A_{y/m}^{m+}[(\text{SiO}_2)_x \cdot (\text{AlO}_2^-)_y] \cdot z \text{H}_2\text{O} \quad (1)$$

donde A corresponde al catión de carga m , $(x+y)$ indica el número total de tetraedros por celda unitaria y la relación x/y representa la proporción estructural silicio/aluminio $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ (Weitkamp, 2000).

En la literatura, los átomos de silicio y aluminio se designan como átomos T, los cuales se ubican en los vértices de los tetraedros y se enlazan a través de uniones T–O–T (Luna & Schuchardt, 2001; Loiola et al., 2010; Alfaro & Valenzuela, 2013).

Un ejemplo representativo de estas estructuras se observa en las zeolitas tipo X e Y tal y como se aprecia en la Figura 2.6, conformadas por 24 tetraedros conectados que forman unidades de sodalita o β -jaulas. Cuando dichas jaulas se enlazan mediante caras hexagonales, se obtiene la estructura de faujasita, base estructural de las zeolitas sintéticas X e Y, ampliamente utilizadas en catálisis.

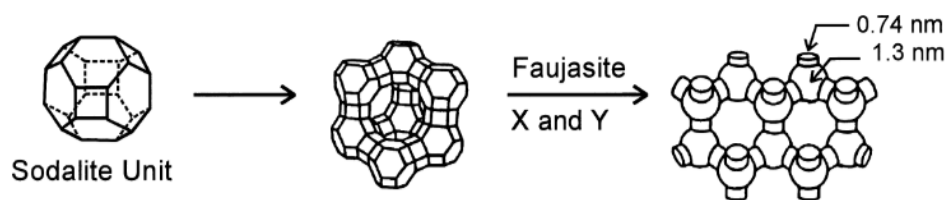


Figura 2.6: Estructura de la zeolita X y Y (Weitkamp, 2000).

En particular, la zeolita Y reviste gran importancia en catálisis heterogénea debido a su sistema de poros espacioso. Esta presenta super jaulas esféricas de aproximadamente 1,3 nm de diámetro, interconectadas con cuatro jaulas vecinas a través de ventanas de hasta 0,74 nm, conformadas por anillos de 12 miembros (12 TO_4). Esta disposición la convierte en un soporte altamente eficiente para reacciones donde el tamaño molecular de los reactivos y productos es determinante (Jacas-Rodríguez et al., 2012 ; Marchena et al., 2019).

Entre las características que hacen únicas a las zeolitas como soportes para catalizadores destacan: su distribución uniforme del diámetro de poro, la presencia de canales de dimensiones comparables al tamaño molecular y la posibilidad de intercambiar cationes. En condiciones normales los poros suelen contener iones como Na^+ asociados a moléculas de agua, las cuales pueden eliminarse fácilmente mediante tratamientos térmicos sin comprometer la integridad de la red cristalina (Loiola et al., 2010; Caovilla et al., 2009).

Los catalizadores metálicos soportados en zeolitas han despertado gran interés tanto en la academia como en la industria debido a su alta actividad, estabilidad térmica e hidrotérmica, y su capacidad de exhibir efectos de selectividad de forma en procesos de catálisis heterogénea. A diferencia de otros soportes, las zeolitas permiten confinar especies metálicas ultrapequeñas y estables dentro de su red nanoporosa, lo que mejora la dispersión del metal y favorece interacciones sinérgicas entre el soporte y el metal (Weitkamp, 2000). Estas características les otorgan ventajas significativas frente a otros catalizadores soportados, incluyendo una mayor resistencia a condiciones de reacción severas y la posibilidad de realizar transformaciones altamente selectivas.

En general, la ubicación de las especies metálicas en las zeolitas puede clasificarse en varias configuraciones: depositadas en la superficie externa de los cristales, confinadas dentro de nanoporos o mesoporos, encapsuladas en cavidades huecas, o mezcladas de manera no estructurada con la zeolita. La posición y el grado de confinamiento influyen directamente en

la actividad, estabilidad y selectividad catalítica, ya que determinan la accesibilidad del sustrato a los sitios activos y la resistencia del metal a la migración y sinterización durante la reacción (Sun et al., 2021, 1).

2.3 Impregnación húmeda como método de síntesis de catalizadores soportados

La impregnación húmeda es uno de los métodos más utilizados para la preparación de catalizadores soportados, especialmente en sistemas zeolita-metal, debido a su versatilidad, simplicidad experimental y bajo costo. Este procedimiento permite incorporar metales sobre la superficie del soporte, así como en el interior de su estructura porosa, lo que optimiza tanto la actividad catalítica como la selectividad (Choi et al., 2010). El proceso se basa en el contacto entre un soporte poroso —como alúmina, sílice, carbón activado o zeolitas— y una solución precursora metálica, generalmente sales solubles como nitratos o cloruros.

Dentro de las diversas técnicas de síntesis, el método de impregnación es uno de los más empleados para preparar catalizadores metal-zeolita. Este consiste en la incorporación de sales precursoras del metal sobre la superficie de la zeolita, seguido de etapas de secado, calcinación y reducción que generan las especies metálicas activas (López et al., 2023; Lerici et al., 2018). El proceso puede llevar a que los metales se dispongan principalmente sobre la superficie externa o en los poros accesibles de la zeolita. Sin embargo, una de sus principales limitaciones es la tendencia a la aglomeración de las especies metálicas durante la calcinación o la reacción catalítica a altas temperaturas, lo que genera partículas grandes y distribuciones no uniformes. Esta falta de control en la dispersión reduce la accesibilidad a los sitios activos y puede comprometer tanto la actividad como la estabilidad a largo plazo del catalizador.

A pesar de ello, la impregnación sigue siendo ampliamente utilizada gracias a su simplicidad, bajo costo, versatilidad en la elección de metales y escalabilidad industrial. Además, su eficacia puede optimizarse mediante el control de parámetros como la concentración de la solución precursora, el pH, el tiempo de impregnación, la velocidad de secado y las condiciones de calcinación, lo que permite mejorar la dispersión metálica y minimizar la sinterización (Sun et al., 2021, 2).

En este sentido, aunque existen métodos más sofisticados —como el intercambio iónico, la encapsulación in situ o estrategias basadas en precursores estables—, la impregnación

continúa siendo una estrategia relevante en el diseño de catalizadores metal–zeolita, especialmente en aplicaciones donde se busca un balance entre rendimiento catalítico, costo y facilidad de producción a gran escala. Su relevancia actual radica en que permite aprovechar el efecto de confinamiento de la zeolita junto con la accesibilidad de los sitios metálicos, consolidando a los catalizadores metal–zeolita obtenidos por impregnación como materiales clave en procesos como la hidrogenación, deshidrogenación, conversión de biomasa, almacenamiento químico de hidrógeno y reducción selectiva de contaminantes.

2.3.1 Tipos de impregnación

Existen diversas técnicas de impregnación, cada una con particularidades que determinan la distribución y dispersión del metal en el soporte. La impregnación húmeda clásica consiste en sumergir el soporte en un exceso de solución precursora, lo que permite alcanzar mayores cargas metálicas, aunque suele generar una distribución menos uniforme debido a la difusión libre de los iones metálicos (Choi et al., 2010). Ahora bien, la impregnación por volumen de poro o incipient wetness impregnation (IWI) se basa en agregar un volumen de solución equivalente al volumen de poro del soporte, saturando los poros sin humedecer la superficie externa. Esta técnica permite una mejor distribución del metal y un menor desperdicio de la solución (Yang et al., 2010).

Otra estrategia relevante es el intercambio iónico, particularmente en soportes como las zeolitas que poseen propiedades de intercambio catiónico. En este método los cationes de la zeolita son reemplazados por los iones metálicos del precursor, logrando un control más preciso sobre la ubicación de las especies activas y beneficiando tanto la estabilidad como la eficiencia catalítica (Nasrollahzadeh et al., 2017; Wang et al., 2020).

2.3.2 Etapas del proceso

El proceso de impregnación húmeda comprende varias etapas críticas. Primero, se realiza la preparación del soporte, asegurando limpieza y propiedades texturales adecuadas (área superficial, volumen y tamaño de poro). Posteriormente, se lleva a cabo la selección y preparación del precursor que puede ser una sal metálica, un complejo o un compuesto organometálico. Posteriormente ocurre el contacto entre el soporte y la solución precursora, durante el cual los iones metálicos se distribuyen en los poros y sitios activos del soporte. A continuación; se procede al secado, fijando el precursor y eliminando el solvente. Finalmente,

durante la calcinación, el precursor se transforma en especies metálicas u óxidos bien dispersos; en algunos casos, se realiza además una reducción para obtener la fase metálica activa (Fei et al., 2004; Zhang et al., 2022).

2.3.3 Factores que influyen en la impregnación

La dispersión y la distribución final del metal dependen de parámetros clave como la naturaleza del precursor metálico (su solubilidad, contraiones y estabilidad química), las propiedades del soporte (área superficial, acidez y geometría de los poros) y las condiciones de impregnación. Entre estas últimas destacan el pH, que controla la interacción electrostática entre precursor y soporte; la temperatura, que afecta la solubilidad y estabilidad del precursor; y la velocidad de secado, que determina si ocurre redistribución metálica antes de la calcinación (Centi & Perathoner, 2013; Zhang et al., 2022).

2.3.4 Aplicación en catalizadores Ni/zeolita

Una de las aplicaciones más relevantes de la impregnación húmeda es la síntesis de catalizadores Ni/zeolita, donde el níquel puede depositarse tanto en la superficie externa como en los canales nanoporosos de la zeolita. Esta ubicación es fundamental, ya que la interacción con los sitios ácidos de Brønsted y Lewis del soporte incrementa la actividad y la selectividad catalítica (Zhou et al., 2009). Sin embargo, condiciones poco controladas de impregnación y calcinación pueden favorecer la formación de nanopartículas grandes de decenas de nanómetros de tamaño de NiO con baja dispersión, disminuyendo la eficiencia del catalizador. Para superar esta limitación, se han desarrollado estrategias como la impregnación sucesiva o el uso de agentes complejantes que mejoran la distribución de las especies metálicas y por ende, el desempeño catalítico en reacciones de hidrogenación de LOHC (Petrov et al., 2018; Wang et al., 2020).

3. Detalles experimentales

En el marco de esta investigación, la selección de técnicas de caracterización respondió a la necesidad de correlacionar las propiedades estructurales, químicas, morfológicas y térmicas de los catalizadores con su desempeño en la hidrogenación de BT y DBT. En primer lugar, la caracterización reactiva en el reactor Parr permitió evaluar la actividad catalítica bajo condiciones controladas de presión, temperatura y agitación, evidenciando de manera directa la baja conversión observada, coherente con la limitada fracción de Ni^0 disponible. Posteriormente, la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) se empleó para identificar los productos de reacción y confirmar la presencia de especies intermedias, aunque la ausencia de muestreo intermedio y el bajo volumen de reacción limitaron la cuantificación de la conversión y la selectividad. La microscopía electrónica de transmisión (TEM) se utilizó para determinar el tamaño y la morfología de las partículas metálicas, revelando que el níquel permanecía depositado en la superficie de la zeolita debido a la nanoporosidad extrema del soporte. El análisis termogravimétrico (TGA) permitió establecer la estabilidad térmica de los materiales y la resistencia del soporte a procesos de desorción y deshidroxilación, aspectos clave para su desempeño en reacciones de hidrogenación. De forma complementaria, la microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de dispersión de energía (SEM-EDS) aportó información sobre la distribución elemental del níquel en el soporte y corroboró su deposición superficial. Finalmente, la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) permitió identificar los estados de oxidación predominantes del níquel, confirmando la presencia mayoritaria de especies oxidadas (NiO , Ni(OH)_2) y la baja proporción de Ni^0 , lo que constituye un factor determinante en la limitada actividad catalítica observada. En conjunto, estas técnicas brindaron una visión integral de los catalizadores sintetizados, posibilitando relacionar la estructura, composición, morfología y estabilidad con su desempeño en los procesos de hidrogenación; lo cual constituye un paso esencial para la optimización de materiales aplicables en tecnologías LOHC.

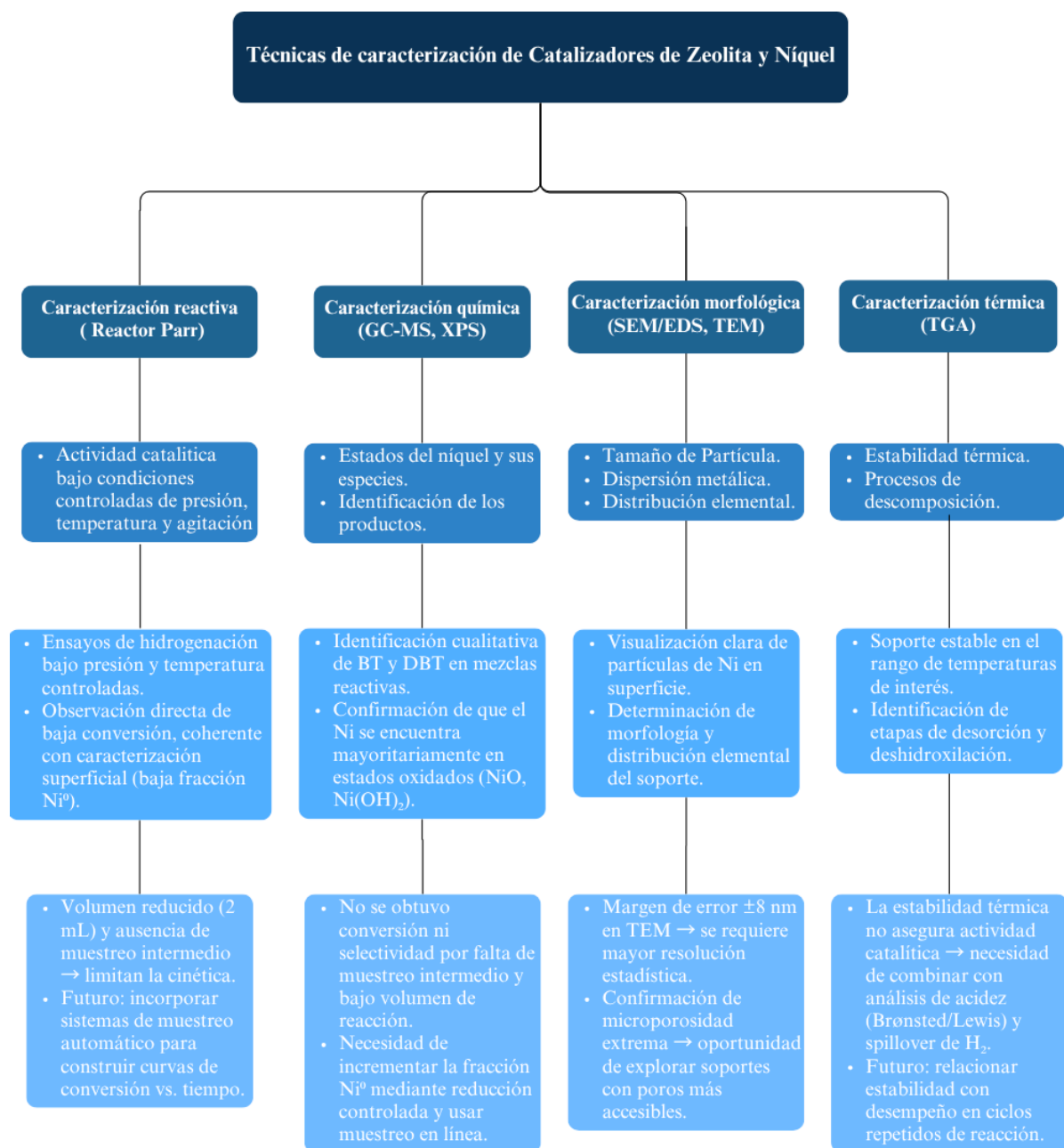


Figura 3.1: Resumen de técnicas experimentales aplicadas y su contribución al análisis estructural, químico, térmico y reactivo de los catalizadores Ni/zeolita y su relación con el desempeño en hidrogenación de LOHC.

3.1 Reactor de Hidrogenación

El reactor de hidrogenación usado en este trabajo, es un reactor Parr 4598 es un autoclave de alta presión con capacidad de 100 mL, fabricado en acero inoxidable 316 L, lo que le confiere una elevada resistencia a la corrosión y robustez estructural. Su diseño le permite operar bajo condiciones extremas de temperatura y presión, siendo especialmente adecuado para procesos de pirólisis y tratamientos hidrotermales (Ling et al., 2021; Tang et al., 2020). Acoplado a un controlador Parr 4848, este sistema ofrece un monitoreo y ajuste preciso de los parámetros de operación, garantizando la estabilidad de las condiciones de reacción. Entre sus características técnicas destacan un sistema de agitación por paleta plana, que asegura una mezcla eficiente, y una chaqueta calefactora que permite alcanzar rápidamente las temperaturas de consigna (Ling et al., 2021; Badran et al., 2019). Su capacidad de mantener presiones de hasta varios cientos de bares resulta esencial en aplicaciones que involucran disolución de gases o condiciones supercríticas, tales como la hidrólisis térmica, la pirolisis, o procesos de hidrogenación (Booran et al., 2021; Haffiez et al., 2022; Wang et al., 2020; Brienza et al., 2022; Adhikari et al., 2019; Kakar et al., 2020).

Estas características lo convierten en un equipo de gran valor en el ámbito de la investigación en catálisis, particularmente en el desarrollo de catalizadores soportados en zeolitas, donde la operación a alta presión y temperatura es fundamental para evaluar la actividad, selectividad y estabilidad de los materiales (Brienza et al., 2022; Relvas et al., 2015; Pinto et al., 2023).

La reacción de hidrogenación se realizó a 150 °C, bajo una presión de 70 bar y con una agitación de 1000 rpm.



Figura 3.2: Reactor Parr (Artisan Technology Group, 2015).

3.2 Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas GC-MS

La cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas GC-MS es una técnica analítica dedicada a la separación, identificación y cuantificación de mezclas de sustancias volátiles y semivolátiles (*Cromatografía De Gases/Espectrometría De Masas (GC/MS)* – *Instituto De Química Aplicada*, n.d.).

La cromatografía de gases (GC) es una técnica instrumental utilizada para la separación de componentes volátiles contenidos en una mezcla compleja. En este procedimiento la muestra es introducida en el sistema, donde se vaporiza y es transportada a través de una columna capilar mediante un gas portador inerte, comúnmente helio o hidrógeno. La separación de los compuestos ocurre en función de su afinidad con la fase estacionaria de la columna y su grado de volatilidad.

Entretanto, la espectrometría de masas (MS) permite la identificación y cuantificación de moléculas presentes en una muestra a través de la medición de la relación masa-carga (m/z) de los iones generados. Cuando ambas técnicas se combinan en un sistema GC-MS, los compuestos previamente separados por el cromatógrafo son transferidos al espectrómetro, donde son ionizados, fragmentados y analizados con base en sus valores m/z , permitiendo así su caracterización estructural y cuantificación precisa (Cromtek, 2024).

El análisis de los productos líquidos se realizó mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) en un equipo Shimadzu QP2010 Ultra. Este sistema cuenta con un analizador cuadrupolar de alta sensibilidad, capaz de operar en rangos de masas de m/z 1 a 1090 con una precisión elevada. El equipo incorpora una fuente de ionización por impacto electrónico (EI) de 70 eV, lo que asegura una fragmentación reproducible y comparabilidad con bibliotecas espectrales. La GC se encuentra equipada con un sistema de control de temperatura programable, que permite gradientes precisos entre 2 y 120 °C/min y una estabilidad térmica de $\pm 0,01$ °C. El sistema ofrece un alto poder de resolución y un tiempo de adquisición rápido, lo que garantiza una detección confiable incluso en mezclas complejas. Asimismo, permite operar tanto en modo scan para identificación cualitativa de compuestos como en SIM (Selected Ion Monitoring) para análisis cuantitativos de alta sensibilidad (*GCMS-QP2010 SE*, n.d.).

Se realizó el análisis por GC-MS empleando un cromatógrafo Shimadzu QP2010 Ultra con una columna capilar de 30 m de longitud, 0,25 mm de diámetro interno y 0,25 μm de espesor de película.

Esta técnica es necesaria debido a que permite identificar y cuantificar los productos de hidrogenación, determinando si este proceso ocurrió parcial o totalmente ó si hay ausencia de este proceso; permitiendo corroborar si el hidrógeno se incluyó en la molécula del LOHC ó no, a su vez identificando las moléculas de especies intermedias o subproductos.

Es posible que existan contaminaciones de la columna, dado que todas las muestras contienen residuos, también puede haber un problema de calibración en el detector o interferencia en la identificación de los compuestos.



Figura 3.3: Cromatógrafo de gases acoplado al espectrómetro de masas Shimadzu QP2010 Ultra (*GCMS-QP2010 SE*, n.d.).

3.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) utiliza un haz de electrones que atraviesa muestras muy delgadas, permitiendo la caracterización estructural y morfológica de materiales a escalas atómica, nanométrica y micrométrica (Pavan et al., n.d.; Williams & Carter, 2009). Su desarrollo respondió a la necesidad de superar el límite de resolución impuesto por la longitud de onda de la luz en los microscopios ópticos.

El funcionamiento del TEM inicia con una fuente de electrones (filamento de tungsteno, hexaboruro de lantano o emisión por campo), que son acelerados y enfocados por lentes condensadoras hacia la muestra; la cual debe tener un espesor de decenas a cientos de nanómetros (Egerton, 2011; Reimer & Kohl, 2008). Al interactuar, los electrones pueden transmitirse sin desviación o dispersarse elástica e inelásticamente, generando imágenes, espectros y patrones de difracción (Zhou et al., 2007). Estos se registran mediante pantallas

fluorescentes o detectores digitales y ajustando el sistema de lentes, es posible obtener tanto imágenes en espacio real como patrones en espacio recíproco, conectados entre sí mediante transformadas de Fourier. Esta versatilidad convierte al TEM en una herramienta esencial para el estudio de materiales (Raja & Barron, 2022).

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se obtuvieron con un microscopio Hitachi HF-3300 (I2TEM-Toulouse) operado a 300 kV. Este microscopio está equipado con un cañón de emisión de campo en frío y un corrector de aberraciones de imagen (B-COR de CEOS), alcanzando una resolución espacial de 80 pm en modo de alta resolución TEM (HRTEM).



Figura 3.4 : Microscopio Hitachi HF-3300 (I2TEM-Toulouse)(*Microscope électronique En Transmission I2TEM Du CEMES, n.d.*)

Es necesaria hacer la caracterización por TEM dado que permite medir el tamaño de partícula de níquel y como está se distribuye sobre el soporte de zeolita; así mismo, permite hacer una correlación entre la dispersión del níquel, la concentración del catalizador y el tamaño de partícula de este con la capacidad de catálisis sobre el LOHC.

Algunos de los posibles errores que se pueden presentar en esta técnica es el daño por el haz de electrones en soportes sensibles, problemas de enfoque o alineación que pueden dar imágenes borrosas.

3.4 Análisis por Termogravimetría (TGA)

El análisis por TGA es un método para realizar análisis térmicos sobre una muestra, donde se mide la masa de la misma a lo largo del tiempo, mientras que se está cambiando la temperatura. Esta medición permite obtener información útil sobre la muestra que se está estudiando; como por ejemplo las transiciones de fase que pueden ocurrir, fenómenos de absorción, desorción o adsorción y también fenómenos químicos como pueden ser descomposiciones térmicas, reacciones de oxidación o reducción y reacciones químicas; este análisis generalmente se realiza en diferentes condiciones atmosféricas, ya sea aire del ambiente, un gas inerte, gases ya sean oxidantes, reductores, corrosivos, carburantes, vapores de un líquido o autogenerados; Así mismo también se puede hacer el análisis con una presión controlada, a presión constante, en alto vacío o alta presión (*Análisis Termogravimétrico*, n.d.).

Existen diferentes formas de realizar el análisis por TGA, existe el análisis dinámico en el cual la temperatura aumenta continuamente mientras se registra el cambio en la masa, permitiendo hacer una identificación de eventos como la evaporación de agua, la pérdida de compuestos orgánicos o la descomposición térmica de materiales. Por otro lado, se tiene el TGA estático donde la temperatura se mantiene constante y se mide la masa a lo largo del tiempo; lo cual es útil para analizar la estabilidad térmica del material, la resistencia térmica prolongada y la cinética de descomposición a una temperatura fija. Por último, se tiene el análisis de TGA cuasiestático en el cual la temperatura se incrementa por intervalos y se mantiene por un cierto tiempo hasta que la masa se estabilice; esto se realiza para separar procesos de descomposición que ocurren en etapas, estudiar materiales que tienen comportamientos complejos o para determinar masas estables en cada punto antes de continuar el calentamiento. (*Thermogravimetric Analysis (TGA)*, 2022).

El análisis termogravimétrico (TGA) se realizó en un equipo Q50 de TA Instruments, diseñado con una microbalanza ultrasensible con resolución de 0.1 μg y una deriva de peso menor a 0.1 $\mu\text{g/h}$, lo que garantiza alta estabilidad en mediciones isotérmicas prolongadas. El equipo opera en un rango de temperatura entre ambiente y 1000 $^{\circ}\text{C}$ con un control de calentamiento programable desde 0.1 hasta 100 $^{\circ}\text{C/min}$, manteniendo una excelente precisión térmica ($< \pm 1^{\circ}\text{C}$). Su diseño incorpora un horno de resistencia con control de flujo laminar y controladores de flujo másico (MFC) que aseguran una atmósfera inerte u oxidante estable

durante el análisis. Además, la geometría del sistema y el aislamiento térmico permiten minimizar gradientes de temperatura y maximizar la reproducibilidad de las mediciones.



Figura 3.5: Equipo de termogravimetría Q50 de TA Instruments (*TA INSTRUMENTS*, n.d.)

Este estudio es necesario dado que permite conocer la estabilidad térmica del catalizador y evalúa la resistencia del soporte a la descomposición térmica. No obstante pueden ocurrir errores instrumentales como una calibración incorrecta de la balanza que termina reflejándose en desviaciones en pérdida de masa, ruido térmico por mala homogeneidad en el horno, saltos falsos en la curva que indicarían un desprendimiento brusco del material o contaminación del gas de purga.

3.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y por Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS)

El análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM), esta técnica se usa comúnmente para obtener imágenes de superficies de alta resolución utilizando el principio de la microscopía óptica. El SEM escanea la muestra con un haz de electrones enfocado para producir una imagen de alta resolución de su superficie, permitiendo comprender la topografía y la composición de la superficie de la muestra (*What Is SEM Analysis and Why Is It Important?*, 2024).

Las medidas de SEM se toman en una cámara de vacío para evitar en gran medida que las moléculas y átomos presentes en la columna del microscopio interactúen con el haz de electrones y distorsionen la imagen producida, garantizando una alta calidad en las imágenes; además para iniciar el análisis se debe tratar la muestra para eliminar toda el agua y que no se

vaporice está en el vacío. Una vez preparada la muestra, el microscopio electrónico de barrido (SEM) se activa para generar un haz de electrones mediante una fuente ubicada en la parte superior del equipo.

Este haz es dirigido y enfocado mediante una serie de componentes, incluyendo un ánodo con carga positiva, lentes condensadoras, aperturas y bobinas de escaneo que permiten cubrir toda la superficie de la muestra. La lente objetivo enfoca el haz en un punto preciso donde interactúa con la muestra generando electrones retrodispersados (BSE) y secundarios (SE). Los BSE, que provienen de capas internas, revelan diferencias en composición al reflejar variaciones en el número atómico, mientras que los SE, emitidos desde la superficie, permiten observar con detalle la topografía. Ambos tipos de electrones son detectados y convertidos en señales que forman la imagen final del análisis. (*What Is SEM Analysis and Why Is It Important?*, 2024).

La espectroscopia de energía dispersiva (EDS) es una técnica que generalmente se usa para realizar un mapeo elemental que permite identificar regiones de interés mediante colores, permitiendo así detectar elementos, moléculas o contaminantes y haciendo posible que se pueda recuperar información que puede ayudar a desarrollar la comprensión de la historia de la muestra, como condiciones de formación o algunas propiedades macroscópicas (Bruker, n.d.).

La relevancia de la EDS radica en su capacidad de complementar otras técnicas de caracterización, ya que no solo ofrece información puntual sobre la presencia de elementos; sino que también facilita la correlación entre la composición química y las propiedades estructurales o morfológicas de los materiales. De este modo se convierte en una herramienta clave para establecer relaciones directas entre la distribución elemental y el desempeño funcional de la muestra.

Esta técnica se utiliza junto con el microscopio electrónico de barrido (SEM) para identificar los elementos químicos presentes en una muestra y en algunos casos, estimar su concentración. Para ello se usa el mapeo elemental, el cual se usa para caracterizar y visualizar cómo están distribuidos los elementos en la superficie de la muestra, permitiendo así comprender la estructura del material. Estos mapas se crean combinando información recopilada durante las mediciones de SEM/EDS. La intensidad o escalada de color está asociada a la cantidad de concentración de un elemento en cierto punto (Bruker, n.d.).

Para la caracterización morfológica y elemental de las muestras se empleó el microscopio Helios NanoLab 600i un sistema de haz dual (DualBeam) que combina un SEM con una columna FIB (Focused Ion Beam) de iones Ga^+ . Este equipo permite obtener imágenes de alta resolución alcanzando hasta 0,5 nm con el haz de electrones y 1,0 nm a baja corriente; así como realizar cortes y perforaciones localizadas con precisión nanométrica. El Helios NanoLab 600i cuenta con columna SEM FEG, micromanipulador OmniProbe y cinco sistemas de inyección de gas (GIS) para deposición de Pt, W, C, Co y O_2 . Además dispone de detectores SE, BSE, EBSD, EDS y STEM, lo que permite obtener información morfológica y composicional detallada, realizar análisis cristalográficos y químicos, así como manipular y preparar muestras a escala submicrométrica (*Helios 5 UC DualBeam*, n.d.).



Figura 3.6 : Microscopio Helios NanoLab 600i (*Helios 5 UC DualBeam*, n.d.).

El SEM permite analizar la morfología superficial y la textura del catalizador, con el EDS se obtiene la composición elemental y la distribución del níquel en el soporte, juntos estos análisis permiten verificar la homogeneidad de la impregnación del metal.

Es posible encontrar algunos errores instrumentales, como por ejemplo imágenes distorsionadas o con una resolución limitada en EDS, debido a que puede haber elementos en muy bajas concentraciones y es difícil detectarlos.

3.6 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una técnica ampliamente utilizada para el análisis cualitativo y cuantitativo de la composición química superficial de sólidos. Su principio se basa en la detección de fotoelectrones emitidos cuando la superficie de la muestra es irradiada con un haz de rayos X, lo que permite identificar todos los elementos excepto hidrógeno y helio, con una sensibilidad de hasta ~0.1% en abundancia atómica y una precisión de cuantificación del 5–10%. El alcance del análisis es superficial con una profundidad aproximada de 3–10 nm, aunque puede extenderse a capas más profundas mediante decapado iónico con Ar⁺. Además de la concentración elemental, la técnica proporciona información sobre el estado químico de los elementos detectados. El área de muestreo varía entre 15 y 1000 μm de diámetro, lo que junto con su alta sensibilidad, convierte a la XPS en una herramienta esencial en investigación, desarrollo de nuevos materiales y control de calidad en procesos de fabricación (Kumar, n.d.).

El principio de funcionamiento de la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) se basa en el efecto fotoeléctrico. Cuando un fotón de energía $h\nu$ incide sobre los átomos más superficiales de un material, provoca la emisión de fotoelectrones. Tras este proceso, el átomo puede relajarse emitiendo un fotón o un electrón secundario conocido como electrón Auger (Krishna & Philip, 2022, 3).

La energía necesaria para extraer un electrón de un material al interactuar con la radiación electromagnética se describe mediante la expresión: $E_b = h\nu - E_k - \phi$, donde $h\nu$ es la energía de los fotones incidentes, E_k es la energía cinética del fotoelectrón emitido, ϕ es la función de trabajo del espectrómetro, E_b corresponde a la energía de enlace del electrón. La determinación de la energía de enlace E_b es fundamental, ya que cada nivel electrónico de un átomo posee una energía característica que permite identificar de manera precisa tanto el elemento como el nivel atómico involucrado en el proceso. En otras palabras, al medir la energía cinética E_k , se puede calcular E_b y así reconocer la especie química presente en la superficie (Kumar, n.d.).

Es importante considerar que, bajo condiciones ambientales, la superficie de cualquier material se cubre de forma natural e inmediata con una capa delgada (< 3 nm) compuesta principalmente por grupos C–C/C–H, —OH y H₂O, lo cual puede influir en el análisis realizado mediante XPS (Feliu, 2010).

El instrumento de medida que se usó fue el XPS Spectrometer Kratos AXIS Supra, los parámetros del experimento fueron una fuente de rayos X Mono Al K α 120W (8mA / 15kV), la presión base de 10⁻⁹ Torr, el área de análisis tenía una dimensión de 700 x 300 μ m, el pase Energía y paso fue de Amplio: 160 eV / 1000 meV y Regiones: 20 eV / 100 meV respectivamente, no se usó Fresado iónico (molienda iónica) y se utilizó neutralizador de carga (*AXIS Supra+ Automated, Multi-Technique Imaging X-Ray Photoelectron Spectrometer*, n.d.).

Este estudio se realizó en el laboratorio de microscopías avanzadas (LMA) en la Universidad de Zaragoza; en la superficie de las muestras se estudió “as received” sin realizar ninguna modificación ni proceso de limpieza sobre la misma. Se trabajó con el modo de lentes Hybrid-slot, lo que corresponde a un área de análisis de aproximadamente 700 x 300 micras. Se registró inicialmente un barrido general para detectar elementos presentes en superficie y se registraron espectros de alta resolución de las regiones de interés. En las tres muestras que contienen níquel, el % atómico obtenido para el aluminio a partir de los barridos generales puede estar infra cuantificado debido al solapamiento de las señales Al 2s y Ni 3s.



Figura 3.7: Equipo de espectrometría Spectrometer Kratos AXIS Supra (*AXIS Supra+ Automated, Multi-Technique Imaging X-Ray Photoelectron Spectrometer*, n.d.).

Con el estudio de XPS se precisa determinar los estados de oxidación del níquel y qué especies de níquel hay en el catalizador; a su vez permite conocer la composición química superficial, lo cual es clave para la catálisis heterogénea permitiendo distinguir entre especies claves de níquel que son relevantes para los procesos de hidrogenación. Es posible que existan errores instrumentales asociados a estas mediciones, como el desplazamiento de los picos de enlace que se detectan analizando la carga superficial de la muestra, errores en la asignación de especies debido al solapamiento de picos de enlace, la contaminación superficial que generalmente se detecta con señales de carbono y oxígeno, y desplazamientos en los picos encontrados dada una calibración deficiente.

4. Resultados y Análisis

4.1 Síntesis de catalizadores por impregnación

Para iniciar la síntesis del catalizador, se pesaron 500 mg de zeolita en una balanza de alta precisión, como se observa en la Figura 4.1, sobre la cual se realizó un proceso de impregnación química para incluir el metal (en este caso, níquel) en su matriz cerámica. Como precursor se utilizó acetato de níquel (II) tetrahidratado $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$. La fórmula empleada para calcular la cantidad de precursor necesaria para obtener diferentes concentraciones de níquel (5%, 10%, y 15%) fue la siguiente:

$$g_{\text{Metal}} = \frac{0.5 g_{\text{ZEO}} - 1}{\frac{1}{\text{Porcentaje}} - 1} \times \frac{\text{mol}_{\text{Metal}}}{g_M} \times \frac{\text{mol}_{\text{Precursor}}}{\text{mol}_{\text{Metal}}} \times \frac{g_{\text{Precursor}}}{\text{mol}_{\text{Precursor}}} \quad (2)$$

La ecuación presentada permite calcular la masa de precursor metálico necesaria para lograr una carga específica de níquel en el soporte zeolítico. En ella, g_{Metal} es la masa de metal a incorporar en la zeolita. El término $\frac{0.5 g_{\text{ZEO}} - 1}{\frac{1}{\text{Porcentaje}} - 1}$ corresponde a la fracción másica de metal deseada, considerando una masa fija de soporte de 0,5 g de zeolita (g_{ZEO}) y el porcentaje en peso de níquel a impregnar (%). El factor $\frac{\text{mol}_{\text{Metal}}}{g_M}$ transforma la masa del metal en moles, usando la masa molar del níquel (g_M). A continuación, $\frac{\text{mol}_{\text{Precursor}}}{\text{mol}_{\text{Metal}}}$ introduce la relación estequiométrica entre el metal y el precursor elegido (por ejemplo, nitrato de níquel hexahidratado), que depende de la composición química de dicho precursor. Finalmente, $\frac{g_{\text{Precursor}}}{\text{mol}_{\text{Precursor}}}$ corresponde a la masa molar del precursor, lo que permite expresar el resultado final en gramos de precursor, es decir, la cantidad real que debe pesarse para sintetizar el catalizador con la carga metálica deseada.

Con esta fórmula se determinó la cantidad de precursor en porcentaje peso-peso para cada concentración. Para una concentración de 10% de níquel, se emplearon 234 mg de acetato de níquel; para 5%, 106 mg ; y para 15%, 353.6 mg (Bermejo Herrera, 2017).



Figura 4.1: Pesaje de 500 mg de zeolita como soporte del catalizador.

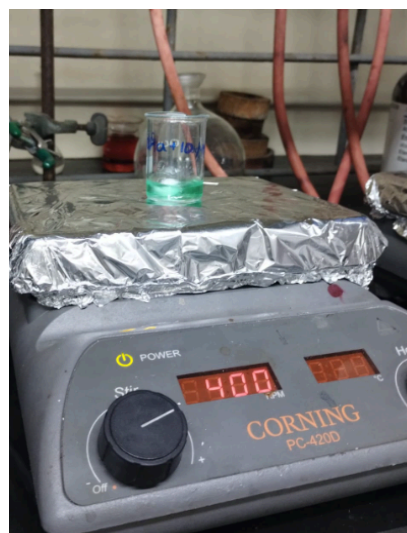


Figura 4.2: Disolución del acetato de níquel en agua Milli-Q para preparar la solución de impregnación.

Posteriormente, se disolvió la cantidad correspondiente de precursor de acuerdo con el cálculo previo: 106 mg de acetato de níquel para ZEO5Ni, 234 mg para ZEO10Ni y 353,6 mg para ZEO15Ni, en 5 mL de agua Milli-Q; tal como se muestra en la Figura 4.2 utilizada por su pureza y capacidad de reducir interferencias experimentales. La solución de acetato de níquel se agitó por 10 minutos hasta la disolución completa. Posteriormente, se añadieron 500 mg de zeolita a la solución y se agitó continuamente a 60 °C con un agitador magnético como se observa en la Figura 4.3 y 4.4, esto se realizó hasta evaporación parcial. La mezcla resultante se secó en horno durante toda la noche para garantizar la eliminación total de humedad, esto se aprecia en la Figura 4.5.

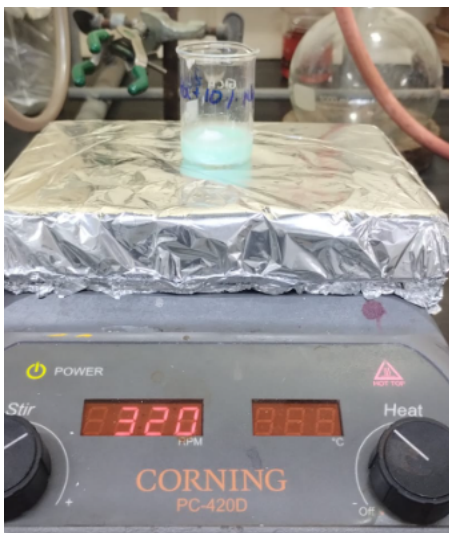


Figura 4.3: Adición de 500 mg de zeolita a la solución de acetato de níquel y agua.



Figura 4.4: Secado tras agitar en la plancha eléctrica a 60 °C con agitador magnético.

Este procedimiento de impregnación asegura una adecuada dispersión del precursor metálico sobre la superficie de la zeolita, lo cual es fundamental para promover la interacción entre el níquel y el soporte. Además, el secado previo permite obtener una mezcla homogénea y estable; condición necesaria para que el posterior tratamiento térmico genere especies catalíticamente activas y bien ancladas en la matriz de la zeolita.



Figura 4.5: Secado completo de la mezcla de zeolita y acetato de níquel en horno durante toda la noche.



Figura 4.6: Sistema de calcinación en horno tubular con atmósfera de nitrógeno.

La mezcla seca de zeolita y acetato de níquel se sometió a calcinación en un horno tubular, tal como se muestra en la Figura 4.6, en atmósfera de nitrógeno a 0.12 Pascales (sin flujo

constante) para evitar la formación de especies no deseadas como óxidos. Aunque se puede usar cualquier gas inerte (como el argón), se optó por el nitrógeno por su bajo costo. Las condiciones de calcinación fueron de 600°C durante 3 horas, con una rampa de calentamiento de 5°C/min durante 2 horas (Palanichamy et al., 2022). Este tratamiento térmico elimina el acetato de níquel, asegurando que el catalizador resultante esté compuesto solo de zeolita y níquel.

El material obtenido tras la calcinación corresponde al catalizador activo en forma final, tal como se ve en la Figura 4.7 con una fase metálica estabilizada sobre el soporte. Con estas características, el catalizador se encuentra listo para ser evaluado en condiciones de reacción, lo que permite correlacionar sus propiedades estructurales con el desempeño catalítico en procesos de hidrogenación.



Figura 4.7: Catalizador de zeolita y níquel después de la calcinación a 600 °C.

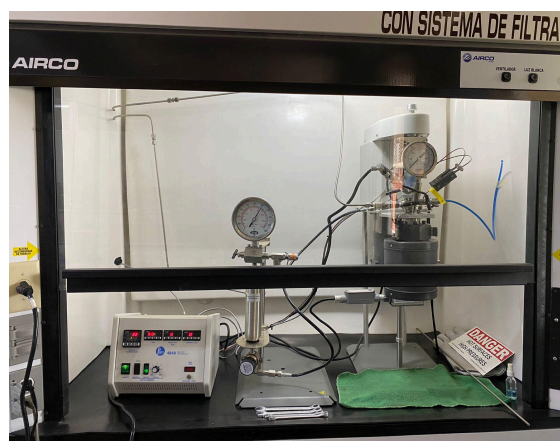


Figura 4.8: Preparación del reactor de hidrogenación Parr para la reacción catalítica.

Una vez sintetizado y sometido al tratamiento térmico, el desempeño catalítico se evaluó en un reactor Parr 4598 de 100 mL, acoplado a un controlador 4848 (Parr Instrument Company). En el reactor se introdujeron 0,1 g de catalizador y 2 ml de la mezcla de BT y DBT. La reacción de hidrogenación se realizó a 150 °C, bajo una presión de 70 bar y con una agitación de 1000 rpm tal como se aprecia en la Figura 4.8. Durante el proceso se registraron las variaciones de presión indicadas en el controlador. La reacción continuó hasta que la presión mostró una variación de solo 0.1 bar en un intervalo de dos horas, indicando la finalización de la catálisis.

Este procedimiento se replicó para cada catalizador con concentraciones de níquel de 5%, 10% y 15%.

Finalizada la reacción y tras enfriar el sistema a temperatura ambiente, el catalizador fue recuperado por filtración, mientras que la fase líquida, como se ve en la Figura 4.9 se analizó mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS), empleando un cromatógrafo Shimadzu QP2010 Ultra con una columna capilar de 30 m de longitud, 0,25 mm de diámetro interno y 0,25 μm de espesor de película.



Figura 4.9: Líquidos orgánicos de BT y DBT utilizados como reactantes en el proceso de hidrogenación.

Posteriormente, se caracterizó la composición química del catalizador y de las moléculas de BT y DBT mediante GC-MS, lo que permitió correlacionar los espectros obtenidos con los resultados de la reacción de hidrogenación y establecer si esta fue parcial o total en función de la concentración de níquel empleada.

Para la caracterización morfológica y estructural se aplicaron diferentes técnicas: las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se obtuvieron con un microscopio Hitachi HF-3300 (I2TEM-Toulouse); el análisis de SEM/EDS se llevó a cabo en el equipo Helios NanoLab600i; y los estudios de XPS se realizaron utilizando un espectrómetro Kratos AXIS Supra.

4.2 Análisis del desempeño de catalizador de zeolita y níquel mediante reactor Parr y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.

Inicialmente, en esta primera etapa se evaluó el proceso de hidrogenación en el reactor Parr para el LOHC de BT/DBT junto con el catalizador sintetizado de Zeolita y Níquel en diversas concentraciones; esto con el fin de analizar cuál era el mejor resultado obtenido según la concentración de níquel que se utilizara en el proceso.

Para comenzar, se analizó la zeolita sin níquel añadido con el fin de verificar que la actividad de hidrogenación se debe exclusivamente al níquel, mientras que la zeolita solo funciona como soporte y no promueve la hidrogenación de BT/DBT, como se muestra en la Figura 4.10.

El proceso se inició a 150 °C y una presión de 72 bar. Durante toda la medición, que tuvo una duración de 37000 segundos (10,28 horas), no se observó actividad de hidrogenación del BT/DBT, lo que confirma que la zeolita, por sí sola, no posee capacidad catalítica para esta reacción.

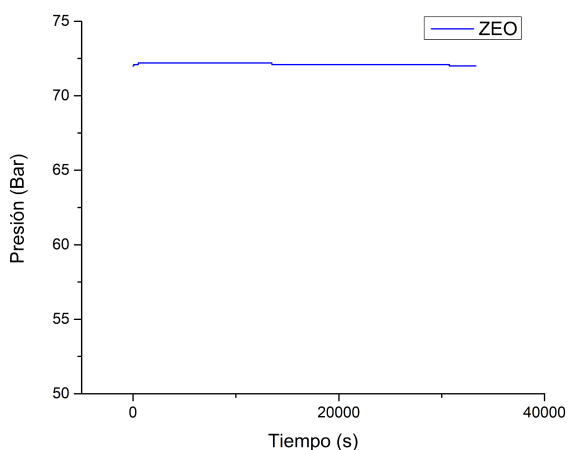


Figura 4.10: Curva de hidrogenación del reactor Parr de BT/DBT con únicamente el soporte de zeolita.

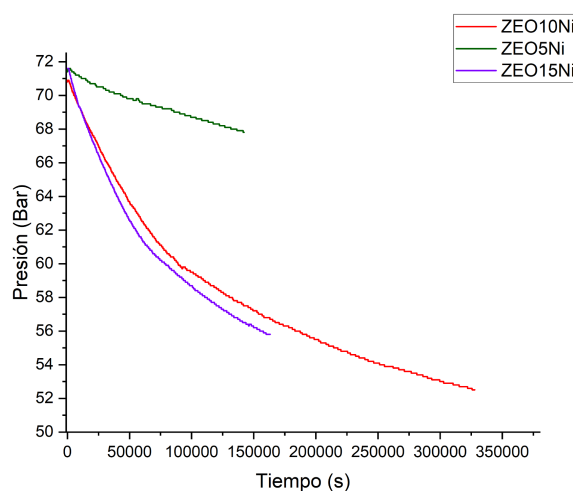


Figura 4.11: Curvas de hidrogenación (presión vs. Tiempo) obtenidas en el reactor Parr, para los catalizadores de Ni-Zeolita con 5%(ZEO5Ni), 10% (ZEO10Ni) y 15% de níquel (ZEO15Ni)

La hidrogenación de la mezcla de BT/DBT fue evaluada empleando catalizadores de zeolita con diferentes concentraciones de níquel (5%, 10% y 15% , porcentaje en peso). En todos los casos se observó una disminución progresiva de la presión del sistema a lo largo del tiempo (Figura 4.11); lo que confirma el consumo de hidrógeno y por tanto, la ocurrencia efectiva del proceso de hidrogenación (He et al., 2018).

4.2.1 Efecto de la concentración de níquel en la velocidad y la capacidad de reacción

De acuerdo con lo observado en la Figura 4.11, mientras el catalizador con 5 % de níquel (ZEO5Ni) presentó una variación de la presión de aproximadamente 4.5 bar, luego de transcurrir 150000 s, los catalizadores de con 10 % y 15 % de níquel (ZEO10Ni y ZEO15Ni, respectivamente) mostraron una variación de la presión muy superior, alcanzado valores de 14 bar y 16 bar respecto al valor inicial de hidrógeno con el que se inició el proceso, respectivamente, para el mismo intervalo de tiempo. Adicionalmente, y como lo muestra la curva para ZEO10Ni, la variación de la presión continua más allá de 30000 s, demostrando que los catalizadores no logran alcanzar un estado de saturación por la absorción de H.

Por lo tanto, se encontró que el catalizador con 15% de níquel (ZEO15Ni) presentó la cinética de reacción más rápida. Sin embargo, esta alta velocidad se vio acompañada de una capacidad de absorción más limitada, atribuible a la saturación temprana de los sitios activos. Este comportamiento puede estar relacionado con la aglomeración de las partículas de níquel a altas concentraciones, lo que ocasiona el bloqueo parcial de los poros de la zeolita y reduce la superficie accesible para la absorción de hidrógeno (Joo et al., 2009).

En contraste, el catalizador con 5% de níquel (ZEO5Ni) mostró la reacción más lenta. Este resultado sugiere que una baja carga metálica limita significativamente la disponibilidad de sitios activos, reduciendo tanto la velocidad de reacción como la eficiencia global del proceso (Kim et al., 2018).

El catalizador ZEO10Ni, con un 10% de níquel, exhibió el desempeño más equilibrado. Este material combinó una velocidad de reacción adecuada con la mayor capacidad de absorción de hidrógeno entre las muestras analizadas. En esta concentración intermedia, los sitios activos parecen estar mejor distribuidos y los poros de la zeolita permanecen accesibles, lo

que optimiza el proceso catalítico (Han et al., 2020). En consecuencia, el ZEO10Ni se perfila como la opción más prometedora, tal como se observa en la Figura 4.11 al lograr un balance adecuado entre rapidez y eficiencia de absorción.

4.2.2 Comparación con catalizadores comerciales

La comparación de ZEO10Ni con catalizadores de referencia tales como el Raney-Níquel, un catalizador comercial y el KCC (10% Ni) evidenció diferencias significativas en la cinética del proceso. Mientras que el Raney-Níquel, preparado en el grupo de GISIOMICA-UNIVALLE por el M.Sc Julián Vanegas y la Dra. Malka Irina Mora. El Raney-Níquel completó la reacción en aproximadamente 13,9 horas y el KCC (10% Ni) en 15 horas, el ZEO10Ni requirió alrededor de 91,7 horas para alcanzar el mismo nivel de conversión, como se observa en la Figura 4.12.

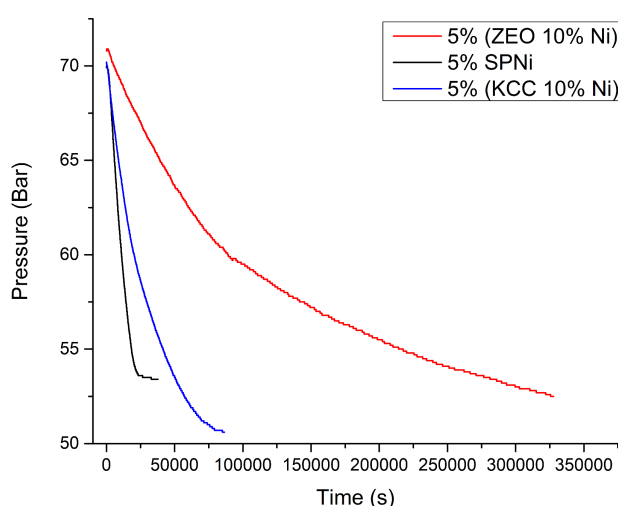


Figura 4.12: Curvas de hidrogenación, obtenidas en el reactor Parr, empleando el catalizador comercial Raney-Níquel (SPNi); un catalizador de Ni-KCC, impregnado con 10 % Ni (KCC 10% Ni); y el catalizador ZEO10Ni. (Información compartida por Julián Vanegas y Malka Irina Mora, de su trabajo de investigación sobre catalizadores de níquel en nanoesferas de sílice KCC-1).

En la Figura 4.12 el valor de 5% indicado en la leyenda corresponde al porcentaje en peso de catalizador utilizado en la reacción respecto al sustrato, y no a la concentración metálica presente en cada material. Esta aclaración es importante porque al tratarse de catalizadores

con diferentes precursores de níquel y, por tanto, distintas masas molares y composiciones, la comparación directa en términos de porcentaje de níquel sería imprecisa. De este modo, el uso del 5% en peso de cada catalizador asegura condiciones equivalentes de reacción, permitiendo contrastar adecuadamente su desempeño en la hidrogenación.

A pesar de esta cinética considerablemente más lenta, el ZEO10Ni mostró una capacidad de absorción de hidrógeno comparable a la de los catalizadores de referencia. Este hallazgo sugiere que, aunque el ZEO10Ni no resulta ideal para aplicaciones que demandan una hidrogenación rápida, sí constituye una alternativa viable en procesos donde se prioriza la estabilidad y la mayor conversión posible.

Las diferencias en el desempeño pueden explicarse por la naturaleza estructural de los catalizadores. El Raney-Níquel y el KCC presentan una alta superficie específica y una mayor accesibilidad de sitios activos, lo que favorece una cinética acelerada (Lee et al., 2013; Kim et al., 1999). En contraste, el ZEO10Ni, aunque conserva una distribución adecuada de níquel y una estructura porosa activa, podría estar limitado por una menor densidad de sitios activos accesibles y por restricciones difusionales dentro de los poros de la zeolita (Chang et al., 2015).

4.3 Caracterización por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas GC-MS

4.3.1 Análisis del BT/DBT con Zeolita sin Níquel

Se llevó a cabo un análisis de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) con el objetivo de verificar la efectividad del proceso de hidrogenación observado en el reactor Parr. Este análisis permitió obtener resultados más consolidados que respaldan la validez del proceso de hidrogenación. Como parte del estudio, inicialmente se analizó una muestra de BT/DBT con únicamente zeolita como catalizador con el propósito de confirmar que no ocurrió ninguna reacción de hidrogenación, tal como se mencionó previamente en la Figura 4.10.

Adicionalmente, los experimentos de GC-MS sobre el soporte sin la parte metálica permitió establecer una línea base esencial para la comparación con los soportes impregnados de Ni. De esta manera, el análisis cromatográfico se convierte en un punto de referencia

fundamental que facilita la identificación de cambios en los perfiles de retención y la validación de la actividad catalítica asociada al níquel soportado en la zeolita.

En los resultados de la cromatografía de gases, los picos detectados entre 20 y 21 minutos corresponden al BT, mientras que los picos observados entre 32,5 y 36 minutos se asocian al DBT. Estas asignaciones se pueden apreciar en las Figuras 4.13, que muestran claramente los tiempos de retención característicos de cada compuesto en las condiciones experimentales utilizadas.

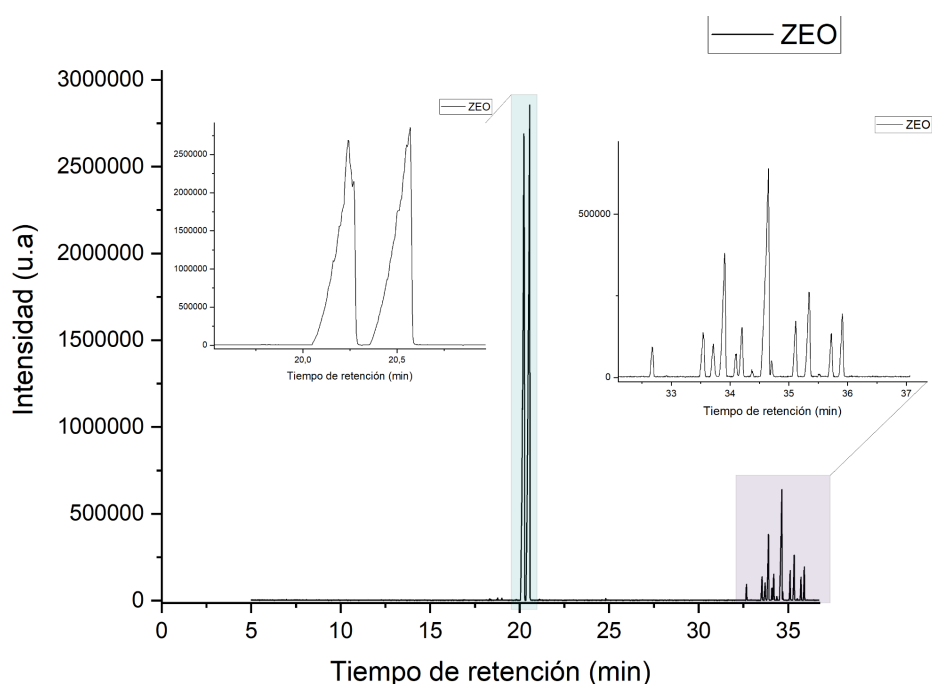


Figura 4.13: Espectro de GC realizada para la muestra de BT/DBT con zeolita, Los picos observados en la zona sombreada en azul están asociados al BT, mientras que los picos observados en la zona sombreada en morado están asociados al DBT.

En este análisis es importante tener presente las fragmentaciones del ion molecular que se dan en el estudio de GC-MS son el resultado de la ruptura del ion con la masa más alta correspondiente a la molécula intacta ionizada en fragmentos más pequeños durante el proceso de ionización en el espectrómetro de masas. Hay tres conceptos claves que son necesarios tener presente en el estudio de GC-MS (McLafferty, n.d.):

1) La separación de las moléculas en el MS, las cuales entran por el GC a la fuente de ionización donde se convierten en iones.

2) La formación del ion molecular que ocurre durante la ionización donde se forma el ion molecular al perder o ganar un electrón. Este ion conserva la masa total de la molécula original y apareciendo como un pico en el espectro de masas con una relación masa-carga (m/z) igual al peso molecular de la molécula.

3) La fragmentación, debido a la energía del proceso de ionización. El ion molecular puede ser inestable y romperse en fragmentos más pequeños, que también se ionizan produciendo diferentes especies iónicas y radicales.

La importancia de estas fragmentaciones reside en que los fragmentos generados tienen patrones específicos según la estructura química de la molécula original. Estos patrones son como una “huella dactilar” que permite identificar el compuesto. Además, es posible tener una verificación del ion molecular al comprobar su masa exacta; por ello, las fragmentaciones permiten confirmar y complementar la identificación del compuesto que se está analizando.

Con la información anterior se procede entonces a analizar los picos característicos de GC para el BT y el DBT; de esta forma se toma el espectro de MS para identificar los iones moleculares de cada especie. Para esto es esencial recordar que el peso molecular del BT es de 182 g/mol, y sus fragmentaciones de iones más comunes suelen ser la pérdida de un grupo metilo $-\text{CH}_3$ dejando a la molécula con un m/z de 167, la pérdida de un grupo bencilo $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ con m/z de 91, siendo este el que comúnmente se asocia con una alta estabilidad que es característica de los compuestos aromáticos (Beynon & Saunders, 1960). Por otro lado, el DBT tiene un peso molecular de 272 g/mol, sus fragmentos más comunes son la pérdida de un grupo bencilo $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ con m/z de 181, el cual genera un fragmento que coincide con el ion molecular del BT y la pérdida de ambos grupos bencilos que forman nuevamente el ion tropilio con m/z de 91 (McLafferty, n.d.).

Ya que se identificaron los iones de fragmentación molecular más característicos de cada especie, entonces se analizan los resultados obtenidos de la espectrometría de masas. Como se puede apreciar en la Figura 4.14, se observa que el espectrograma muestra picos intensos en 182, 167 y 91, los cuales están asociados con la especie del BT; por ello se corrobora que el BT es la especie que se está analizado. Ahora bien, en la Figura 4.15 se logran observar picos intensos característicos del DBT, como el 272, 181 y 91, lo que permite afirmar que la especie del DBT está presente. Ambos resultados obtenidos evidencian que no hay ningún

tipo de hidrogenación que haya ocurrido, dado que se conserva la masa molecular característica de cada especie (BT/DBT) sin alteraciones.

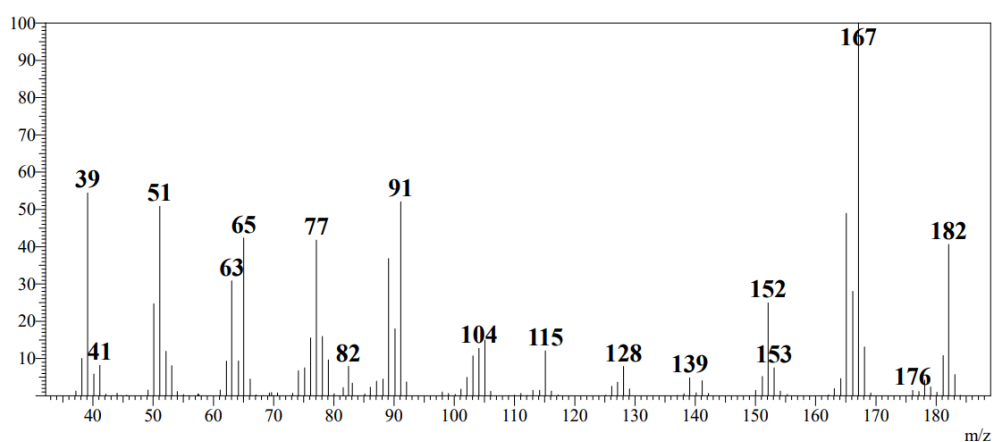


Figura 4.14: Espectroscopia de masas de la muestra de BT/DBT con zeolita, enfocada en la parte del BT.

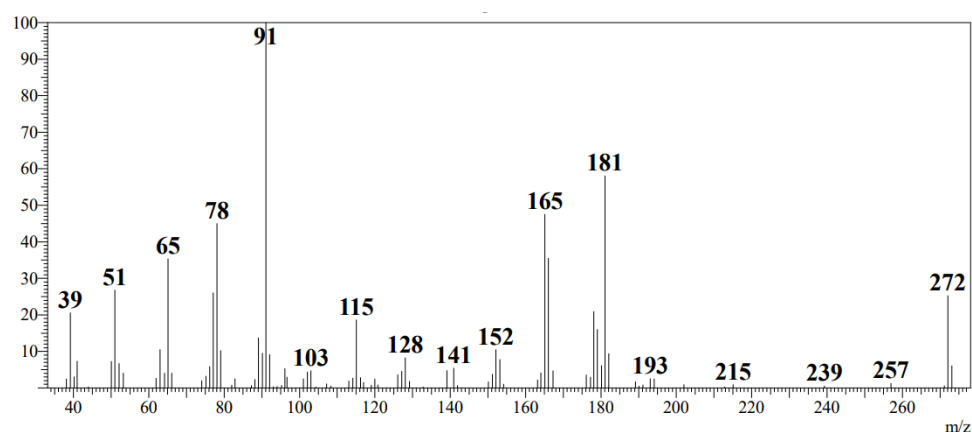


Figura 4.15: Espectroscopia de masas de la muestra de BT/DBT con zeolita, enfocada en la parte del DBT.

4.3.2 Análisis del BT/DBT con Zeolita y 5% Níquel

En la Figura 4.16 se presenta un espectro de GC obtenido del sistema ZEO5Ni (zeolita impregnada con 5% de Níquel). En el espectro, los primeros 10 picos observados en el rango de tiempo de retención entre 18 y 20,5 min están asociados al BT, mientras que los picos observados en el intervalo de tiempo de retención entre 32,5 y 36 min corresponden al DBT (Pavia et al., 2014) (Taylor & Jones, 1998).

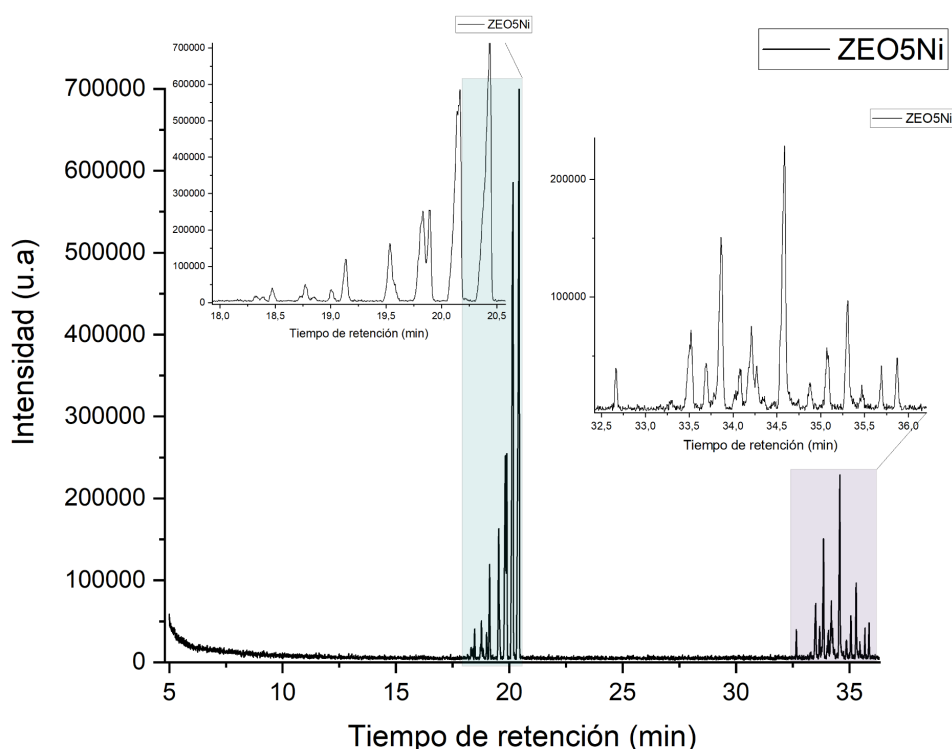


Figura 4.16: Espectro obtenido de la cromatografía de gases realizada para la muestra de BT/DBT con zeolita y 5% níquel, con el BT que es la zona azul, muestra sus picos característicos en torno a 20 min y el DBT que es la zona morada, al rededor de 35 min.

Al analizar en mayor detalle la región sombreada en azul (región asociada al BT), se evidencia que la inclusión de 5% de níquel al soporte de zeolita permitió que los tiempos de retención disminuyeran. Este comportamiento es consistente con el proceso de hidrogenación que ocurre en las moléculas de BT/DBT, donde los picos del BT ahora se encuentran en un rango entre 18,5 y 20,5 minutos (Taylor & Jones, 1998). En condiciones de hidrogenación total, el BT presenta 6 picos característicos, mientras que los picos más pequeños pueden atribuirse a hidrogenaciones parciales (Pavia et al., 2014).

En el caso del DBT (zona sombreada en morado), observamos un espectro con muchos más picos que los observados en el BT, debido a la mayor complejidad estructural del DBT (Pavia et al., 2014). Los picos de mayor intensidad suelen corresponder a productos de hidrogenación total, mientras que los picos más pequeños se atribuyen a hidrogenaciones parciales (Taylor & Jones, 1998).

En la Figura 4.17, se observa un ejemplo de hidrogenación parcial con un pico en 188 m/z, lo cual indica que se han añadido 6 hidrógenos a la molécula original. Teóricamente, en el BT existen 12 hidrógenos disponibles para ocupar los enlaces libres en su estructura, lo que llevaría su peso molecular de 182 m/z (peso inicial del BT) a 194 m/z en una hidrogenación completa (Pavia et al., 2014).

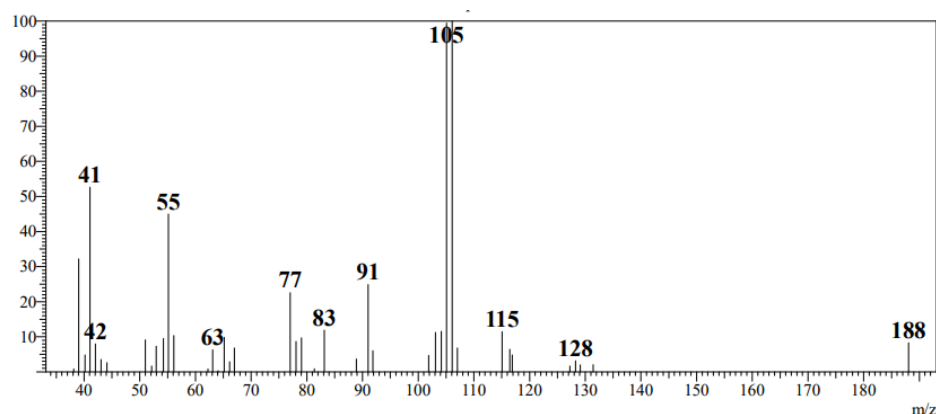


Figura 4.17: Espectroscopia de masas de la muestra de BT/DBT con zeolita y 5% níquel, enfocada en la parte del BT, donde se halló una hidrogenación parcial, con un valor de 188 m/z.

Adicionalmente, en la Figura 4.18 se detecta otra hidrogenación parcial más sutil, con la adición de solo 2 hidrógenos, resultando en un pico de 184 m/z. Esto refuerza la idea de que el proceso de hidrogenación en esta muestra es heterogéneo, generando tanto productos parcialmente como totalmente hidrogenados (Taylor & Jones, 1998).

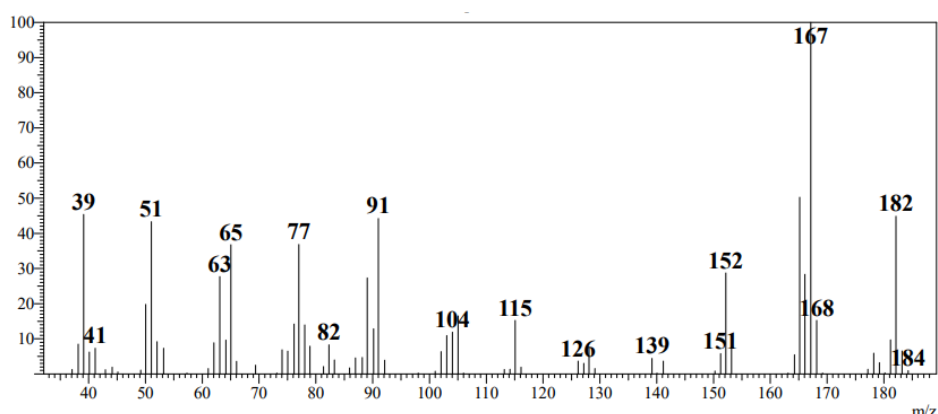


Figura 4.18 : Espectroscopia de masas de la muestra de BT/DBT con zeolita y 5% níquel, enfocada en la parte del BT, donde se halló una hidrogenación parcial con un valor de 184 m/z.

Por otra parte, en el caso de una hidrogenación completa, la molécula de DBT alcanzaría un peso molecular de 284 m/z. Sin embargo, en el análisis con zeolita y níquel al 5% no se observa una hidrogenación total del DBT. Tal como se muestra en la Figura 4.19, únicamente se detecta un pico en 278 m/z, lo que indica una hidrogenación parcial con la adición de 6 hidrógenos a la molécula (Pavia et al., 2014).

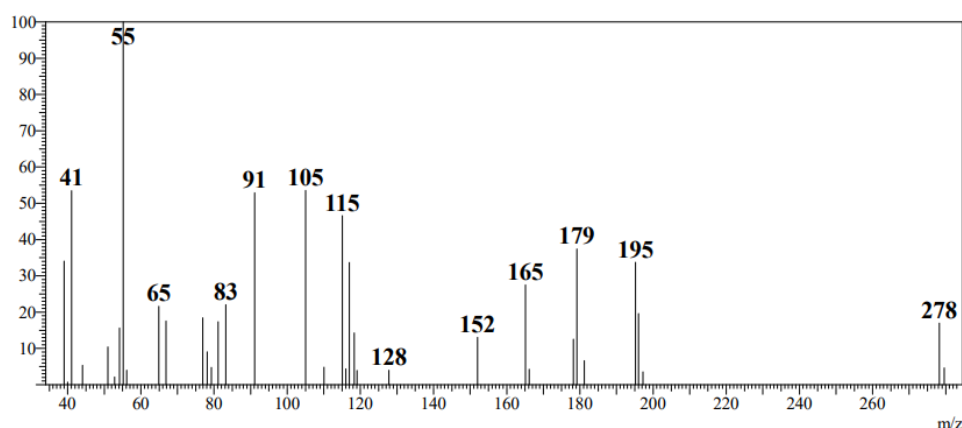


Figura 4.19: Espectroscopia de masas de la muestra de BT/DBT con zeolita y 5% níquel, enfocada en la parte del DBT, donde se halló una hidrogenación parcial con un valor de 278 m/z.

De manera similar, en la Figura 4.20 se observa un pico en 272 m/z, lo que confirma que el DBT no ha sido completamente hidrogenado incluso con la presencia del catalizador (Taylor & Jones, 1998). Estos resultados resaltan la limitada actividad catalítica del níquel al 5% en combinación con zeolita para la hidrogenación total del DBT.

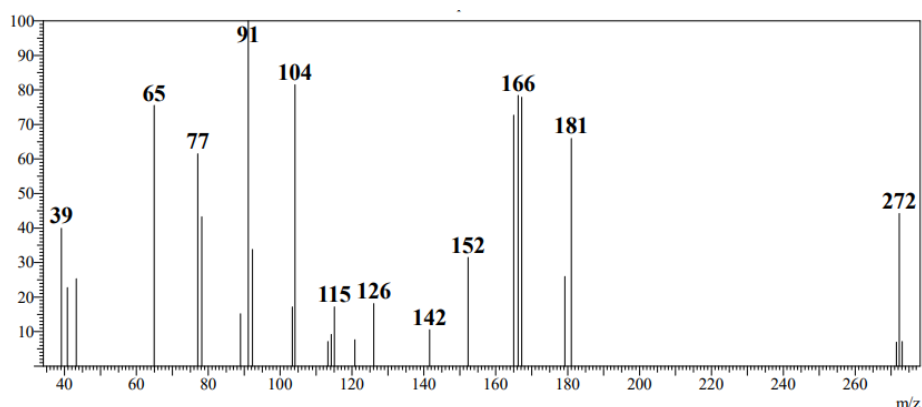


Figura 4.20 : Espectroscopia de masas de la muestra de BT/DBT con zeolita y 5% níquel, enfocada en la parte del DBT, donde no hubo ningún tipo de hidrogenación, obteniendo nuevamente el valor de masa molar del DBT que es de 272 m/z.

4.3.3 Análisis del BT/DBT con Zeolita y 10% Níquel

Siguiendo un análisis análogo a los previamente descritos, se estudió el comportamiento del sistema BT/DBT en presencia del catalizador compuesto por zeolita y una concentración de 10% de níquel. En la Figura 4.21, se presenta el análisis de cromatografía de gases donde se observó que este catalizador produjo los mejores resultados entre todas las muestras analizadas.

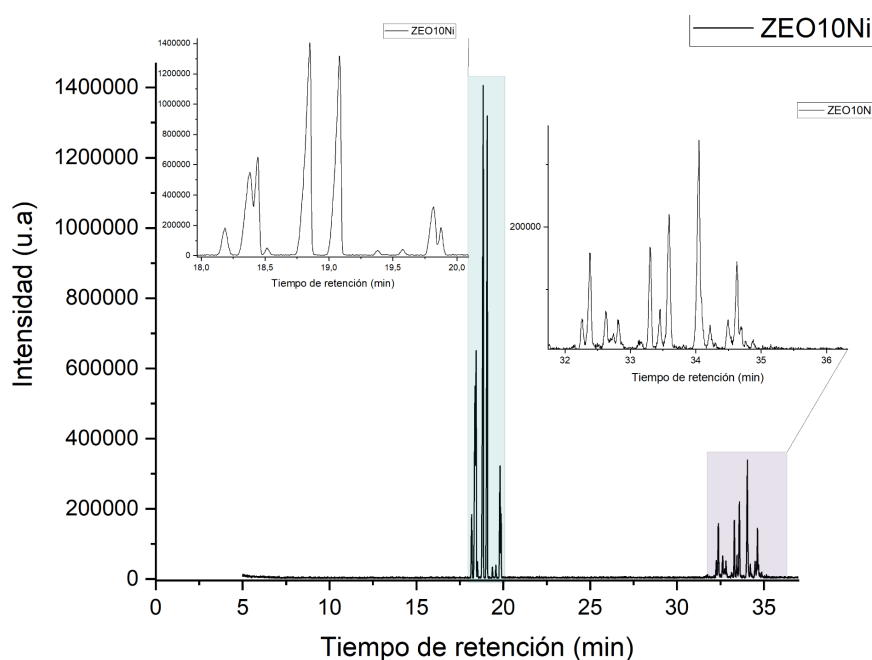


Figura 4.21: Espectro obtenido de la cromatografía de gases realizada para la muestra de BT/DBT con zeolita y 10% níquel, con el BT que es la zona azul, muestra sus picos característicos en torno a 19 min y el DBT que es la zona morada, al rededor de 33 min.

Para el caso del BT, como se observa en la Figura 4.21 en la zona azul, los tiempos de retención disminuyeron considerablemente, ubicándose los picos característicos entre 18 y 20 minutos, lo que sugiere un mayor grado de hidrogenación en comparación con las muestras previas. Los espectros muestran los seis picos característicos del BT, incluyendo dos picos muy intensos que indican hidrogenación total de la especie, junto con otros picos menores que corresponden a hidrogenaciones parciales (Pavia et al., 2014), (Taylor & Jones, 1998). El análisis por espectrometría de masas confirmó que en su mayoría, las moléculas de BT presentan hidrogenación completa, con un pico predominante en 194 m/z, correspondiente al peso molecular del BT completamente hidrogenado (Smith & White, 2015).

Tal como se observa en la Figura 4.22, el espectro muestra una hidrogenación total del BT, evidenciada por un pico predominante en 194 m/z correspondiente al peso molecular de la molécula completamente hidrogenada.

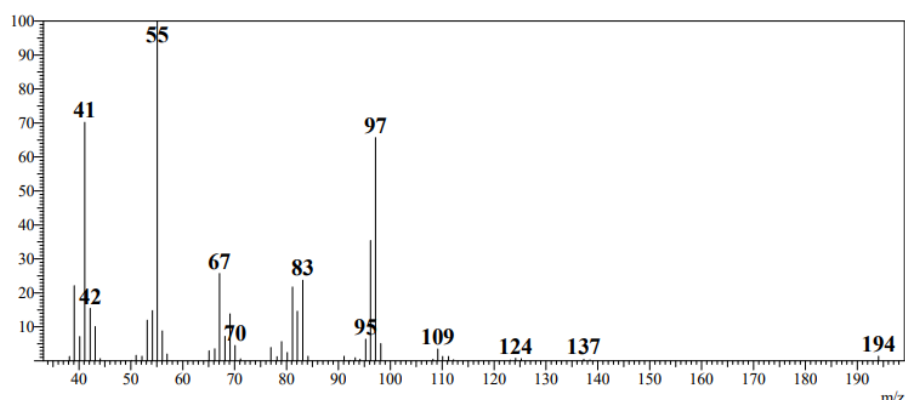


Figura 4.22 : Espectroscopia de masas de la muestra de BT/DBT con zeolita y 10% níquel, enfocada en la parte del BT, donde hubo una hidrogenación total de la especie, obteniendo un valor de masa molar de 194 m/z.

Por otro lado, las Figuras 4.23 y 4.24 presentan picos en 188 m/z y 192 m/z, respectivamente, que corresponden a hidrogenaciones parciales. Aunque estas hidrogenaciones no son completas, los valores obtenidos están muy próximos a los requeridos para alcanzar la hidrogenación total, lo que indica que el catalizador de zeolita con 10% de níquel es eficiente en promover reacciones avanzadas de hidrogenación en el BT (Pavia et al., 2014) ,(Smith & White, 2015).

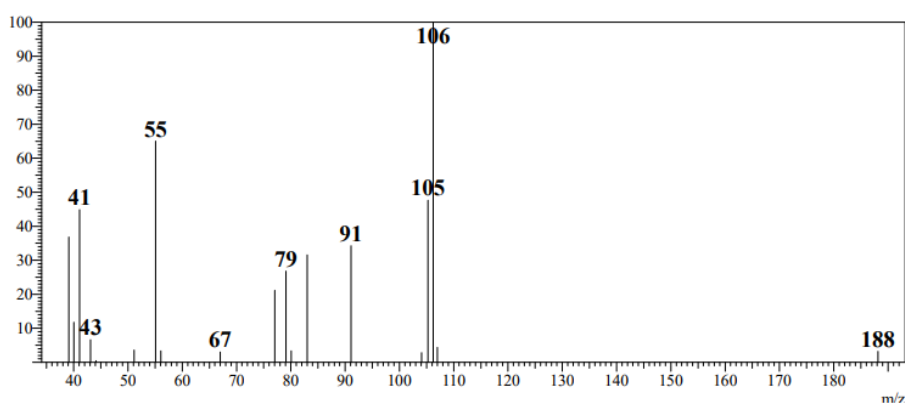


Figura 4.23 : Espectroscopia de masas de la muestra de BT/DBT con zeolita y 10% níquel, enfocada en la parte del BT, donde hubo una hidrogenación parcial de la especie, obteniendo un valor de masa molar de 188 m/z.

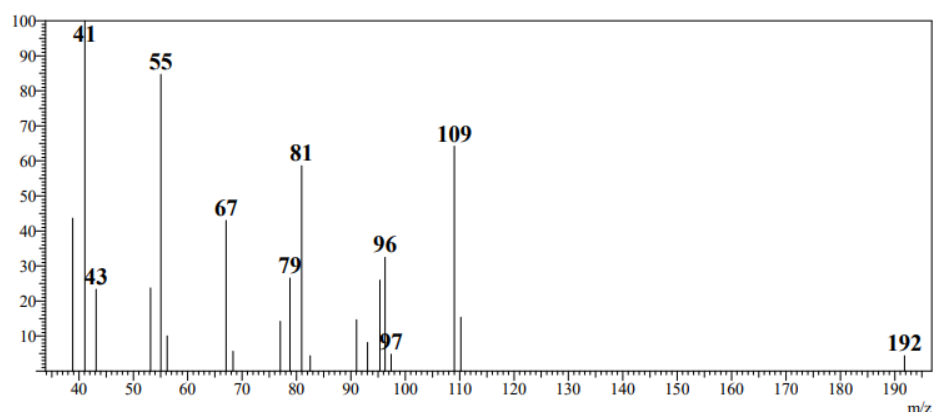


Figura 4.24 : Espectroscopia de masas de la muestra de BT/DBT con zeolita y 10% níquel, enfocada en la parte del BT, donde hubo una hidrogenación parcial de la especie, obteniendo un valor de masa molar de 192 m/z.

En el caso del DBT, como se muestra en la Figura 4.21 en la zona morada, también se observó una disminución en los tiempos de retención, con los picos característicos localizados entre 32 y 35 minutos. Al igual que en los análisis previos, se presenta una gran cantidad de picos, donde uno destaca por su intensidad correspondiente a una hidrogenación completa, mientras que los demás picos, de menor intensidad, representan hidrogenaciones parciales o moléculas no hidrogenadas (Taylor & Jones, 1998). Estos resultados reflejan que aunque el catalizador al 10% de níquel es altamente eficiente para la hidrogenación del BT, el DBT sigue presentando una mezcla de productos con distintos grados de hidrogenación, evidenciando una mayor complejidad en el proceso.

En el caso del DBT se observaron pocas hidrogenaciones totales. De hecho, únicamente se identificó una hidrogenación casi completa, como se muestra en la Figura 4.25, donde el espectro presenta un pico en 284 m/z, correspondiente al peso molecular del DBT con 12 hidrógenos incluidos en su estructura molecular, implicando que únicamente se hidrogenan dos de sus anillos (Taylor & Jones, 1998).

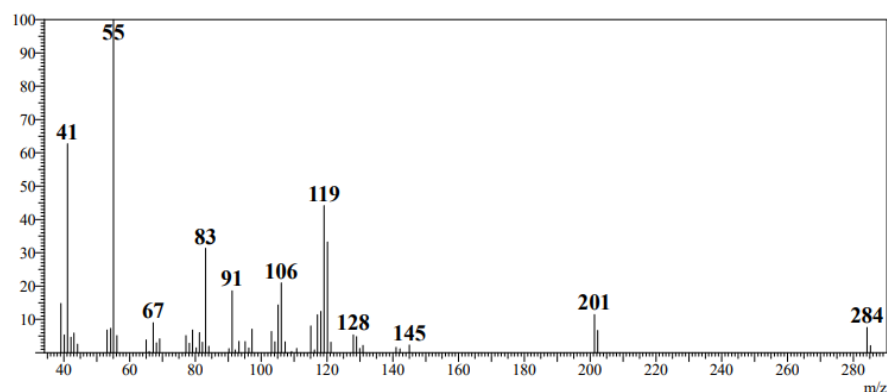


Figura 4.25 : Espectroscopia de masas de la muestra de BT/DBT con zeolita y 10% níquel, enfocada en la parte del DBT, donde se halló una hidrogenación parcial con un valor de 284 m/z.

Las demás hidrogenaciones fueron parciales con la presencia de picos menores asociados a fragmentaciones de iones moleculares, tal como se aprecia en las Figuras 4.26 y 4.27. Estos resultados resaltan la complejidad del proceso de hidrogenación del DBT, incluso en presencia de un catalizador eficiente como el de zeolita con 10% de níquel.

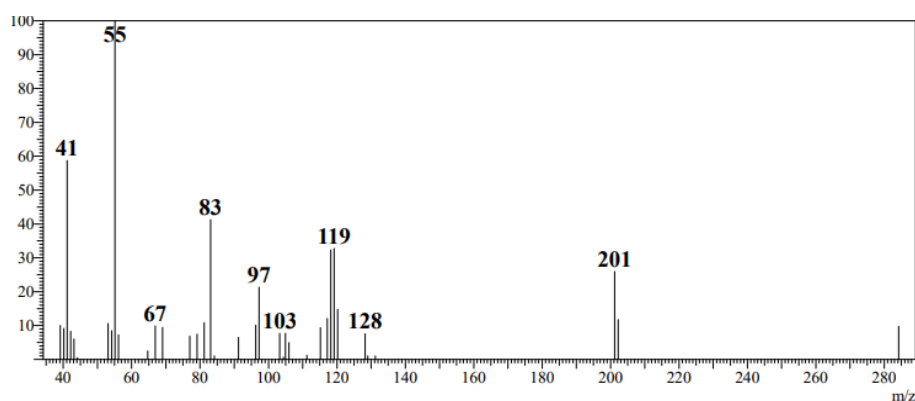


Figura 4.26 : Espectroscopia de masas de la muestra de BT/DBT con zeolita y 10% níquel, enfocada en la parte del DBT, donde se halló una hidrogenación parcial.

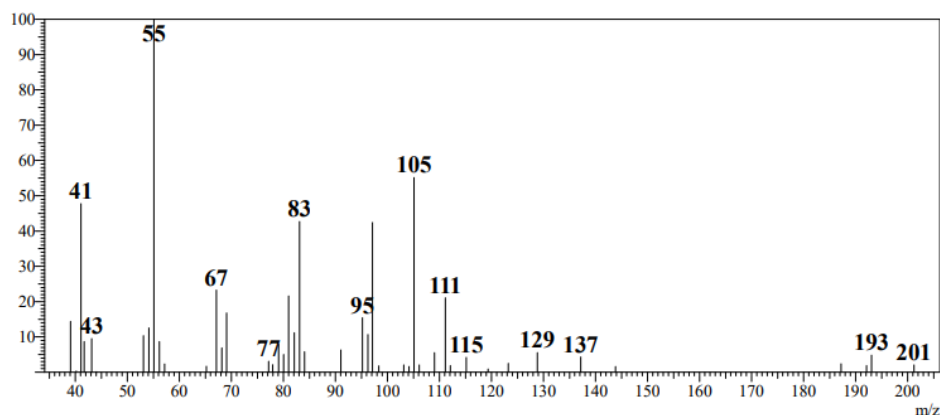


Figura 4.27 : Espectroscopia de masas de la muestra de BT/DBT con zeolita y 10% níquel, enfocada en la parte del DBT, donde se halló una hidrogenación parcial.

4.3.4 Análisis del BT/DBT con Zeolita y 15% Níquel

Por último, repitiendo los procedimientos y análisis realizados para la muestra de BT/DBT con el catalizador de zeolita y 15% níquel, en el GC de la Figura 5.20 se observan mucho más de 6 picos característicos en la parte del BT, implicando que hay una alta probabilidad de haber obtenido una gran cantidad de hidrogenaciones parciales con los dos picos de mayor intensidad donde ocurrieron posiblemente hidrogenaciones completas, se puede ver esta información al detallar la zona azul de la figura antes mencionada. Los picos del 12 al 24 son los que generalmente aparecen en la parte del DBT y coinciden con los resultados anteriormente reportados, se aprecia en la Figura 4.28 en la zona morada, notando una mayor intensidad en un único pico y otros que son menores, indicando nuevamente el grado de hidrogenación que se tuvo.

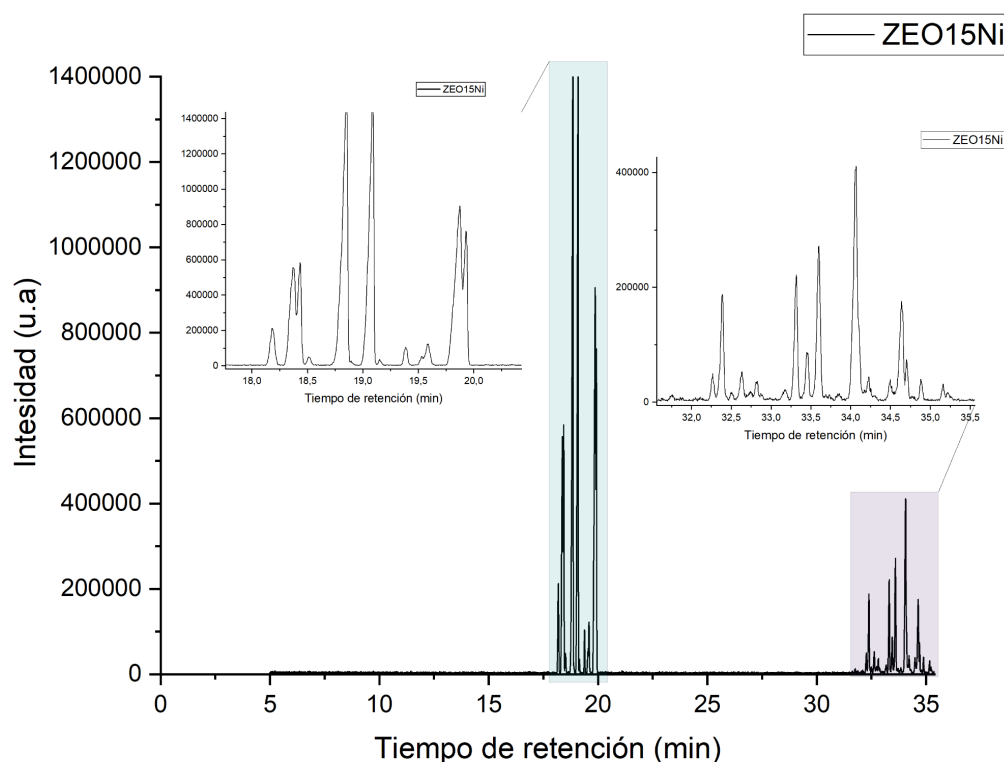


Figura 4.28 : Espectro y picos obtenido de la cromatografía de gases realizada para BT/DBT con zeolita y concentración de 15% níquel.

Tal como se mencionó anteriormente en el espectro obtenido en un MS se obtuvieron hidrogenaciones totales en la parte del BT tal como se aprecia en la Figura 4.29 con un valor de 194 m/z, ocurrió lo mismo con otro pico analizado que fue el de la Figura 4.30, pero aun así también existe la presencia de hidrogenaciones parciales tal como se observa en la Figura 4.31 con un valor de 188 m/z y también se aprecia una hidrogenación parcial en la Figura 4.32 con un valor de 192 m/z. Estos resultados son muy similares a los discutidos anteriormente en el caso del BT/DBT y el catalizador de zeolita con 10% de níquel, por ello se refuerza la hipótesis que el comportamiento entre ambos catalizadores con el 10% y 15% de níquel es similar al menos en la parte del BT dado los resultados similares en la hidrogenación de las especies de BT/DBT.

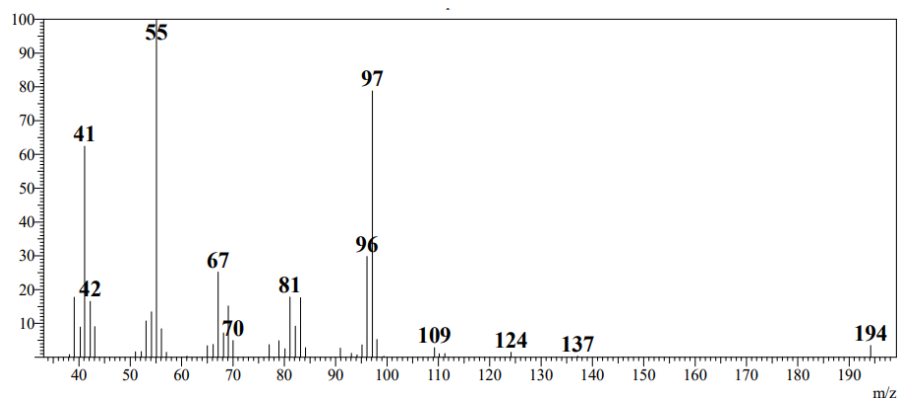


Figura 4.29 : Espectroscopia de masas de la muestra de BT/DBT con zeolita y 15% níquel, enfocada en la parte del BT, donde hubo una hidrogenación total de la especie, obteniendo un valor de masa molar de 194 m/z.

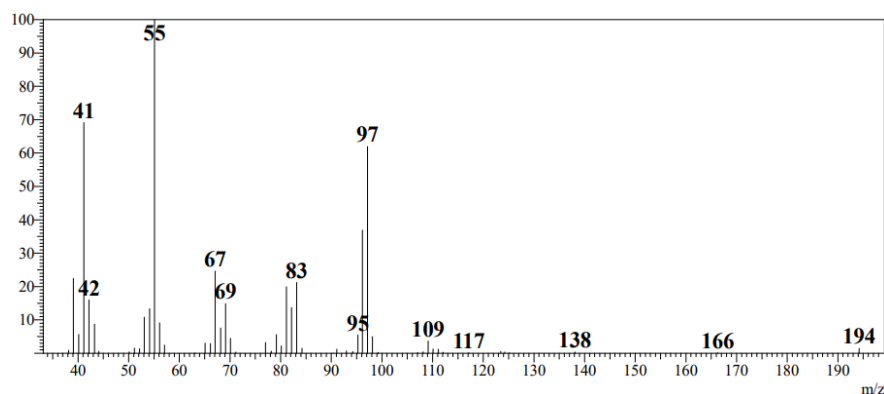


Figura 4.30 : Espectroscopia de masas de la muestra de BT/DBT con zeolita y 15% níquel, enfocada en la parte del BT, donde hubo una hidrogenación total de la especie, obteniendo un valor de masa molar de 194 m/z.

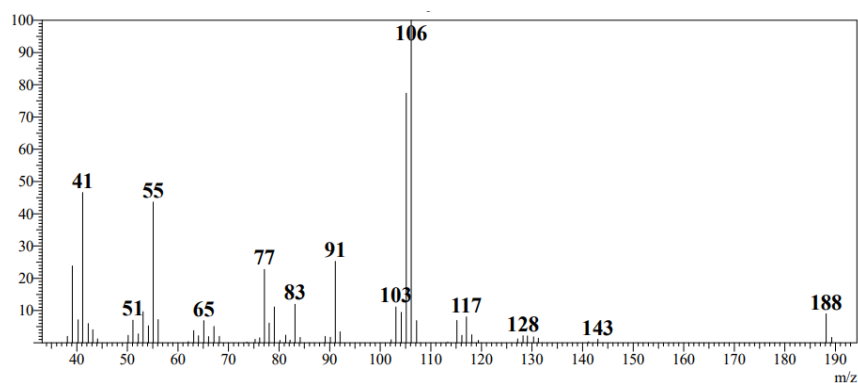


Figura 4.31 : Espectroscopia de masas de la muestra de BT/DBT con zeolita y 15% níquel, enfocada en la parte del BT, donde hubo una hidrogenación parcial de la especie, obteniendo un valor de masa molar de 188 m/z.

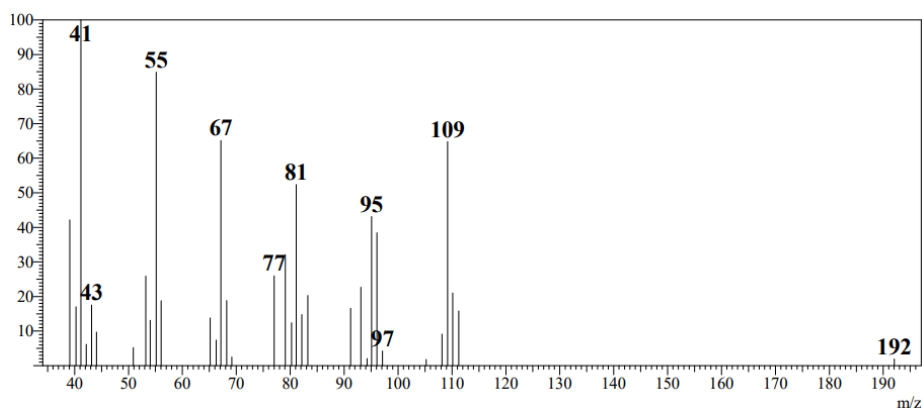


Figura 4.32: Espectroscopia de masas de la muestra de BT/DBT con zeolita y 15% níquel, enfocada en la parte del BT, donde hubo una hidrogenación parcial de la especie, casi total, obteniendo un valor de masa molar de 192 m/z.

Ahora analizando a más detalle la parte del DBT se observa que en su gran mayoría no se registra ningún tipo de hidrogenación en la especie del DBT, en las Figuras 4.33, 4.35 y 4.36 se nota este comportamiento, únicamente se observó hidrogenación en el pico más alto mencionado anteriormente en la Figura 4.34; siendo este el único que presentó un resultado de 284 m/z con una hidrogenación parcial con la inclusión de 12 hidrógenos en la molécula.

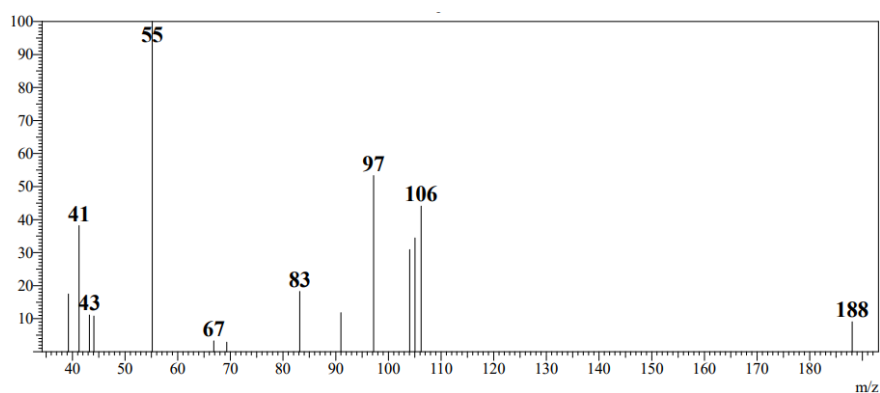


Figura 4.33 : Espectroscopia de masas de la muestra de BT/DBT con zeolita y 15% níquel, enfocada en la parte del DBT, no hubo ningún tipo reacción de hidrogenación en la especie.

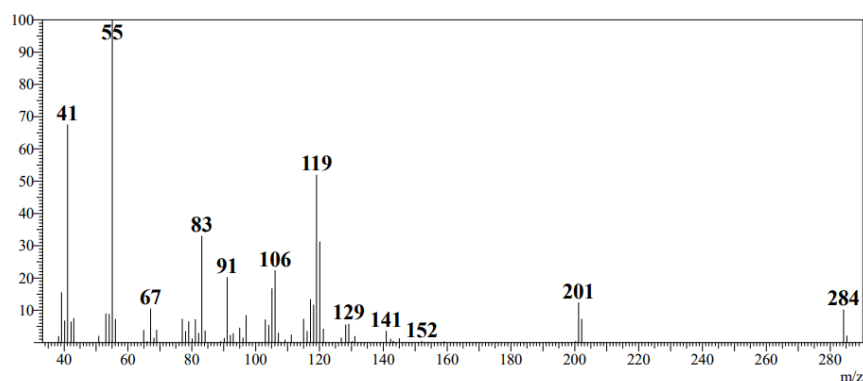


Figura 4.34 : Espectroscopia de masas de la muestra de BT/DBT con zeolita y 15% níquel, enfocada en la parte del DBT, donde hubo una hidrogenación parcial de la especie, obteniendo un valor de masa molar de 284 m/z.

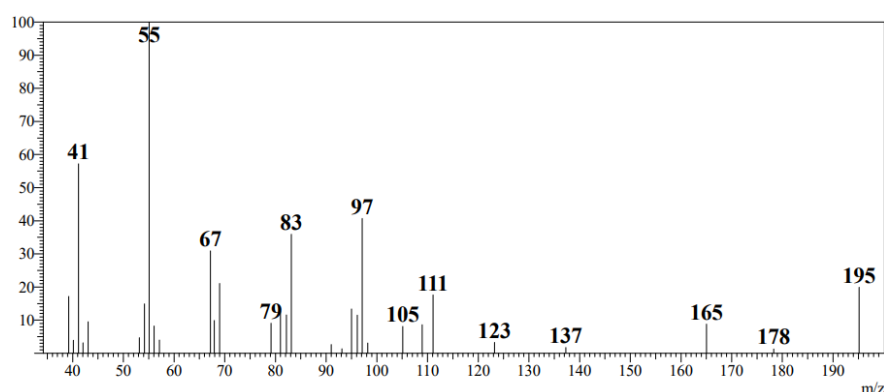


Figura 4.35 : Espectroscopia de masas de la muestra de BT/DBT con zeolita y 15% níquel, enfocada en la parte del DBT, no hubo ningún tipo reacción de hidrogenación en la especie.

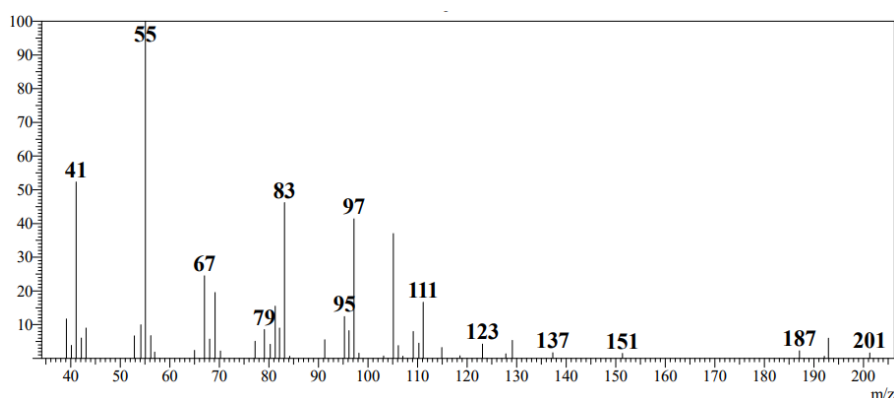


Figura 4.36 : Espectroscopia de masas de la muestra de BT/DBT con zeolita y 15% níquel, enfocada en la parte del DBT, no hubo ningún tipo reacción de hidrogenación en la especie.

De este análisis realizado del reactor Parr y de la cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masas se concluye que el catalizador con una concentración del 10% de níquel (ZEO10Ni) demostró ser la opción más equilibrada, ya que presentó un rendimiento

óptimo en términos de velocidad de reacción y capacidad de absorción de hidrógeno que lo convierte en una alternativa prometedora para procesos de hidrogenación. Aunque el catalizador con 15% de níquel (ZEO15Ni) mostró una cinética de reacción más rápida, su capacidad de absorción fue limitada debido a la saturación de los sitios activos y la reducción de los poros accesibles. Por otro lado, el catalizador con 5% de níquel (ZEO5Ni) reaccionó más lentamente, lo que se debe a la baja concentración de níquel, limitando la cantidad de hidrógeno que se absorbió. Comparado con otros catalizadores comerciales como Raney-Níquel y KCC, ZEO10Ni mostró una capacidad de absorción competitiva, aunque su tiempo de reacción fue más largo. Estos resultados sugieren que ZEO10Ni es adecuado para procesos que priorizan la eficiencia volumétrica sobre la rapidez de reacción y podría optimizarse mediante ajustes en su proceso de impregnación o condiciones operativas para mejorar aún más su rendimiento.

Los resultados de la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) respaldan la efectividad del proceso de hidrogenación del BT en presencia de catalizadores de zeolita con diferentes concentraciones de níquel. El 5% de níquel mostró una hidrogenación parcial del BT y DBT, pero el 10% de níquel fue el más eficiente, promoviendo una hidrogenación casi total del BT. Sin embargo, el DBT presentó una hidrogenación parcial incluso con el catalizador más eficiente. La concentración de níquel afectó significativamente la capacidad de hidrogenación, con concentraciones más altas, generando mayor complejidad en la hidrogenación del DBT. Resumiendo, el uso de níquel mejora la hidrogenación del BT, pero la hidrogenación total del DBT sigue siendo un desafío, incluso con concentraciones más altas de níquel.

Aunque la hidrogenación completa de las moléculas de BT puede alcanzarse con relativa facilidad bajo condiciones típicas de alta temperatura y presión, el estudio detallado del proceso de reacción; en particular los aspectos cinéticos, sigue siendo limitado. Resulta fundamental profundizar en el análisis de la cinética y en la influencia de los diferentes parámetros de operación, así como en el desarrollo de modelos cinéticos que sirvan de base teórica para el diseño y optimización de reactores a escala industrial. La mayoría de los trabajos relacionados con la hidrogenación de BT se han concentrado principalmente en el diseño de catalizadores, mientras que los estudios cinéticos son escasos y suelen basarse en modelos aparentes de primer orden respecto a la concentración del reactivo, usados

únicamente para estimar la energía de activación. Hasta donde se tiene conocimiento, no existen reportes sistemáticos y detallados sobre la cinética de esta reacción (Li et al., 2024).

Si bien la cromatografía acoplada a espectrometría de masas permite en principio cuantificar conversión y selectividad mediante curvas de calibración y análisis temporal de la reacción, en este trabajo no fue posible implementar tales métricas por varias razones. En primer lugar, no se contó con un estándar específico de DBT dentro de la biblioteca del equipo; se empleó en su lugar un compuesto análogo, con el mismo número de carbonos e hidrógenos, únicamente como referencia para estimar la masa molecular y validar los fragmentos característicos observados en los espectros de m/z . En segundo lugar, las condiciones experimentales impusieron restricciones críticas: el reactor Parr utilizado no permite la extracción de muestras intermedias sin alterar la presión y el equilibrio de reacción, y el volumen de trabajo con el líquido orgánico (2 mL de LOCH) resulta demasiado reducido para realizar muestreos repetidos sin comprometer la integridad del sistema. Estas limitaciones impidieron obtener un seguimiento cinético fiable, por lo que no se reportan conversiones ni selectividades. En consecuencia, los resultados de GC-MS se interpretan en este trabajo de manera cualitativa, centrados en la identificación de los compuestos de interés (BT y DBT) a través de sus tiempos de retención y patrones de fragmentación, más que en métricas cuantitativas de desempeño catalítico.

4.4 Caracterización Morfológica por TEM

A continuación se muestran los histogramas que se realizaron, a partir de imágenes TEM a alta magnificación, para tener la distribución del tamaño de partícula de níquel en los diferentes catalizadores Ni-Zeolita en este estudio. Las caracterizaciones realizadas por TEM son muy importantes para comprender cómo es la dispersión y crecimiento de las nanopartículas metálicas que afectan las propiedades catalíticas del material.

En la Figura 4.37 se presentan imágenes TEM, a diferentes magnificaciones del sistema ZEO5Ni. En la imagen podemos apreciar pequeñas nanopartículas correspondientes al níquel, que rodean una macropartícula rectangular de $1,4\ \mu\text{m} \times 1,5\ \mu\text{m}$ de área y que corresponde al soporte de zeolita. La imagen muestra que las nanopartículas tienen formas irregulares, con una ligera tendencia a tratar de formar estructuras ovaladas. Vemos como las nanopartículas

no solo se adhieren a una fina capa de la zeolita, también las podemos observar sobre la superficie de la micropartícula (manchas oscuras sobre la zeolita son nanopartículas de níquel). Debido a las bajas cargas con las que se ha impregnado el soporte, en todas muestras estudiadas, las nanopartículas de níquel cubren parcialmente la zeolita.

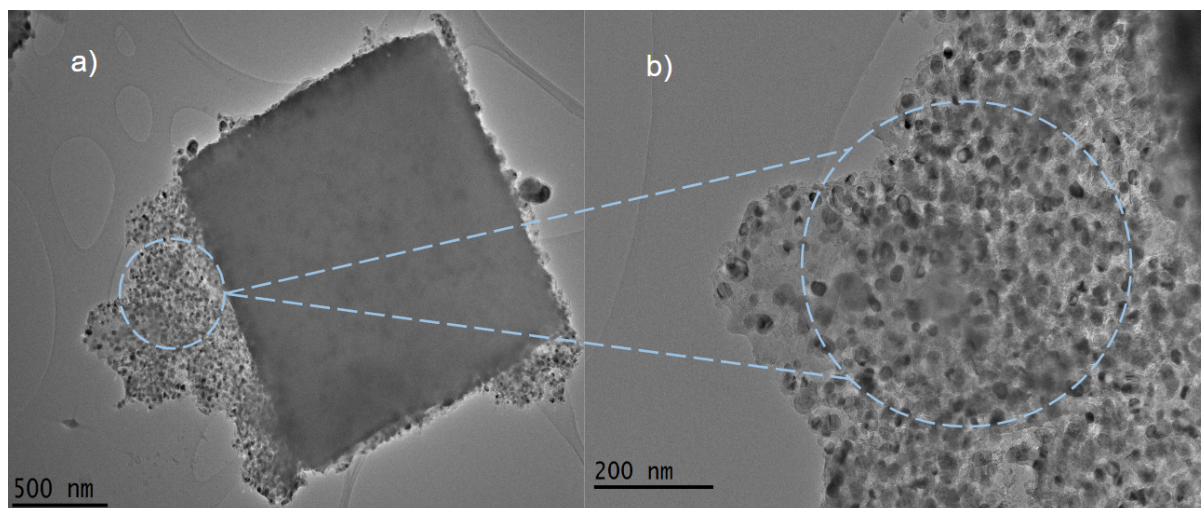


Figura 4.37 : Imágenes de TEM del catalizador de níquel con concentración del 5%, soportado en zeolita.

En la Figura 4.38 se muestra un histograma de tamaño de grano para el sistema ZEO5Ni, el cual se realizó a partir de 300 partículas. Las medidas del tamaño de cada partícula se realizaron usando el Digital Micrograph® (<https://www.gatan.com/products/tem-analysis/gatan-microscopy-suite-software>).

El histograma fue ajustado considerando la distribución Log-normal, la cual presenta un comportamiento asimétrico, con tendencia asimétrica hacia derecha, el tamaño promedio de la partícula es de 25 nm, una desviación estándar de 8 nm, siendo 8 nm y 55 nm los valores mínimos y máximos medidos.

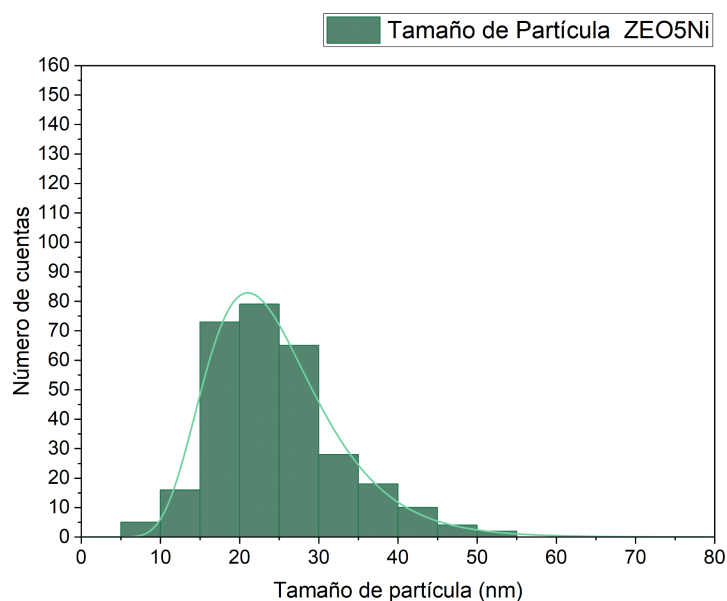


Figura 4.38 : Distribución de tamaño de partícula para catalizador de níquel con concentración del 5%, soportado en zeolita.

En la Figura 4.39 se presenta una serie de imágenes TEM, dos de ellas a una magnificación intermedia (Figura 4.39 a y b), la cual se usó para construir el histograma de la Figura 4.39 y otras dos a alta resolución (HRTEM) (Figura 4.39 c y d), tomadas sobre un conjunto de nanopartículas adheridas a una capa delgada de zeolita. Similar que ZEO5Ni, las nanopartículas de níquel para el sistema ZEO10Ni también presentaron una forma ovalada, la cual se puede percibir más claramente en las imágenes HRTEM de la Figura 4.39 c) y d). Adicionalmente, las imágenes HRTEM también nos permiten corroborar el carácter cristalino de las nanopartículas de níquel, pues la imagen logra resolver planos atómicos sobre ellas; mientras que vemos como el soporte de zeolita parece amorfo; una característica que no es común, como veremos más adelante.

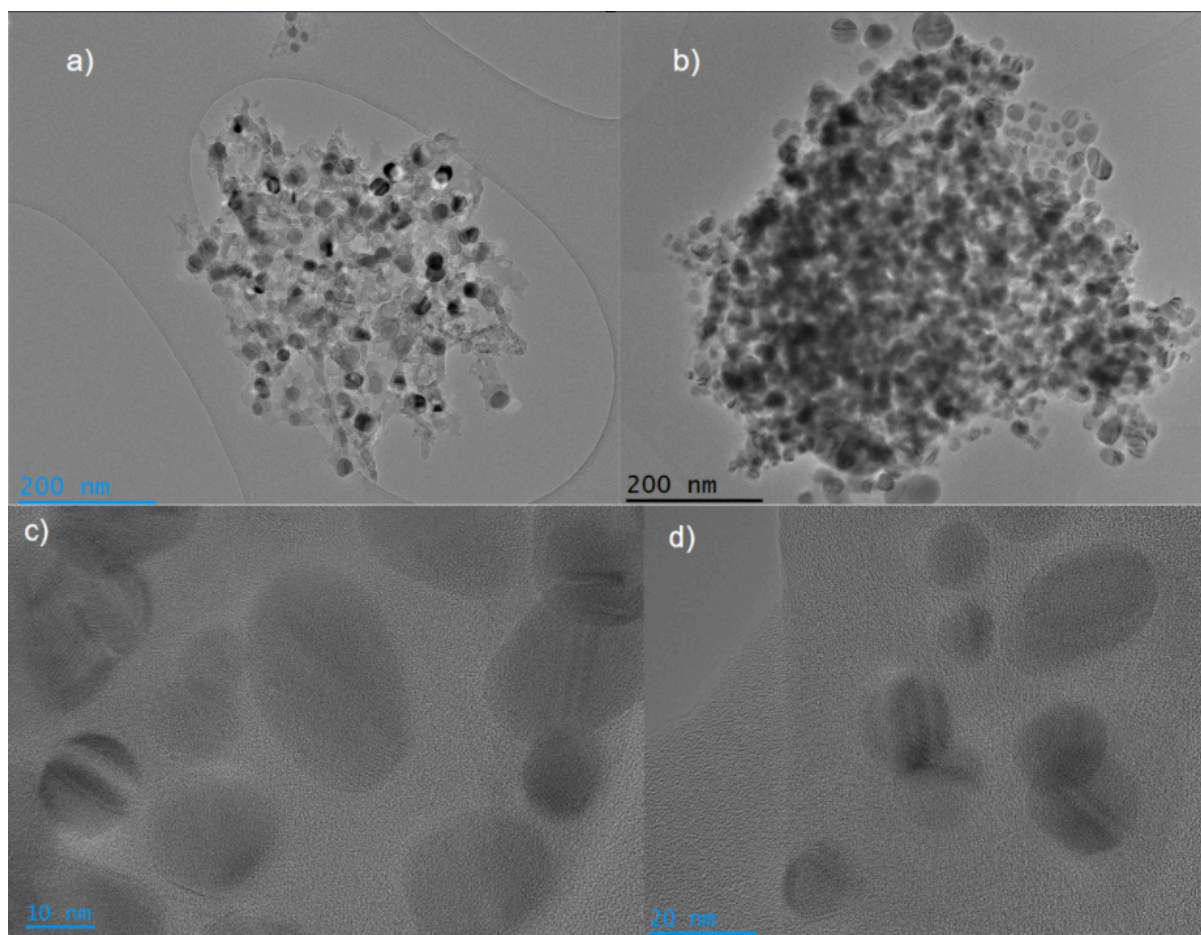


Figura 4.39: Imágenes de TEM del catalizador de níquel con concentración del 10%, soportado en zeolita.

En la Figura 4.40 se muestra un histograma de tamaño de partículas para el sistema ZEO10Ni, la cual se construyó tomando un conjunto de 300 datos. Al igual que el sistema ZEO5Ni, el histograma se ajustó con una función Log-normal, la cual posee valores mínimos y máximos de 7 y 49 nm, respectivamente. Sin embargo, encontramos como tanto el valor más probable (15 nm) como el valor promedio (20 nm) son menores que los encontrados para ZEO5Ni. Adicionalmente, podemos ver un pico de mayor intensidad, lo que refleja que las nanopartículas de níquel para el sistema ZEO10Ni son más homogéneas en tamaño.

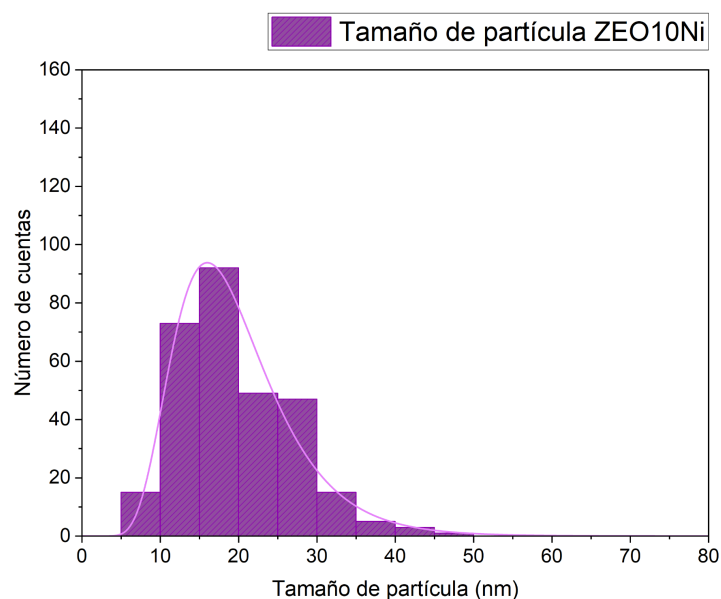


Figura 4.40 : Distribución de tamaño de partícula para catalizador de níquel con concentración del 10%, soportado en zeolita.

En la Figura 4.41 se presentan imágenes TEM de magnificación intermedia (Figura 4.41 a y b) y HRTEM (Figura 4.41 c y d) para el sistema impregnado con 15% de Ni (ZEO15Ni). Al igual que el sistema ZEO10Ni, las imágenes TEM fueron tomadas sobre una lámina de zeolita, la cual contiene una alta densidad de nanopartículas de níquel. Es importante notar como en las imágenes HRTEM se logran resolver planos cristalinos en la matriz donde se encuentran depositadas las nanopartículas de níquel. Esta es una evidencia directa que la zeolita, sobre todo en las microestructuras, posee una estructura cristalina.

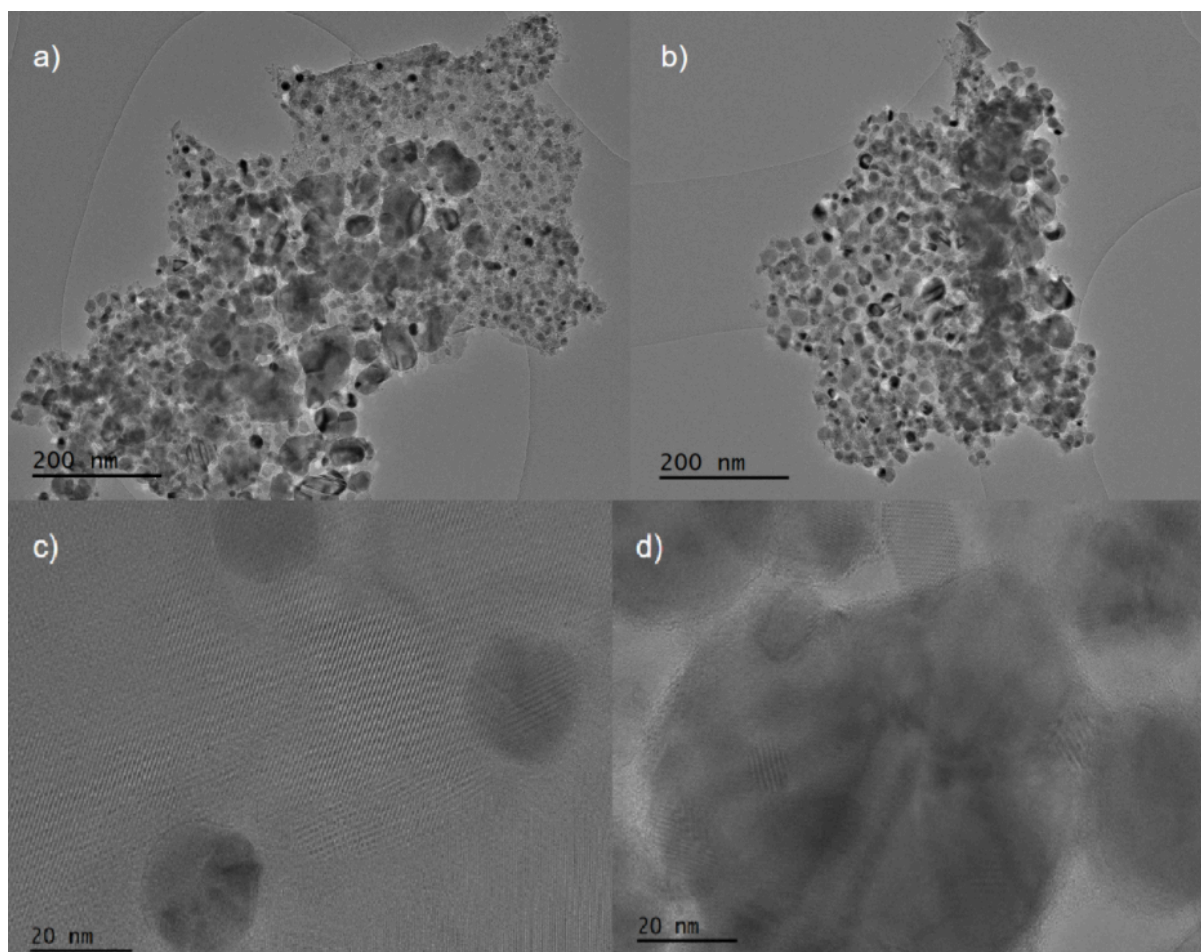


Figura 4.41 : Imágenes de TEM del catalizador de níquel con concentración del 15%, soportado en zeolita.

Las morfologías de las muestras analizadas en los 3 catalizadores se compararon con los estudios realizados por Sadek y colaboradores, donde se encontró una alta similitud en la morfología de sus muestras de catalizadores de Ni-Co y beta zeolita comparándolas a los catalizadores de zeolita y níquel donde se comprueba que estos catalizadores de zeolita-metal tienden a formar cúmulos del metal depositados sobre láminas de zeolita (Sadek et al., 2020, 12).

Por último, en la Figura 4.42, en la muestra con 15 % de níquel (ZEO15Ni) observamos un histograma de tamaño de partícula con un pico mucho más intenso que los anteriores, y donde sus valores característicos (valor más probable a 9 nm y valor promedio a 17 nm) son menores que los dos sistemas anteriores. Por tanto, un análisis comparativo de los histogramas nos permite concluir que el tamaño de partícula promedio se reduce conforme se aumenta el porcentaje impregnado de níquel. Sin embargo, el histograma también muestra

que hay tamaños de nanopartícula superiores a los 60 nm, superando los valores máximos observados en los dos sistemas anteriores. Como veremos en las imágenes TEM de la Figura 4.42, al incrementar la concentración de Ni logramos favorecer la formación de nanopartículas con mayor tamaño, perdiendo la homogeneidad de las mismas. Por lo tanto, alcanzar un menor tamaño nos permite aumentar la razón área/volumen del conjunto de partículas, lo que se traduce en una mayor área superficial disponible para los procesos de absorción de hidrógeno. Sin embargo, una baja homogeneidad no es conveniente para favorecer procesos catalíticos más controlados.

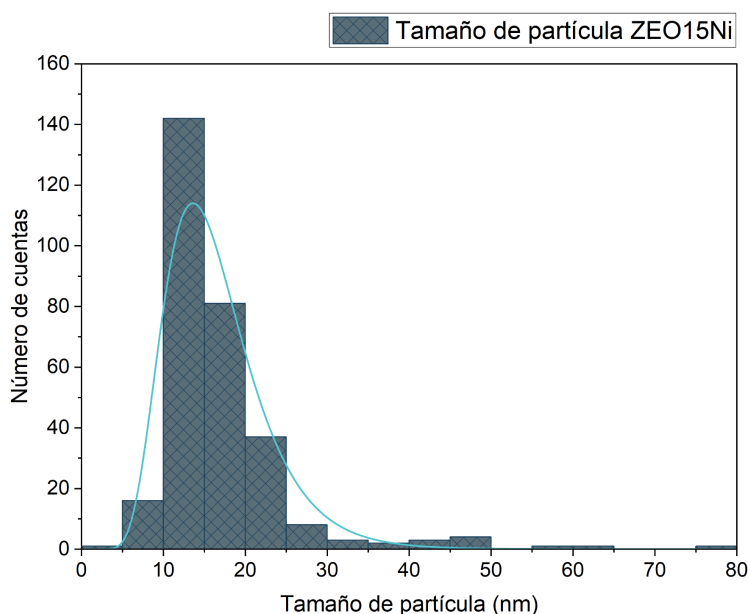


Figura 4.42 : Distribución de tamaño de partícula para catalizador de níquel con concentración del 15%, soportado en zeolita.

La actividad y selectividad del catalizador depende fuertemente de algunos factores tales como el tamaño de la partícula metálica, la homogeneidad de los tamaños, la textura del soporte y su pH.

Generalmente, el tamaño de partícula es una propiedad crucial del catalizador; usualmente aquellas partículas por debajo de 10 nm y con una distribución de tamaño estrecha son aquellas con mayor actividad catalítica; cuando se generan pequeños cúmulos al agruparse átomos de metal, pueden tener estructuras ordenadas y simétricas que se conforman con cierto número de átomos específicos, por consiguiente; no todos los tamaños de partícula son igual de estables, debido a que hay ciertos tamaños predilectos que forman estructuras estables (Aiken & Finke, 1999). Cuando se tienen nanopartículas más pequeñas que están

bien dispersas, el catalizador suele ser más eficiente y activo; mientras que los clústeres grandes tienen menor proporción de átomos en la superficie, lo que implica tener menor cantidad de sitios activos, conectando así el tamaño de partícula con la actividad catalítica. Para nuestro caso concreto, vemos como la actividad catalítica de nuestros catalizadores está ligada con el tamaño de grano promedio medido por TEM, encontrando que los mejores procesos catalíticos ocurrieron en ZEO10Ni y ZEO15Ni, sistemas que exhibieron los tamaños de grano más pequeño. Así pues, al aumentar la concentración de níquel se están formando más sitios de nucleación, llevando a una mayor dispersión del níquel y a tener un menor tamaño de partícula que forman estos clústeres estables y que mejoran la eficiencia del catalizador hasta cierto punto. Esto tiene sentido al pensar en términos de energía, las partículas metálicas pequeñas tienen mucha más energía en la superficie, haciendo que no sean estables; por lo que tienden a aglomerarse entre ellas y formar partículas más grandes que tienen menor energía al disminuir la superficie total expuesta, traducándose en mejorar la estabilidad del catalizador (Mäki-Arvela & Murzin, 2013, 250).

En cuanto a la distribución de tamaños de partícula, el cálculo realizado presentó una incertidumbre estadística de aproximadamente ± 8 nm asociada al método de ajuste empleado. Por ello, aunque se observó una aparente tendencia a la disminución del tamaño promedio con el incremento de la carga de níquel, esta conclusión no puede considerarse definitiva. En futuros estudios será necesario afinar el procedimiento de análisis y ampliar el conteo de partículas para obtener distribuciones más robustas y confiables.

Cabe resaltar que al momento de ejecutar las pruebas catalíticas y el análisis por GC-MS no se contaba aún con certeza sobre la morfología y la porosidad real de la zeolita utilizada. Solo a partir de las imágenes de TEM se confirmó su carácter eminentemente nanoporoso, lo cual impone una limitación significativa en la accesibilidad tanto de las moléculas sustrato como de las especies metálicas al interior del soporte. Esta restricción geométrica explica la baja eficiencia catalítica observada.

4.5 Caracterización y análisis por Termogravimetría (TGA)

En la Figura 4.43 se presentan curvas de TGA tomadas sobre los catalizadores en estudio, cabe resaltar que estas medidas se realizaron sobre los catalizadores antes de ser sometidos al reactor deshidrogenación, realizando un barrido de temperatura desde temperatura ambiente hasta 900 °C. Todas las curvas muestran comportamientos similares, una rápida variación del peso hasta los 100 °C, aproximadamente, la cual está asociada con la eliminación de agua absorbida por la zeolita que está débilmente retenida en los poros grandes y canales (Akbar et al., 2006, 318-319).

Posteriormente, se ve que hay una pérdida de masa significativa entre 150 °C y 350 °C asociada a la deshidratación de agua estructural que está fuertemente coordinada a los cationes metálicos de Ni^{2+} formando parte del sistema estructural interno (Wakabayashi et al., 1995). El Ni^{2+} sustituyó a cualquier otro ion (ejemplo Na^+ , K^+ , Ca^{2+} etc...) por esta razón los enlaces coordinados entre el níquel y el agua requieren de mayor temperatura para eliminarse porque esta agua está ligada fuertemente a la estructura del catalizador, por ello esta eliminación del agua coordinada ocurre entre 280 °C y 470 °C dependiendo de la cantidad de Ni^{2+} , resaltando que al aumentar el contenido de níquel que a su vez aumenta la cantidad de iones Ni^{2+} , el pico que indica la pérdida de masa se desplaza a temperaturas más altas (Akbar et al., 2006, 318-319). Esto se puede observar mejor al analizar las curvas que contienen níquel, estas curvas muestran una mayor estabilidad térmica implicando que hay una menor pérdida de masa en la región de la deshidratación entre 280 y 470 °C comparándolo con la muestra ZEO que contiene únicamente zeolita pura, sugiriendo entonces que el agua está más firmemente retenida por los complejos $\text{Ni}^{2+}\text{-H}_2\text{O}$ (Akbar et al., 2006, 318-319).

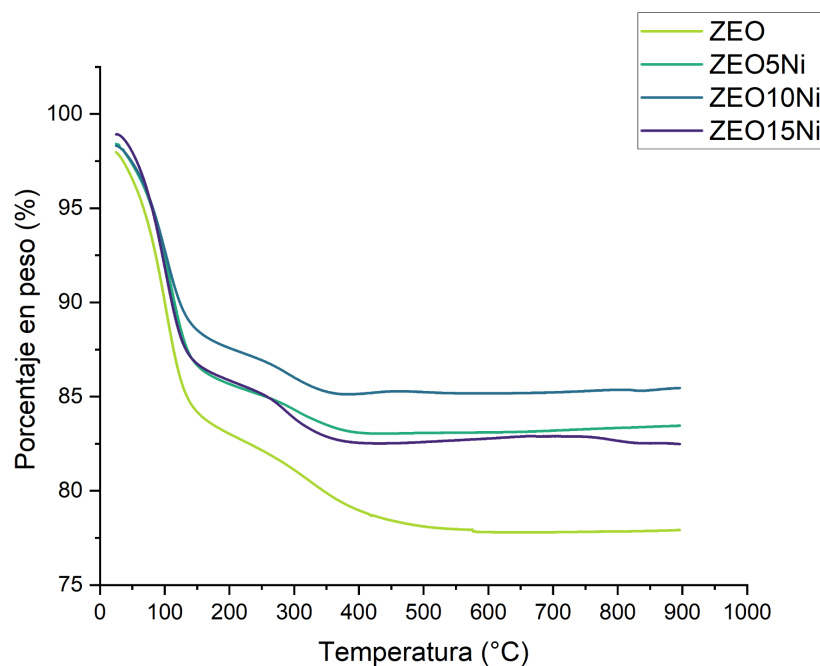


Figura 4.43 : Curvas de TGA para las 4 muestras de catalizadores de zeolita y diferentes concentraciones de níquel.

La comprensión de este fenómeno permite establecer una relación directa entre el contenido metálico y la estabilidad del catalizador, lo cual resulta esencial para evaluar su desempeño en procesos de alta temperatura como la hidrogenación. Además, la comparación entre muestras con diferentes concentraciones de níquel aporta información clave sobre la influencia del metal en la resistencia térmica y la retención de especies coordinadas, aspectos determinantes en su aplicación catalítica. ZEO5Ni, ZEO10Ni y ZEO15Ni presentan un comportamiento muy similar a lo largo del análisis termogravimétrico, diferenciándose únicamente en el grado de estabilidad térmica alcanzado a altas temperaturas. Entre ellas, la muestra ZEO10Ni conserva el mayor porcentaje en peso después de los 800 °C, lo que indica una mejor resistencia térmica y sugiere que este nivel de impregnación corresponde a una relación más equilibrada entre la carga metálica y la estabilidad estructural de la zeolita. ZEO15Ni, aunque también presenta una buena estabilidad, muestra una ligera mayor pérdida de masa que ZEO10Ni, posiblemente debido a la formación de especies de níquel menos estables o al bloqueo parcial de la red por el exceso de metal. Por su parte, ZEO5Ni se mantiene en un comportamiento intermedio, con una estabilidad superior a la zeolita pura, pero inferior a las de mayor carga metálica, lo que evidencia que la cantidad de níquel incorporado influye directamente en la resistencia térmica del material.

En la región comprendida entre 300 y 600 °C, la pérdida de masa observada es más suave y se asocia principalmente con la eliminación de agua coordinada en sitios menos accesibles, junto con procesos iniciales de deshidroxilación, donde algunos grupos –OH estructurales comienzan a romperse (Akbar et al., 2006, 319). En este rango no se observa un colapso total de la red, sino más bien reordenamientos internos progresivos que reflejan la distinta estabilidad de cada catalizador (Akbar et al., 2006, 320). Entre las muestras evaluadas, ZEO10Ni presenta la menor pérdida de masa, lo cual indica una mayor interacción metal–soporte y mejor dispersión del níquel, mientras que ZEO5Ni y ZEO15Ni muestran pérdidas intermedias. La zeolita pura (ZEO) es la menos estable, confirmando que la incorporación de Ni^{2+} incrementa la resistencia térmica frente a estos procesos.

Finalmente, en la región de 600 a 800 °C ocurre la deshidroxilación en mayor medida, acompañada por el inicio de la amorfización parcial de la red zeolítica (Akbar et al., 2006, 320). En este rango, la ruptura irreversible de los grupos –OH estructurales (Si–OH y Al–OH) provoca transformaciones hacia una fase más desordenada, como se ha reportado previamente (Akbar et al., 2006). A diferencia de la pérdida de agua libre o coordinada, este proceso implica cambios permanentes en la estructura, pues los enlaces covalentes de los grupos –OH ya no pueden regenerarse simplemente por enfriamiento. En este caso, los catalizadores con mayor contenido de níquel (ZEO10Ni y ZEO15Ni) muestran mayor resistencia a la degradación, lo que confirma que la incorporación de Ni^{2+} contribuye a reforzar la estabilidad térmica y estructural de la zeolita.

Dado que por naturaleza las zeolitas tienen cationes que equilibran su carga, estos cationes pueden ser reemplazados con iones H^+ que provoca que la zeolita se vuelva ácida, en otras palabras se crean sitios ácidos de Bronsted los cuales son aquellos que donan protones, como en este caso, estos sitios son muy importantes, ya que entre más sitios ácidos tenga la zeolita y entre más fuertes sean estos mejor será la actividad catalítica.

Los tipos de sitios –OH y la presencia de AlxOyn^+ afectan qué tan ácido es el catalizador, y por lo tanto, cuán efectivo es para ciertas reacciones, como la hidrogenación de BT/DBT. (Kühl, 1977).

4.6 Caracterización mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS)

En la Figura 4.44 se presenta una serie de imágenes SEM, tomadas a diferentes magnificaciones, de polvos de la zeolita sin catalizadores. A muy baja magnificación, los polvos parecen mostrar una matriz porosa, con forma de esponja (Figura 4.44a); sin embargo, al aumentar la magnificación, podemos ver que dicha matriz está compuesta por granos micrométricos de la zeolita. Aunque no posee una morfología bien definida y uniforme, los granos de zeolitas tiende a poseer formas de paralelepípedo, los cuales pueden tener tamaños que van desde pocas decenas de micras hasta una micra de lado, de forma similar al grano observado por TEM (Ver Figura 4.37a).

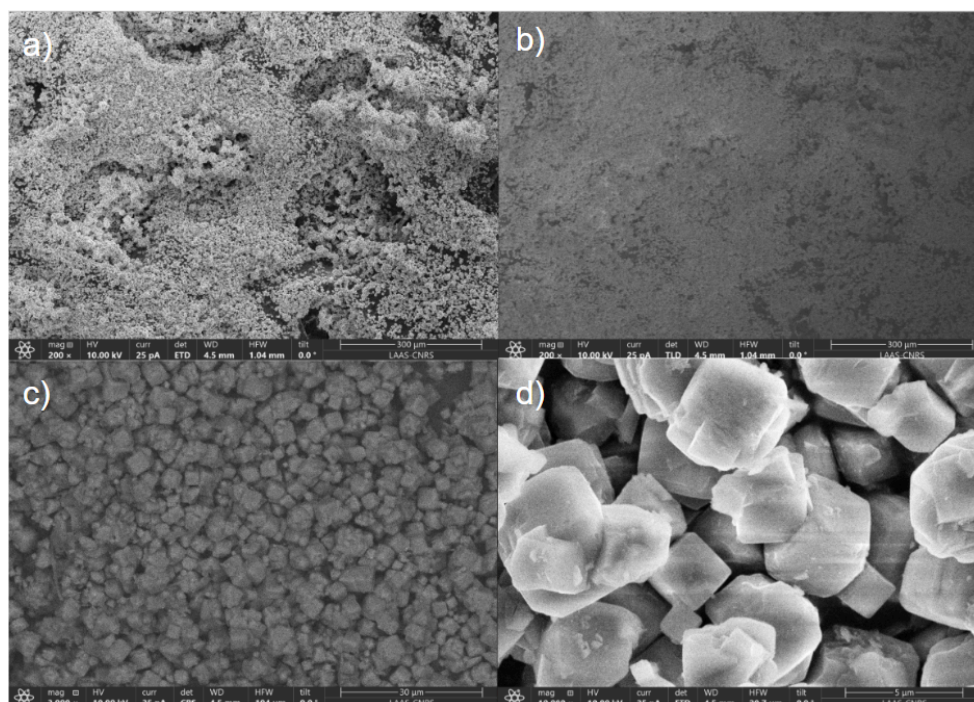


Figura 4.44 : Imágenes de SEM al catalizador de zeolita sola.

En la Figura 4.45 se presentan mapas elementales individuales, realizados por EDS, donde cada color representa la distribución espacial de un elemento específico de la muestra, es posible ver como los mapas para el oxígeno, aluminio, silicio y sodio son muy similares entre sí; esto debido a que la zeolita está conformada por estos 4 elementos ($\text{Na}_x\text{H}_{1-x}[\text{Al}_x\text{Si}_{96-x}\text{O}_{192}]\cdot y\text{H}_2\text{O}$). Adicional a estos elementos, se logra percibir algunas trazas de carbono, el cual proviene de restos de compuestos orgánicos que se adhirieron a las zeolitas, ya sea en su exposición con el ambiente o en el momento en que se introducen al

SEM. Al realizar una cuantificación de la concentración de cada elemento, en porcentaje atómico, encontramos presencia de 43,4% de Silicio, 34,1% de Aluminio y 22.5 % de Sodio

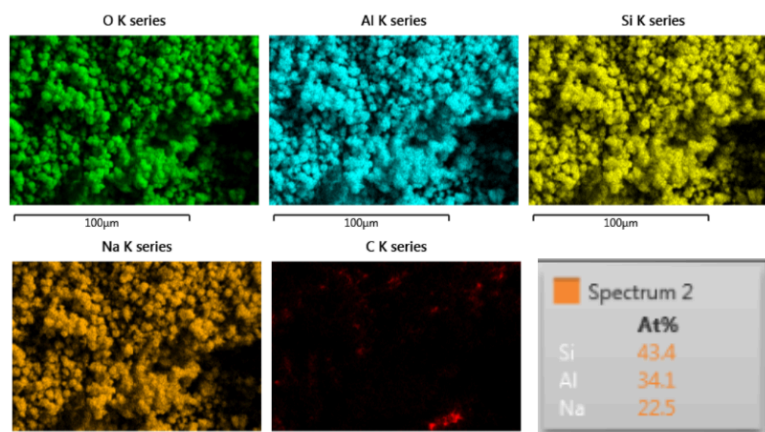


Figura 4.45 : Análisis composicional mediante EDS del catalizador de zeolita pura sin níquel.

Analizando ahora el espectro de EDS de la muestra ZEO, como se aprecia en la Figura 4.45, se puede observar que se detectan sodio, silicio, aluminio, oxígeno y carbono, los porcentajes de cada elemento en la muestra son: 43,4% de Silicio, 34,1% de Aluminio y 22.5 % de Sodio, también se aprecia oxígeno que es un elemento vital y característico de la estructura de la zeolita que hace parte de ella junto con los otros 3 elementos anteriormente mencionados, y el carbono que, como se dijo antes, está presente en menor proporción y es debido a la contaminación superficial que puede ocurrir.

En la Figura 4.46 se presentan imágenes SEM tomadas para la muestra de ZEO5Ni. Similar a los polvos de zeolita sin catalizadores, la estructura en forma de esponja vista a muy baja magnificación está compuesta por granos micrométricos de la zeolita. En la imagen SEM de la Figura 4.46 c, no solo logramos observar la estructura paralelepípedo de la zeolita, también podemos ver si estructura laminar, que es coherente con lo observado por TEM (ver Figura 4.37a). En la imagen SEM de mayor magnificación (Figura 4.46d), se logra percibir con mayor claridad pequeñas nanopartículas adheridas a las zeolitas, las cuales corresponden a las nanopartículas de Ni. Como se especuló desde las medidas de TEM, podemos notar como las nanopartículas cubren parcialmente la zeolita. Adicionalmente, una inspección visual nos permite determinar que los tamaños de las nanopartículas son muy regulares (similares entre sí), resultado coherente con lo obtenido en los experimentos TEM.

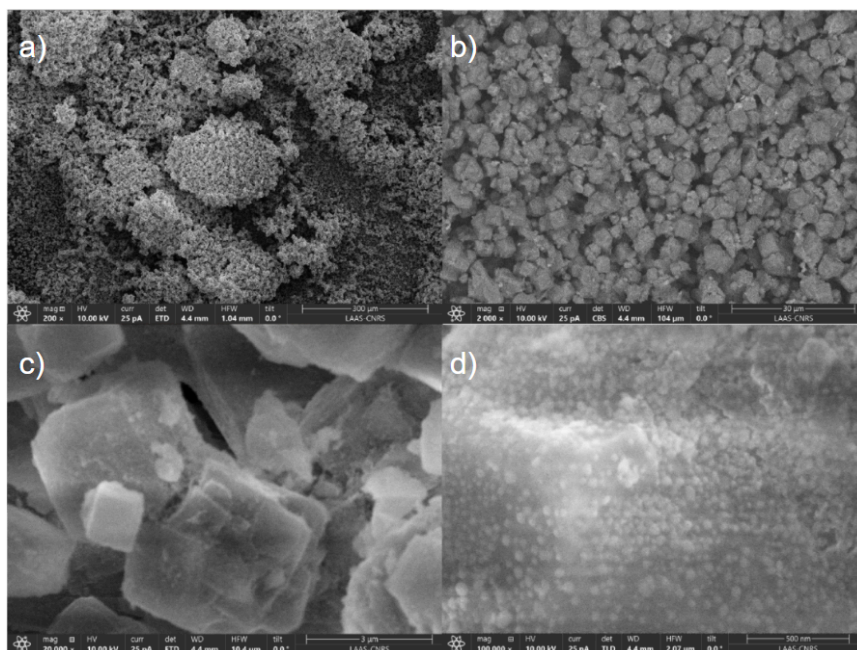


Figura 4.46 : Imágenes de SEM del catalizador de ZEO5Ni.

A continuación se tiene el mapa de color del ZEO5Ni en la Figura 4.47, donde se confirma la presencia del níquel en el catalizador junto con los elementos típicos que mencionarlos anteriormente que hacen parte de la zeolita que se está usando, como silicio, aluminio, oxígeno y sodio.

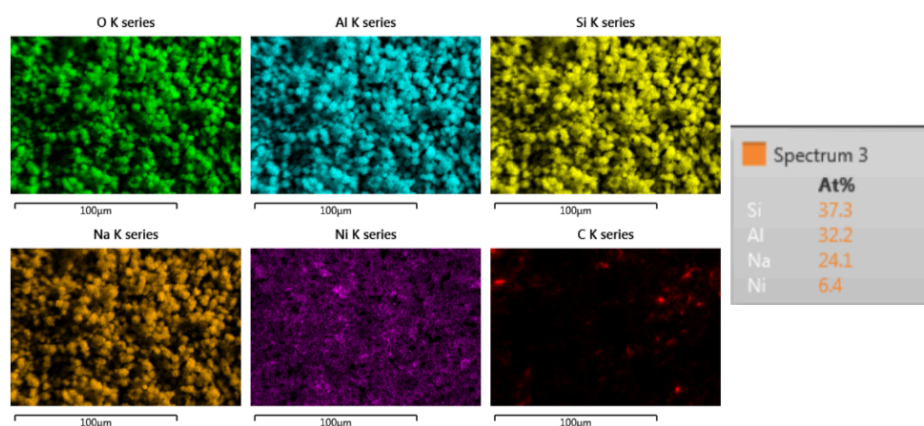


Figura 4.47 : Análisis composicional mediante EDS del catalizador de zeolita con concentración de 5% níquel, ZEO5Ni.

En la Figura 4.47 se presenta el mapa de distribución elemental del catalizador ZEO5Ni, obtenido por EDS. En él se confirma la presencia de níquel junto con los elementos característicos de la zeolita utilizada, principalmente silicio, aluminio, oxígeno y sodio.

El análisis composicional del ZEO5Ni (Figura 4.47) indica concentraciones atómicas de 37,3 % de silicio, 32,2 % de aluminio, 24,3 % de sodio y 6,4 % de níquel. Este último valor presenta una desviación de apenas 1,4 % respecto a la carga teórica calculada, lo cual se considera razonable y dentro de lo esperado. De este modo, la cuantificación por SEM/EDS confirma que la incorporación de níquel se encuentra en el rango previsto.

En la Figura 4.48 a) se observa nuevamente la estructura macroscópica porosa, de apariencia esponjosa, característica de la zeolita. En esta ocasión, debido al incremento de la carga de níquel al 10 %, las zonas claras y brillantes son más notorias, reflejo de la naturaleza metálica del níquel adherido a la superficie. En la Figura 4.48 b) se aprecia la morfología prismática o cuboide de la zeolita, ahora recubierta en mayor proporción por partículas de níquel, lo que modifica la tonalidad opaca observada en la zeolita pura. A mayor aumento (Figura 4.48 c), 10 000×) se distingue un recubrimiento de níquel más evidente, que genera una textura tipo “pelusa” distribuida sobre gran parte de la superficie. Finalmente, en la micrografía de mayor magnificación (Figura 4.48 d), 25 000×) se observa que esta capa de níquel confiere una rugosidad marcada a la superficie, previamente homogénea.

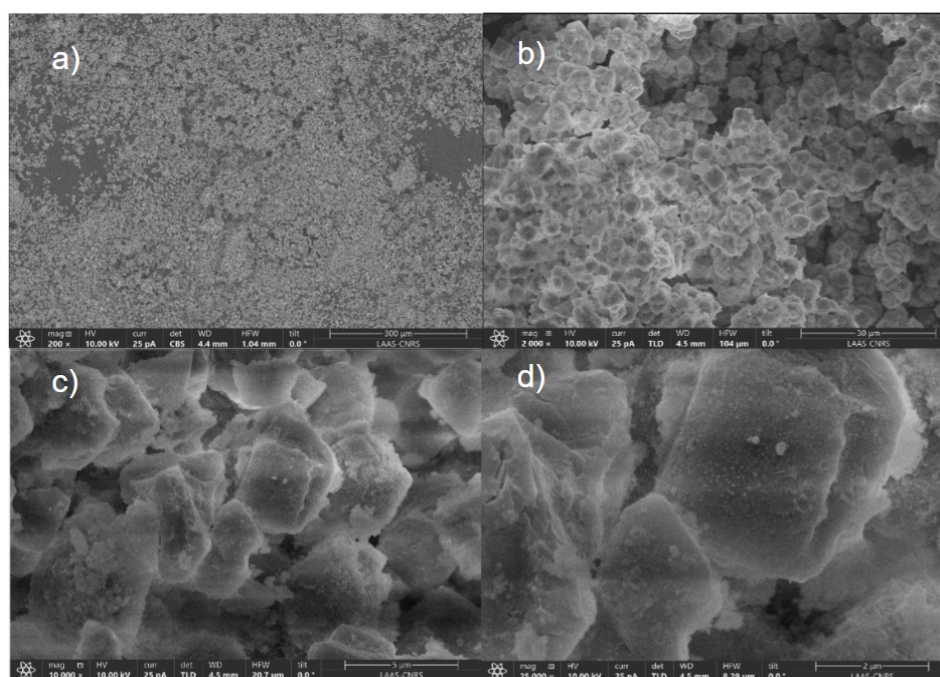


Figura 4.48 : Imágenes de SEM del catalizador ZEO10Ni

En el análisis del mapa de colores se observa nuevamente la presencia de los elementos característicos de la zeolita utilizada, así como trazas de carbono y la incorporación de níquel, tal como se muestra en la Figura 4.49.

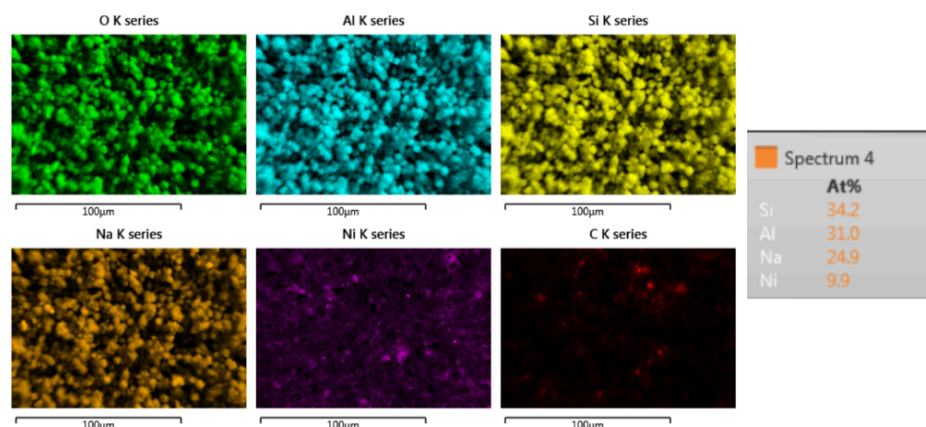


Figura 4.49 : Análisis composicional mediante EDS del catalizador de zeolita con concentración de 10% níquel, ZEO10Ni.

Según el análisis de la Figura 4.49, la muestra ZEO10Ni presenta concentraciones atómicas de 34,2 % de silicio, 31,0 % de aluminio, 24,9 % de sodio y 9,9 % de níquel. Este valor de níquel se encuentra muy próximo al esperado teóricamente (10 %), con un margen de error de solo 0,1 %, lo que indica que la síntesis del catalizador fue adecuada y que la cantidad de níquel incorporada es consistente con el diseño de la muestra.

En la Figura 4.50 a) se aprecia que la morfología porosa de tipo esponja, se conserva en la muestra ZEO15Ni, que presenta 15 % de concentración de níquel. Gran parte de la micrografía muestra un gris claro, casi blanquecino, con algunas zonas más brillantes, atribuibles a la elevada carga de níquel. En la Figura 4.50 b) (2 000×) se observan aglomeraciones de níquel en ciertas regiones; además, el color de la zeolita se vuelve más claro y la morfología cuboide/prismática característica se aprecia menos definida. Esto sugiere que la alta concentración de níquel se adhirió a las superficies, generando distorsiones en la forma original de la zeolita. A mayor aumento (Figura 4.50 c), 10 000×) el fenómeno de nucleación del níquel es más evidente, destacándose cúmulos brillantes sobre la superficie. Finalmente, en la Figura 4.50 d) se observa que la superficie de la zeolita está saturada de níquel, con estructuras adicionales que crecen sobre el níquel previamente adherido. Esta micrografía evidencia claramente el crecimiento y el fenómeno de nucleación cuando la carga de níquel es elevada en la matriz cerámica de zeolita.

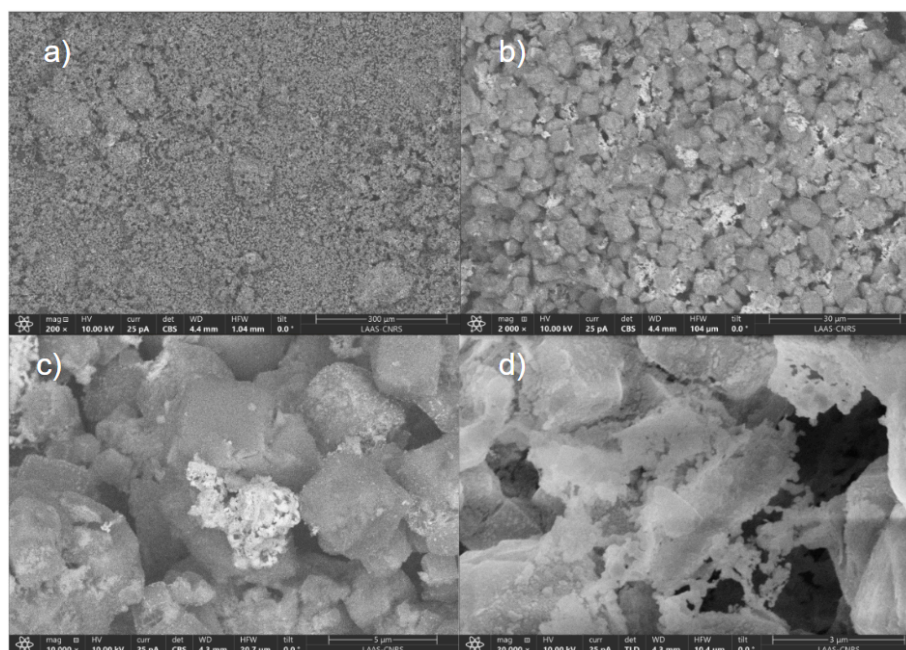


Figura 4.50 : Imágenes de SEM para el catalizador ZEO15Ni

En el análisis de los mapas de colores de la muestra ZEO15Ni, con 15 % de concentración de níquel, se identifican nuevamente los elementos característicos de la zeolita, así como níquel y trazas de carbono.

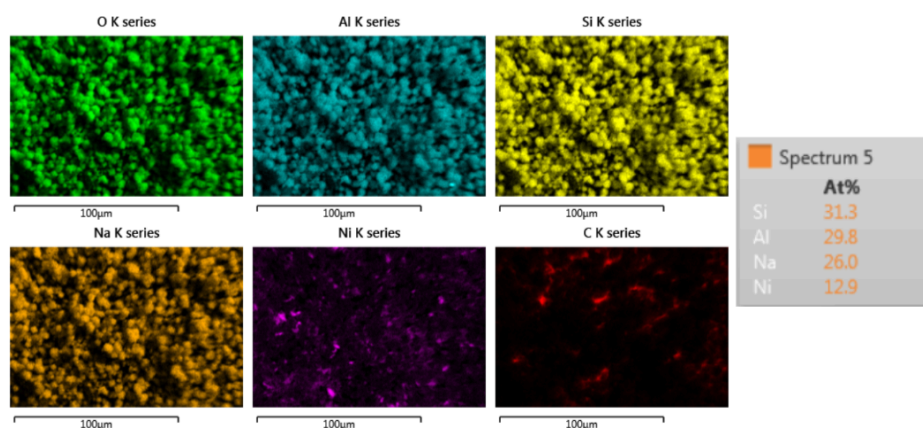


Figura 4.51: Análisis composicional mediante EDS del catalizador de zeolita con concentración de 15% níquel, ZEO15Ni.

Al examinar con mayor detalle la distribución del níquel (Figura 4.51) se observa que este no se encuentra disperso de manera uniforme, sino que forma cúmulos en ciertas regiones, confirmando un fenómeno de nucleación en la muestra. La cuantificación atómica indica 31,3 % de silicio, 29,8 % de aluminio, 26,0 % de sodio y 12,9 % de níquel. La diferencia entre la carga de níquel teórica y la detectada es de 2,1 %, un valor dentro del margen de error

aceptable, lo que confirma que la incorporación de níquel en el catalizador es consistente con lo esperado.

4.7 Caracterización mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

4.7.1 Espectros generales (wide spectra / general survey)

A partir de los espectros generales podemos identificar y cuantificar elementos presentes en la superficie de las muestras. A continuación se muestran los espectros, incluyendo el resultado de la cuantificación elemental (en % atómico) de los elementos detectados. En el eje Y se muestra el conteo de electrones, mientras que en el eje X se muestra la energía de enlace que está en electronvoltios (eV).

Al hacer el análisis de XPS con ayuda de OriginPro2025, se determinaron los valores de la energía de enlace (B.E) en electronvoltios (eV) con un margen de error de (± 0.1) para cada uno de los catalizadores realizados, estas medidas se realizaron en el espectro general de cada muestra como se ve en las Figuras 4.52 a), b) y c) recolectando esta información en la Tabla 4.1. Tomando el punto de referencia para hacer el ajuste necesario del background con el pico del carbono C 1s de 284.4 eV siendo esta la referencia general para los ajustes de XPS (Barr, 1990, 761).

En todos los espectros amplios/generales (wide) de cada uno de los catalizadores, se recolectó la información de la energía de enlace con valores para cada elemento que rondan O 1s (530.5–531.4 eV) Si 2s (152.5 eV aprox.) Al 2s (118.3–118.4 eV) Na 1s (1071.4 eV), C 1s (284.4 eV) (usado como referencia de calibración).

Indicando una clara presencia de los elementos que componen la estructura de los aluminosilicatos típicos en las zeolitas (Si, Al, O) y del catión que se intercambia, en el caso del sodio (Na^+). Tras una corrección por desplazamiento de carga basada en el pico C 1s, los valores de energía de enlace obtenidos coincidieron estrechamente con los reportados en la literatura para zeolitas tipo NaX y NaY como se ve en la Tabla 4.1.

Pico	Zeolita pura	Zeolita + 5% Ni	Zeolita + 10% Ni
Al 2s	118.33	118.39	118.27
Si 2s	152.47	152.50	152.60
O 1s	530.49	531.32	531.37
C 1s	284.41	284.31	283.84
Na 1s	1071.38	1071.39	1071.38

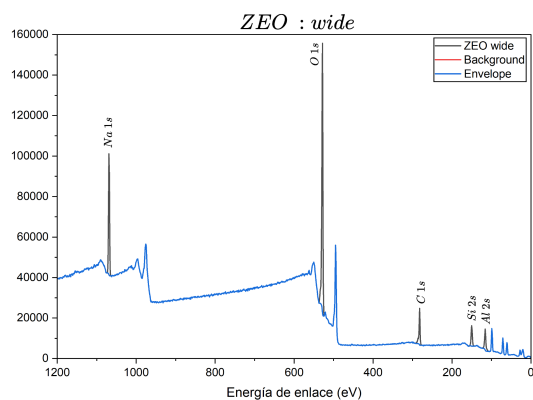
Tabla 4.1: Energía de enlace de cada elemento que compone a los catalizadores de zeolita y níquel con concentraciones de 0%, 5%, 10% y 15%.

En la Figura 4.52 se presentan los espectros XPS de las muestras: a) zeolita pura (ZEO), b) zeolita con 5 % de níquel (ZEO5Ni) y c) zeolita con 10 % de níquel (ZEO10Ni).

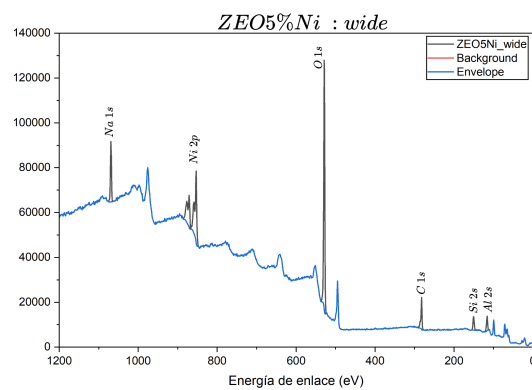
En la muestra ZEO, la composición superficial está dominada por oxígeno (O 1s, 51,25 %), seguido de carbono (C 1s, 18,11 %), probablemente por contaminación superficial, y los elementos de la matriz aluminosilicatada: sodio (Na 1s, 10,08 %), aluminio (Al 2s, 9,54 %) y silicio (Si 2s, 11,02 %).

En ZEO5Ni, se observa la presencia de níquel (Ni 2p, 8,37 %) junto con los elementos característicos de la zeolita, manteniéndose la estructura base del aluminosilicato. Para ZEO10Ni, la composición superficial indica una ligera variación de los porcentajes atómicos, con Ni 2p en 5,39 %, mientras que la matriz de la zeolita se conserva.

a)



b)



c)

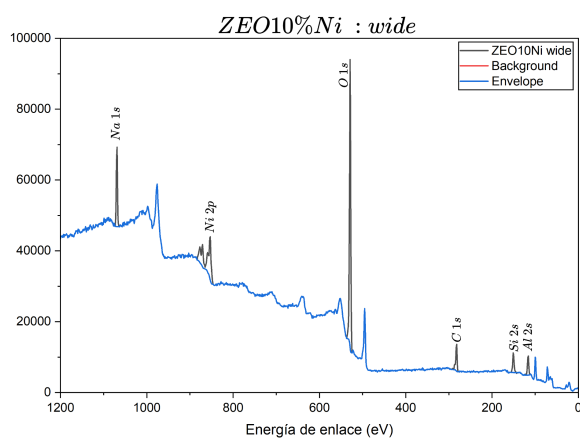


Figura 4.52 : Espectro general de XPS para la muestra de a) zeolita pura sin níquel, b) zeolita con 5% de níquel, c) zeolita con 10% níquel.

La cuantificación de los elementos mediante XPS que sale del análisis de los espectros generales se resume en la Tabla 4.2

Muestra	C 1s (%)	O 1s (%)	Na 1s (%)	Al 2s (%)	Si 2s (%)	Ni 2p (%)
ZEO	18,11	51,25	10,08	9,54	11,02	–
ZEO5Ni	18,33	52,91	5,70	6,48	8,21	8,37
ZEO10Ni	14,65	54,29	6,62	8,08	10,96	5,39

Tabla 4.2: Porcentaje atómico de elementos en las muestras de ZEO, ZEO5Ni, ZEO10Ni detectados mediante XPS en los espectros generales.

En el análisis de XPS, la región Ni 2p es útil para identificar el estado de oxidación del níquel en los catalizadores. Para el níquel metálico (Ni^0), los picos característicos aparecen aproximadamente a 852,6–853,0 eV para Ni 2p_{3/2} y 870,0–871,0 eV para Ni 2p_{1/2}. En cambio, para compuestos de Ni^{2+} , como NiO o Ni(OH)₂, los picos se desplazan a valores más altos: Ni 2p_{3/2} se encuentra entre 854,5–855,5 eV y Ni 2p_{1/2} entre 872,0–873,0 eV, con la presencia de satélites característicos a varios electronvoltios por encima de los picos principales. Este patrón de picos y satélites permite diferenciar entre el níquel metálico y sus especies oxidadas, así como evaluar la influencia del soporte y la interacción con la zeolita sobre el estado de superficie del catalizador.

4.7.2 Regiones de alta resolución

Se presentan los espectros de alta resolución de las regiones de interés de cada muestra, calibrados tomando como referencia el pico C 1s (C–C) a 284,8 eV, incluyendo una tentativa de deconvolución de las señales.

En estudios previos, las energías de enlace para C 1s se encontraron entre 284,9 y 285,0 eV, y para O 1s alrededor de 532,1 eV (Al-Kinany et al., 2012, 5), coincidiendo con los valores observados en las muestras ZEO, ZEO5Ni y ZEO10Ni. Según Al-Kinany et al. (2012, 5), la superficie de la zeolita contiene mayormente oxígeno, silicio y aluminio; el silicio probablemente como SiO₂ y el aluminio como Al₂O₃, lo que concuerda con la composición de

la zeolita. Además, la baja presencia de grupos —OH indica una menor cantidad de sitios ácidos de Brønsted, tal como se discutió en la sección de TGA de los catalizadores.

La energía de enlace del pico Na 2s en ZEO fue de 1071,38 eV, similar a los valores reportados por Rongchapo et al. (2018) para Zeolita NaY (1071,30 eV) y NaX (1070,85 eV), así como por Grünert et al. (1994) y Barr (1990), confirmando que la zeolita empleada corresponde a tipo NaY (Figura 4.53).

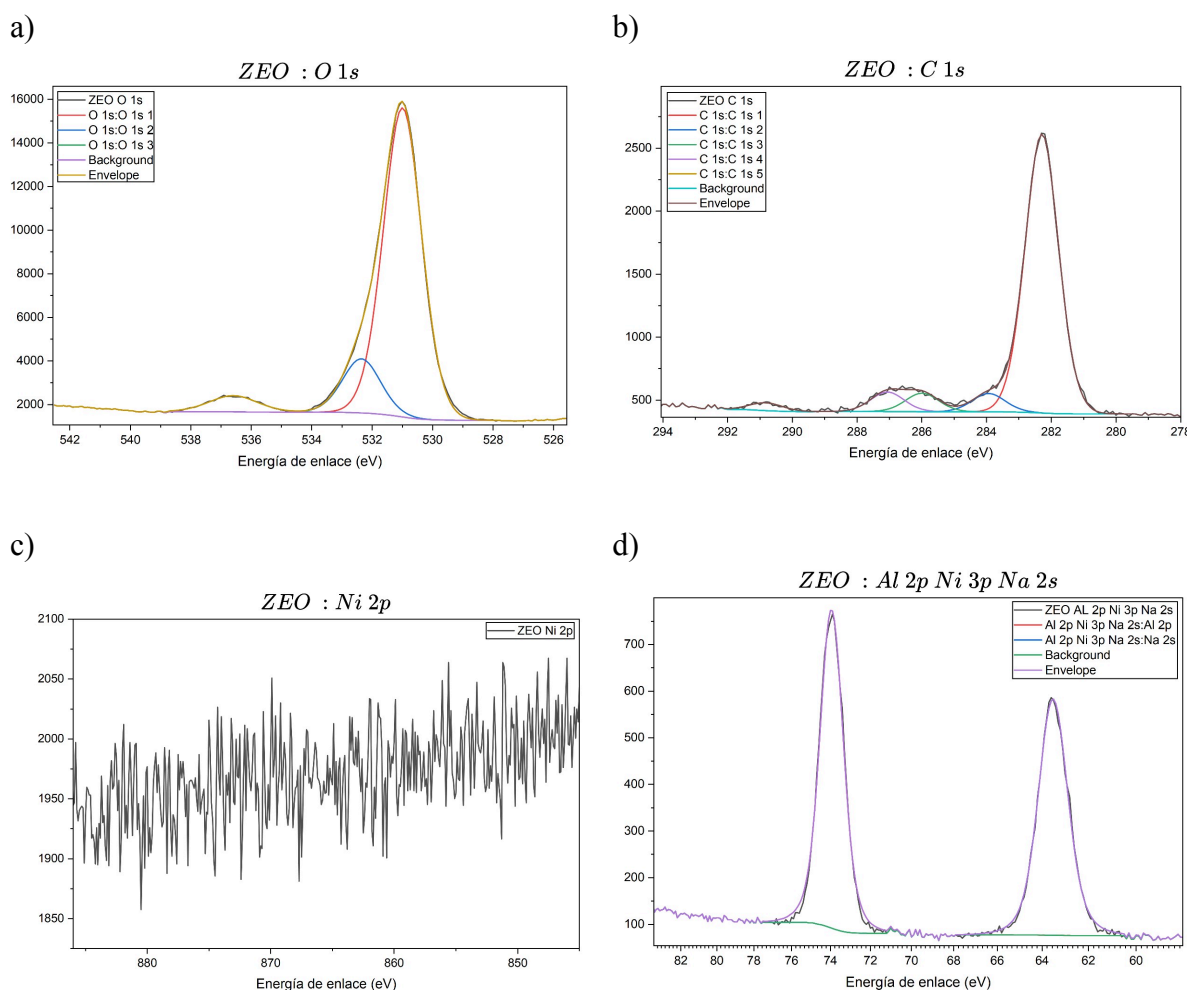


Figura 4.53 : Regiones de alta resolución para la Zeolita pura en cada uno de los elementos detectados. a) región de C 1s, b) región O 1s, c) región Ni 2p, d) región Al 2p Ni 3p Na 2s.

En ZEO5Ni, se mantienen los picos característicos de carbono, oxígeno, aluminio, silicio y sodio, mientras que aparecen nuevos picos correspondientes a las diferentes especies de níquel. Según Sadek et al. (2020, 6), los picos de O 1s entre 529,04 y 531,4 eV se atribuyen a

enlaces oxígeno-metal, mientras que los picos por encima de 534 eV, como O 1s 4 (536,78 eV), corresponden a grupos —OH, agua absorbida y oxígeno de contaminantes orgánicos.

En los picos de C 1s, C 1s 1 (284,80 eV) corresponde a contaminantes orgánicos, C 1s 2 (286,24 eV) a grupos C—O, y los valores mayores a 289 eV a enlaces C=O (Sadek et al., 2020, 6). El pico Al 2p (74,10 eV) indica la presencia de Al^{3+} proveniente de Al_2O_3 en estructura cristalina estable (Wagner, n.d.). Las especies de níquel Ni 2p entre 854,4–854,8 eV se asignan a Ni^{2+} en $\text{Ni}(\text{OH})_2$, mientras que las de 856,2–856,9 eV corresponden a oxihidróxidos de Ni^{3+} .

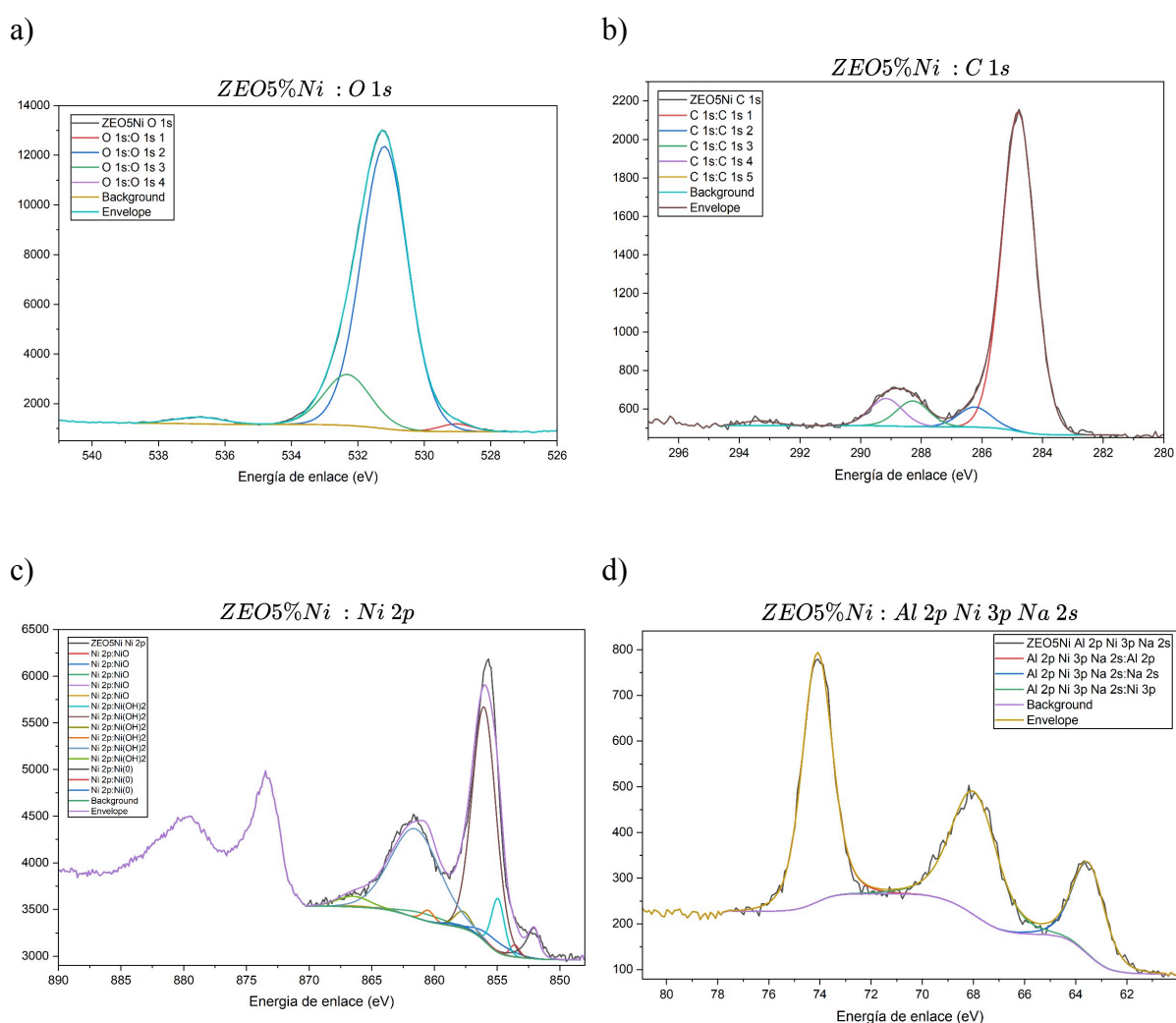


Figura 4.54 : Regiones de alta resolución para la Zeolita con 5% níquel en cada uno de los elementos detectados. a) región de C 1s, b) región O 1s, c) región Ni 2p, d) región Al 2p Ni 3p Na 2s.

En la Figura 4.55, los picos de C 1s, C 1s 1 (284,80 eV) corresponde a contaminantes orgánicos, C 1s 2 (286,24 eV) a grupos C–O, y los valores superiores a 289 eV se asignan a enlaces C=O (Sadek et al., 2020, 6). El pico Al 2p (74,10 eV) indica la presencia de Al³⁺ en Al₂O₃ con estructura cristalina estable y altamente ordenada, concordando con valores reportados para Al₂O₃-sapphire (Wagner, n.d.).

En la región Ni 2p, las especies entre 854,4 y 854,8 eV corresponden a Ni²⁺ en Ni(OH)₂, mientras que las de 856,2–856,9 eV se asignan a oxihidróxidos de Ni³⁺ (Sadek et al., 2020, 6). Para ZEO10Ni, las energías de enlace observadas para NiO 2p₃ (853,60–855,31 eV), Ni(OH)₂ (855,00–857,79 eV) y Ni⁰ (852,06 eV) concuerdan con la literatura, considerando un margen de error de ±0,5 eV.

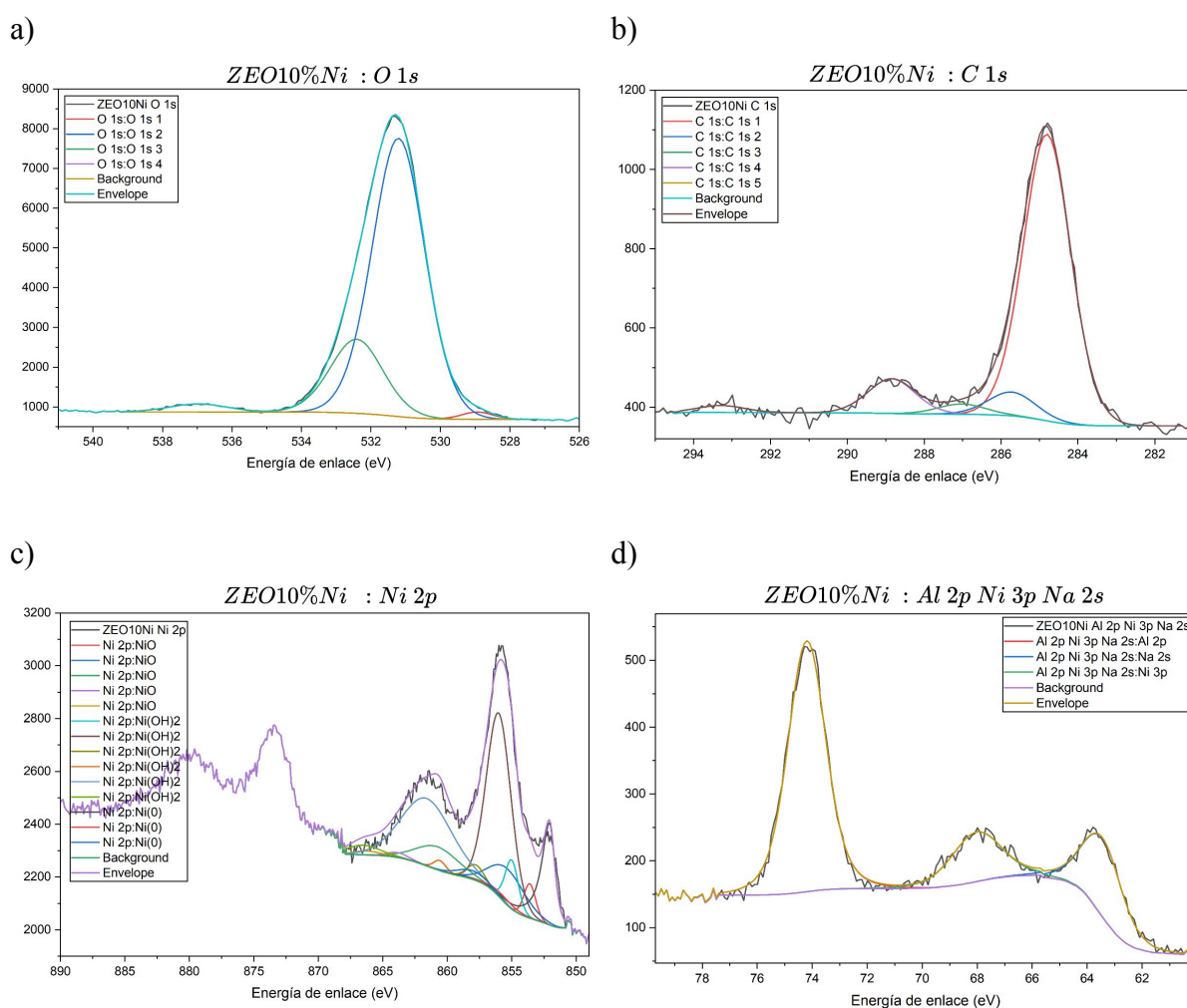


Figura 4.55 : Regiones de alta resolución para la Zeolita con 10% níquel en cada uno de los elementos detectados. a) región de C 1s, b) región O 1s, c) región Ni 2p, d) región Al 2p Ni 3p Na 2s.

Estos resultados evidencian que ZEO10Ni contiene diferentes especies de níquel, indicando un entorno químico heterogéneo característico de materiales soportados. La coexistencia de NiO y Ni(OH)₂ sugiere oxidación parcial de la superficie, probablemente por exposición al aire e interacción con grupos —OH de la zeolita, mientras que la presencia de Ni⁰ refleja reducción parcial durante la preparación o activación del catalizador. Las ligeras variaciones respecto a los valores reportados se explican por efectos de confinamiento en los poros de la zeolita e interacciones con átomos de oxígeno y silicio del soporte, fenómenos descritos para sistemas de Ni soportados en zeolitas y óxidos (Barr, 1990; Grünert et al., 1994; Ramanjaneya Reddy & Balasubramanian, 2016, 211).

Los espectros de alta resolución de ZEO, ZEO5Ni y ZEO10Ni muestran una clara correspondencia con las energías de enlace reportadas para los elementos constituyentes de la zeolita y las especies de níquel detectadas. La calibración tomando como referencia el pico C 1s (C–C) a 284,8 eV permitió comparar de manera precisa los picos característicos de O 1s (~532,1 eV), Al 2p (~74,1 eV) y Na 2s (~1071,3 eV) con valores reportados para zeolitas tipo NaY (Rongchapo et al., 2018; Grünert et al., 1994; Barr, 1990).

La incorporación de níquel provoca una disminución del contenido superficial de Na, evidenciando el intercambio catiónico Ni²⁺/Na⁺ típico de materiales zeolíticos, mientras que el aumento de oxígeno y la ligera reducción de Al y Si sugieren cobertura parcial de la superficie por especies oxidadas o hidroxiladas de Ni, atenuando la señal de la red aluminosilicática.

Abordando ahora una mirada detallada de la Tabla 4.3 , iniciando con el caso de ZEO5Ni, la deconvolución de la región Ni 2p indica un predominio marcado de Ni(OH)₂ (≈86% del Ni total), acompañado de pequeñas fracciones de NiO y Ni⁰. Esto sugiere que el níquel se encuentra altamente disperso y fuertemente coordinado a grupos hidroxilo superficiales, favoreciendo la formación de especies hidroxiladas estables tras la exposición al aire (Sadek et al., 2020). Por el contrario, en ZEO10Ni se observa una mayor proporción relativa de NiO (≈27%) y Ni⁰ (≈13%), junto a una reducción de Ni(OH)₂ (≈59%), lo que podría deberse a la formación de agregados metálicos o dominios superficiales de mayor tamaño, más susceptibles a procesos de oxidación parcial a NiO o reducción a Ni⁰ durante la síntesis o pretratamientos (Ramanjaneya Reddy & Balasubramanian, 2016). Esta tendencia concuerda

con la disminución del porcentaje atómico superficial de Ni en ZEO10Ni respecto a ZEO5Ni, un comportamiento que, aunque aparentemente contradictorio, es coherente con la naturaleza superficial de la técnica XPS: partículas más grandes presentan menor fracción superficial expuesta de Ni que especies altamente dispersas.

Las energías de enlace obtenidas para NiO (853,6–855,3 eV), Ni(OH)₂ (855,0–857,8 eV) y Ni⁰ (≈852,0 eV) coinciden dentro del margen de error (±0,5 eV) con los valores de referencia, validando la asignación de especies. La presencia simultánea de óxidos, hidróxidos y níquel metálico evidencia un entorno químico heterogéneo, característico de catalizadores soportados, donde interacciones electrostáticas y de ligando con los átomos de oxígeno y silicio de la zeolita, así como efectos de confinamiento en los poros, generan ligeros desplazamientos en las energías de enlace (Barr, 1990; Grünert et al., 1994). Este escenario, respaldado por la literatura, confirma que las modificaciones superficiales inducidas por la incorporación de níquel afectan no solo la composición elemental detectada por XPS, sino también la naturaleza química y el entorno electrónico de las especies presentes, factores que pueden influir directamente en la actividad catalítica del material.

Muestra con % de níquel	Ni(0)	NiO	Ni(OH) ₂
ZEO5Ni	4,68	9,24	86,08
ZEO10Ni	13,37	27,26	59,37

Tabla 4.3 : Valor estimado del porcentaje atómico de las distintas especies de níquel detectadas en las muestras.

Los resultados de espectroscopía de fotoelectrones (XPS) mostraron que el níquel en los catalizadores preparados se encuentra mayoritariamente en estados oxidados (NiO y Ni(OH)₂), con una fracción reducida de Ni⁰ metálico. Dado que la fase Ni⁰ es la responsable de promover la disociación de hidrógeno y la hidrogenación de compuestos aromáticos, esta composición superficial explica de manera directa la baja actividad catalítica observada en las pruebas de hidrogenación. Estudios previos han reportado que el tamaño de partícula y, sobre todo, el grado de reducción del Ni son determinantes en la actividad de hidrogenación, ya que sólo las especies metálicas expuestas son catalíticamente activas (Pina et al., 2003; González-Delacruz et al., 2011).

El XPS evidenció que el Ni presente en superficie se encuentra predominantemente en estado oxidado, lo que reduce drásticamente el número de sitios activos disponibles. Esta observación es consistente con trabajos que muestran cómo la fracción superficial de Ni⁰, y su tamaño de partícula, gobiernan la hidrogenación de aromáticos: partículas demasiado grandes tienden a perder dispersión, mientras que una reducción incompleta genera superficies pobres en sitios activos (Pina et al., 2003; González-Delacruz et al., 2011). En este caso, la baja fracción metálica activa justifica la escasa conversión cualitativamente detectada en GC-MS.

El origen de la baja proporción de Ni⁰ se encuentra en la síntesis: no se realizó una etapa de reducción en flujo de H₂ a alta temperatura, condición estándar para transformar NiO en Ni metálico. La literatura enfatiza que sin esta etapa reductora, el metal permanece en fases oxidadas poco útiles catalíticamente (Gabrovska et al., 2006). Este hecho metodológico explica la “subutilización” del níquel depositado y la dificultad para activar los catalizadores en condiciones suaves.

La información complementaria de TEM mostró que la zeolita posee nanoporos demasiado estrechos para permitir la incorporación de partículas metálicas, obligando a que el Ni se deposite en superficie. Esta limitación geométrica conlleva una doble consecuencia: (i) accesibilidad restringida de reactivos voluminosos como el dibenzotiofeno (DBT) hacia sitios activos, y (ii) mayor tendencia a la aglomeración a altas cargas, reduciendo la dispersión metálica efectiva. Fenómenos de este tipo han sido ampliamente discutidos en catálisis heterogénea, donde el transporte intraporoso es tan relevante como la actividad intrínseca de los sitios (Pina et al., 2003; González-Delacruz et al., 2011).

Más allá de la fracción metálica activa, el desempeño catalítico también depende del balance ácido del soporte. Estudios recientes han demostrado que los sitios de Lewis favorecen la adsorción de aromáticos ricos en electrones, mientras que los sitios de Brønsted facilitan la migración del hidrógeno disociado en la superficie metálica hacia el soporte (*H₂ spillover*), proceso esencial para la hidrogenación eficiente (Prins, 2021; Li et al., 2024). La coexistencia de ambos tipos de sitios genera un efecto sinérgico superior a la presencia aislada de uno solo (Li et al., 2024). Sin embargo, la zeolita utilizada carece de un balance adecuado de sitios Brønsted/Lewis, limitando tanto la adsorción de los sustratos como la eficiencia del transporte

de hidrógeno. Este déficit ácido, en conjunto con la baja fracción metálica activa, condiciona la eficiencia global del sistema.

5. Conclusiones

En términos comparativos, el catalizador ZEO10Ni evidenció el equilibrio más favorable entre actividad y estabilidad frente a las demás formulaciones estudiadas. Aunque su cinética de hidrogenación resultó más lenta respecto a catalizadores de referencia, logró una capacidad de absorción de hidrógeno competitiva, lo que lo posiciona como una alternativa viable en procesos donde la eficiencia de almacenamiento y la estabilidad estructural tienen mayor relevancia que la velocidad de reacción. El análisis por GC-MS respaldó esta conclusión: con una carga del 10% de Ni, el BT alcanzó conversiones casi completas, mientras que en el DBT dominaron hidrogenaciones parciales, observándose solo en casos puntuales una hidrogenación total ($m/z = 284$). Al incrementar la carga metálica al 15% Ni, este comportamiento se mantuvo, lo que sugiere que el 10% constituye un punto de compromiso óptimo entre actividad catalítica y accesibilidad de los poros.

Los estudios de caracterización estructural y superficial aportaron evidencia coherente con estos resultados. Las imágenes de TEM mostraron que las partículas de Ni tienden a depositarse sobre la superficie externa de la zeolita, sin penetrar en sus nanoporos, lo que limita la interacción metal-soporte y la accesibilidad de reactivos voluminosos. Este hallazgo explica la importancia de explorar soportes alternativos o jerárquicos con mesoporosidad, que faciliten la difusión molecular. Por su parte, el análisis de XPS confirmó la coexistencia de Ni^0 , NiO y $Ni(OH)_2$, con predominio de especies oxidadas, evidenciando que el bajo contenido de Ni^0 restringe la disociación de H_2 y, en consecuencia, la eficiencia catalítica. Ello resalta la necesidad de implementar métodos de activación reductora más efectivos para incrementar la fracción metálica disponible.

Adicionalmente, el TGA demostró la elevada estabilidad térmica de la zeolita bajo las condiciones de reacción, lo que asegura la integridad del soporte; sin embargo, la estabilidad estructural no garantiza por sí sola un buen desempeño catalítico, siendo crucial ajustar tanto la nanoporosidad como la acidez de los sitios para favorecer procesos de spillover de hidrógeno. Los análisis por SEM/EDS corroboraron la distribución superficial del níquel, reforzando la conclusión de que la accesibilidad a los sitios activos es un factor limitante clave.

En conjunto, estas evidencias permiten concluir que el catalizador ZEO10Ni representa la formulación más equilibrada dentro de las condiciones estudiadas, ya que combina una

capacidad de hidrogenación globalmente alta, adecuada dispersión metálica y estabilidad térmica superior frente a otras cargas metálicas y a la zeolita pura. De esta manera, se constituye en una opción promisorio para aplicaciones en tecnologías LOHC, en las que la eficiencia de almacenamiento energético y la estabilidad operativa son prioritarias sobre la rapidez de la reacción.

.

6. Perspectivas futuras

Como perspectivas, se propone estudiar los mecanismos de la reacción mediante el análisis de la cinética del proceso, por lo que se haría necesario la toma de muestras durante diferentes etapas del proceso de hidrogenación para la determinación de las concentraciones de reactivos, intermedios y productos. Esto también conlleva el uso de métodos cromatográficos empleando patrones para la cuantificación de los mismos. En el caso de BT se utilizaría como patrón el dodecano y para el DBT el octadecano. Una vez identificado los órdenes de reacción, se recomienda comparar con modelos cinéticos disponibles en la literatura.

También se plantea una caracterización integral de la actividad catalítica que contemple tanto la evaluación de la eficiencia global de la reacción como el análisis detallado de los sitios activos. Para ello, se sugiere cuantificar cuánto reactivo se consume y cuánto producto se forma mediante cromatografía de gases; a partir de curvas de calibración con patrones, se podrá estimar la conversión y la selectividad de los catalizadores. Paralelamente, se plantea estimar el número y la naturaleza de los sitios activos utilizando la quimisorción de monóxido de carbono (CO), lo cual permitirá determinar parámetros fundamentales como la frecuencia de recambio (TOF, *turnover frequency*). Esta estrategia combinada posibilita correlacionar el desempeño catalítico con las propiedades intrínsecas de los sitios activos, aportando una visión más completa para el diseño y optimización de catalizadores.

Se propone, como alternativa a la limitación asociada con el proceso de reducción de los catalizadores obtenidos, optimizar el montaje experimental alta temperatura en atmósfera de hidrógeno/argón. Esto supone un reto importante, pero asegura la disponibilidad de níquel metálico, el cual juega un papel clave en el proceso de hidrogenación. Para aumentar la confiabilidad de los resultados, los experimentos de cada concentración de níquel deben realizarse por triplicado.

Como futuras líneas de investigación, se propone avanzar en el diseño de nuevos catalizadores que mejoren la dispersión del Ni, asegurando su disponibilidad en estado metálico. La optimización de las condiciones de reducción involucra la combinación de temperatura, presión y atmósfera reductora.

References

- Aiken, J. D., & Finke, R. G. (1999). A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 145(1–2), 1–44. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(99\)00098-9](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(99)00098-9)
- Akbar, S., Dad, K., Shah, T. H., & Shahnaz, R. (2006). The determination of zeolitic water and thermal stability of exchanged X-zeolites by TGA and STA. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 28(4), 317–322. <https://jcsp.org.pk/ArticleUpload/1068-4742-1-RV.pdf>
- Ali, A., K, G. U., & Lee, H. J. (2020). Parametric study of the hydrogenation of dibenzyltoluene and its dehydrogenation performance as a liquid organic hydrogen carrier. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 34(7), 3069–3077. <https://doi.org/10.1007/s12206-020-0638-x>
- Al-Kinany, M. C., Almegren, H. A., Al-Ghilan, E. A., & Edwards, P. (2012). Selective zeolite catalyst for alkylation of benzene with ethylene to produce ethylbenzene. *Applied Petrochemical Research*. <https://doi.org/10.1007/s13203-012-0022-6>
- Alotaibi, R., Alenazey, F., Alotaibi, F., & Wei, N. (2015). Ni catalysts with different promoters supported on zeolite for dry reforming of methane. *Applied Petrochemical Research*, 5, 329–337. <https://doi.org/10.1007/s13203-015-0117-y>
- Análisis termogravimétrico. (n.d.). *Wikipedia*. Retrieved May 4, 2025, from https://es.wikipedia.org/wiki/An%C3%A1lisis_termogravim%C3%A9trico
- Argarañas, P. (2015). Determinación del espesor de aleaciones metálicas. *ResearchGate*. https://www.researchgate.net/publication/282661248_Determinacion_del_espesor_de_aleaciones_metalicas/citation/download

Artisan Technology Group. (2015). *Parr Instrument 4592 Micro Stirred Reactor* [Ficha técnica]. Recuperado de

https://www.artisanng.com/info/Parr_Instrument_4592_Datasheet_20151029154753.pdfmkparr.com+4artisanng.com+4artisanng.com+4

AXIS Supra+ Automated, multi-technique imaging X-ray photoelectron spectrometer. (n.d.).

Kratos Analytical. Retrieved 2025, from

<https://www.kratos.com/product/axis-supra-xps-surface-analysis-instrument>

Barr, T. L. (1990). The nature of relative bonding chemistry in zeolites: An XPS study. *Zeolites*, 10, 760–765. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(90\)90058-Y](https://doi.org/10.1016/0144-2449(90)90058-Y)

Bekkum, H. v. (Ed.). (2001). *Introduction to zeolite science and practice* (Vol. 137). Elsevier Science. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(01\)80243-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(01)80243-3)

Bermejo Herrera, Ä. F. (2017). Estudio y caracterización de catalizadores metálicos a base de níquel y cobre obtenidos por el método de impregnación para la producción de trazas de fibra de carbono a partir de gas metano. <https://repositorio.ucsm.edu.pe/handle/20.500.12920/6037>

Beynon, J. H. (1963). *Mass spectrometry and its applications to organic chemistry*. Elsevier.

Beynon, J. H., & Saunders, R. A. (1960). The mass spectra of aromatic hydrocarbons. *Journal of the American Chemical Society*, 82(11), 2655–2661. <https://doi.org/10.1021/ja01495a032>

Biemann, K. (1962). *Mass spectrometry: organic chemical applications*. McGraw-Hill.

Biniwale, R., Kariya, N., & Ichikawa, M. (2005). Dehydrogenation of cyclohexane over Ni-based catalysts supported on activated carbon using spray-pulsed reactor and enhancement in activity by addition of a small amount of Pt. *Applied Catalysis*, 105, 83–87. <https://doi.org/10.1007/s10562-005-8009-x>

- Bräuer, P., Ng, P. L., Situmorang, O., Hitchcock, I., & D'Agostino, C. (2017). Effect of Al content on number and location of hydroxyl acid species in zeolites: a DRIFTS quantitative protocol without the need for molar extinction coefficients. *RSC Advances*, 7, 52604–52613. <https://doi.org/10.1039/C7RA10699H>
- Brown, A., & Green, B. (2018). Optimization of nickel catalysts in KCC structures for hydrogenation reactions. *International Journal of Catalysis Research*, 50(6), 456–470. <https://doi.org/10.1002/ijcr.2018.50.6.456>
- Brückner, N., Obesser, K., Bosmann, A., Teichmann, D., Arlt, W., Dungs, J., & Wasserscheid, P. (2014). Evaluation of industrially applied heat-transfer fluids as liquid organic hydrogen carrier systems. *ChemSusChem*, 7, 229–235. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300426>
- Bruker. (n.d.). What is EDS? *Bruker*. Retrieved May 5, 2025, from <https://www.bruker.com/de/landingpages/bna/technology/what-is-eds.html>
- Cabrera, G., Mora, M., Gil-Burgos, J. P., Visbal, R., Machuca-Martínez, F., & Mosquera-Vargas, E. (2024). Liquid organic hydrogen carrier concepts and catalysts for hydrogenation and dehydrogenation reactions. *2D Nanomaterials and Composites for Energy and Environmental Sustainability—2nd Edition*, 29, 4938. <https://doi.org/10.3390/molecules29204938>
- Cacciola, G., Giordano, N., & Restuccia, G. (1984). Cyclohexane as a liquid phase carrier in hydrogen storage and transport. *International Journal of Hydrogen Energy*, 9, 411–419. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(84\)90171-2](https://doi.org/10.1016/0360-3199(84)90171-2)
- Calorimetría diferencial de barrido. (n.d.). *Wikipedia*. Retrieved May 4, 2025, from https://es.wikipedia.org/wiki/Calorimetr%C3%ADa_diferencial_de_barrido

Characterization by IR spectroscopy. (n.d.). *International Zeolite Association*. Retrieved May 12, 2025, from https://www.iza-online.org/synthesis/VS_2ndEd/IR_Spectroscopy.htm

Chen, Y.-J., Huang, S.-H., Uan, J.-Y., & Lin, H.-T. (2021). Synthesis of catalytic Ni/Cu nanoparticles from simulated wastewater on Li–Al mixed metal oxides for a two-stage catalytic process in ethanol steam reforming: Catalytic performance and coke properties. *Catalysts*, *11*, 911. <https://doi.org/10.3390/catal11091124>

Cho, J. Y., Kim, H., Oh, J., & Park, B. Y. (2021). Recent advances in homogeneous/heterogeneous catalytic hydrogenation and dehydrogenation for potential liquid organic hydrogen carrier (LOHC) systems. *Catalysts*, *11*(12), 1497. <https://doi.org/10.3390/catal11121497>

Chu, C., Wu, K., Luo, B., Cao, Q., & Zhang, H. (2023). Hydrogen storage by liquid organic hydrogen carriers: Catalyst, renewable carrier, and technology – a review. *Key Laboratory of Energy Thermal Conversion and Control of Ministry of Education, School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing, PR China*.

Cromatografía de gases/espectrometría de masas (GC/MS). (n.d.). *Universidad Veracruzana*. Retrieved April 19, 2025, from <https://www.uv.mx/sara/equipamiento/gcms/>

Cromtek. (2024). Así funciona un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas. <https://www.cromtek.cl/2024/07/24/asi-funciona-un-cromatografo-de-gases-acoplado-a-un-espectrometro-de-masas/>

D'Ambra, F., & Gébel, G. (2023). Literature review: state-of-the-art hydrogen storage technologies and liquid organic hydrogen carrier (LOHC) development. *Univ. Grenoble Alpes. CEA, LITEN, DTNM*, *1*, 38000–38054.

D.B, W., & C.B, C. (2009). *Transmission electron microscopy: a textbook for materials science* (2nd ed.). Springer.

Dean, D., Davis, B., & Jessop, P. G. (2010). The effect of temperature, catalyst and sterics on the rate of N-heterocycle dehydrogenation for hydrogen storage. *New Journal of Chemistry*, 35, 417–422. <https://doi.org/10.1039/C0NJ00511H>

Do, G., Preuster, P., Aslam, R., Müller, K., & Arlt, W. (2016). Hydrogenation of the liquid organic hydrogen carrier compound dibenzyltoluene – reaction pathway determination by ¹H NMR spectroscopy. *Reaction Chemistry & Engineering*, 1, 313–320. <https://doi.org/10.1039/C5RE00080G>

Doe, J., & Smith, J. (2015). Properties and applications of Raney nickel catalysts. *Journal of Catalysis Science*, 45(3), 123–135. <https://doi.org/10.1016/j.jcatsci.2015.04.003>

Dürr, S., Zilm, S., Geißelbrecht, M., Müller, P., Preuster, P., Karsten, P., Bosmann, A., & Wasserscheid, P. (2021). Experimental determination of the hydrogenation/dehydrogenation equilibrium of the LOHC system H0/H18-dibenzyltoluene. *Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg*. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.005>

Egerton, R. F. (2011). *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope*. Springer US.

Feliu, S. (2010). Caracterización química de nanosuperficies. Introducción a la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). *ResearchGate*. https://www.researchgate.net/publication/235003825_CHARACTERIZACION_QUIMICA_DE_NANOSUPERFICIES_INTRODUCCION_A_LA_ESPECTROSCPIA_FOTOELECTRONICA_DE_RAYOS_X_XPS

Flanigen, E. M. (n.d.). Zeolites and molecular sieves: an historical perspective. *Elsevier*, 137, 11–35. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(01\)80243-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(01)80243-3)

Gabrovska, M. V., Krstic, J., & Kardjieva, R. (2006). The influence of the support on the properties of nickel catalysts for edible oil hydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, 299(1), 73–83. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.10.011>

García, A., Marín, P., & Ordoñez, S. (2023). Hydrogenation of liquid organic hydrogen carriers: Process scale-up, economic analysis and optimization. *International Journal of Hydrogen Energy*. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.06.273>

GCMS-QP2010 SE. (n.d.). *Shimadzu Latin America Instrumentos analíticos y de medición*. Retrieved 2025, from <https://www.shimadzu-la.com/an/products/gas-chromatograph-mass-spectrometry/single-quad-rupole-gc-ms/gcms-qp2010-se/index.html>

González-Delacruz, V. M., Pereñíguez, R., Ternero, F., Holgado, J. P., & Caballero, A. (2011). Modifying the size of nickel metallic particles by H₂/CO treatment in Ni/ZrO₂ methane dry reforming catalysts. *ACS Catalysis*, 1(2), 82–88. <https://doi.org/10.1021/cs100116m>

Grunert, W., Muhler, M., & Schroder, K. P. (1994). Investigation of zeolites by photoelectron and ion scattering spectroscopy: A new interpretation of XPS binding energy shifts in zeolites. *Journal of Physical Chemistry*, 98, 10920–10929. <https://doi.org/10.1002/chin.199625260>

Helios 5 UC DualBeam. (n.d.). *Thermo Fisher Scientific*. Retrieved August 29, 2025, from <https://documents.thermofisher.com/TFS-Assets/MSD/Datasheets/Helios-5-UC-DualBeam-Datasheet.pdf>

Ibrahim, J. F. M., Shushkov, D. A., Kurovics, E., Tihiti, M., & Kotova, O. B. (2020). Effect of composition and sintering temperature on thermal properties of zeolite-alumina composite materials. *Journal of Materials Engineering*, 21. <https://doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2020.21>

Jang, M., Jo, Y. S., Lee, W. J., Shin, B. S., Sohn, H., Jeong, H., Jang, S. C., Kwak, S. K., Kang, J. W., & Yoon, C. W. (2019). A high-capacity, reversible liquid organic hydrogen carrier: H₂-release properties and an application to a fuel cell. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7, 1185–1194. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04835>

Jiang, Y.-X., Huang, T., Xu, Y. H., Xi-Liang, L., Qin, Z., & Ji, H. (2017). Anti-coke properties of acid-treated bentonite-supported nickel-boron catalyst. *Chemical Engineering & Technology*, 41, 175–181. <https://doi.org/10.1002/ceat.201600723>

Jorschick, H., Bösmann, A., Preuster, P., & Wasserscheid, P. (2021). Charging a liquid organic hydrogen carrier system with H₂/CO₂ gas mixtures. *ChemCatChem*, 10, 4329–4337. <https://doi.org/10.1002/cctc.201800960>

Jorschick, H., Preuster, P., Bösmann, A., & Wasserscheid, P. (2021). Hydrogenation of aromatic and heteroaromatic compounds – a key process for future logistics of green hydrogen using liquid organic hydrogen carrier systems. *Sustainable Energy Fuels*. <http://dx.doi.org/10.1039/D0SE01369B>

Jorschick, H., Preuster, P., Dürr, S., Seidel, A., Müller, K., & Bösmann, A. (2017). Hydrogen storage using a hot pressure swing reactor. *Energy & Environmental Science*, 10, 1652–1659. <https://doi.org/10.1039/C7EE00476A>

Kalenchuk, A. N., Bogdan, V. I., Dunaev, S. F., & Kustov, L. M. (2018). Effect of isomerization on the reversible reaction of hydrogenation-dehydrogenation of ortho-terphenyl

on a Pt/C catalyst. *Chemical Engineering & Technology*, 41, 1842–1846.
<https://doi.org/10.1002/CEAT.201800312>

Kesevan, J., Luisetto, I., Tuti, S., Iucci, G., Batocchio, C., & Mobilio, S. (2018). Nickel supported on YSZ: The effect of Ni particle size on the catalytic activity for CO₂ methanation. *Journal of Catalysis*, 23, 200–211. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.11.015>

Krishna, N. G., & Philip, J. (2022). Review on surface-characterization applications of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Recent developments and challenges. *Applied Surface Science Advances*, 12, 100332. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100332>

Kühl, G. H. (1977). The coordination of aluminum and silicon in zeolites as studied by x-ray spectrometry. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 38, 1259–1263.
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(77\)90025-7](https://doi.org/10.1016/0022-3697(77)90025-7)

Kumar, S. (n.d.). *Handbook of materials characterization*. Springer.
<https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-319-92955-2>

Li, W., Zhou, C., Li, W., Ge, L., Yu, G., Qiu, M., & Chen, X. (2022). Tuning the Ni site location of bifunctional Ni-based catalysts for improving the performance in ethylene oligomerization. *RSC*, 46, 9461–9469. <https://doi.org/10.1039/d2nj01527g>

Li, J., Zhang, J., Zhang, S., Gao, R., Zhang, X., Pan, L., & Zou, J.-J. (2024). Intrinsic kinetics of benzyltoluene hydrogenation over a supported Ni catalyst for green hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 49(Part B), 1586–1596.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.10.216>

Li, J., Qi, C., Gong, J., & Wang, Y. (2024). Advances in supported metal catalysts for hydrogenation of aromatics. *ACS Catalysis*, *14*(21), 16025–16043. <https://doi.org/10.1021/acscatal.4c03701>

Liu, Q., & van Bokhoven, J. A. (2024). Water structures on acidic zeolites and their roles in catalysis. *Chemical Society Reviews*, *53*, 3065–3095. <https://doi.org/10.1039/D3CS00404J>

Lopez Velásquez, A. (2004). Tema 6. Compuestos cerámicos. *Ciencia de Materiales*, *4º curso*, 2004/2005.

Mäki-Arvela, P., & Murzin, D. Y. (2013). Effect of catalyst synthesis parameters on the metal particle size. *Applied Catalysis A: General*, *451*, 251–281. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.10.012>

Marocco, A., Dell’Agli, G., Esposito, S., & Pansini, M. (2012). Metal-ceramic composite materials from zeolite precursor. *Solid State Sciences*, *14*(3), 394–400. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2012.01.006>

McLafferty, F. W., & Turecek, F. (1993). *Interpretation of mass spectra* (4th ed.). University Science Books.

Microscope électronique en transmission I2TEM du CEMES. (n.d.). *CNRS Images*. Retrieved 2025, from https://images.cnrs.fr/photo/20130001_0742

Müller, K., Stark, K., Emel’yanenko, V. N., Varfolomeev, M. A., Zaitsau, D. H., Shoifet, E., Schick, C., Verevkin, S. P., & Wolfgang, A. (2023). Liquid organic hydrogen carriers: Thermophysical and thermochemical studies of benzyl- and dibenzyl-toluene derivatives. *Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Institute of Separation Science and Technology*.

Ni, Y., Han, Z., Chai, Y., Wu, G., & Li, L. (2024). Catalytic hydrogen storage in liquid hydrogen carriers. *EES Catalysis*.

Palanichamy, K., Umasankar, S., Ganesh, S., & Sasirekha, N. (2022). Highly coke resistant Ni–Co/KCC-1 catalysts for dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(31), 11727–11745. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.12.076>

Pavan, M., Raja, V., & Barron, A. (n.d.). 8.2: Microscopía electrónica de transmisión. *Rice University via OpenStax CNX*. [https://espanol.libretexts.org/Quimica/Qu%C3%ADmica_Anal%C3%ADtica/M%C3%A9todos_F%C3%ADsicos_en_Qu%C3%ADmica_y_Nano_Ciencia_\(Barron\)/08%3A_Estructura_en_la_Escala_Nano/8.02%3A_Transmission_Electron_Microscopy](https://espanol.libretexts.org/Quimica/Qu%C3%ADmica_Anal%C3%ADtica/M%C3%A9todos_F%C3%ADsicos_en_Qu%C3%ADmica_y_Nano_Ciencia_(Barron)/08%3A_Estructura_en_la_Escala_Nano/8.02%3A_Transmission_Electron_Microscopy)

Pavia, D. L., Lampman, G. M., & Kriz, G. S. (2014). Introduction to organic spectroscopy techniques: Mass spectrometry of aromatic compounds. *Journal of Analytical Chemistry*, 64(8), 1023–1032. <https://doi.org/10.1016/j.orgchem.2014.03.007>

Perreault, P., Van Hoecke, L., Pourfallah, H., Kummamuru, N. B., Boruntea, C. R., & Preuster, P. (n.d.). Critical challenges towards the commercial rollouts of a LOHC-based H₂ economy. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 41, 100836. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2023.100836>

Pina, G., Louis, C., & Keane, M. A. (2003). Nickel particle size effects in catalytic hydrogenation and hydrodechlorination: Phenolic transformations over nickel/silica. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(9), 1924–1931. <https://doi.org/10.1039/B212407F>

Prins, R. (2021). Spillover in heterogeneous catalysis: New insights and opportunities. *ChemCatChem*, 13(7), 1642–1660. <https://doi.org/10.1002/cctc.202001751>

Rabo, J. A. (1976). *Zeolite chemistry and catalysis*. American Chemical Society, 171.

Raja, P. M., & Barron, A. R. (2022). 8.2: Transmission electron microscopy. *Chemistry LibreTexts*.

[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_\(Barron\)/08%3A_Structure_at_the_Nano_Scale/8.02%3A_Transmission_Electron_Microscopy#mjsx-eqn-3](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_(Barron)/08%3A_Structure_at_the_Nano_Scale/8.02%3A_Transmission_Electron_Microscopy#mjsx-eqn-3)

Ramanjaneya Reddy, G., & Balasubramanian, S. (2016). Synthesis, characterization and catalytic studies by zeolite encapsulated hexaazamacrocyclic complexes of nickel(II) and copper(II). *Microporous and Mesoporous Materials*, 231, 207–215. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.05.034>

Reimer, L., & Kohl, H. (2008). *Transmission electron microscopy: Physics of image formation*. Springer.

Rica, C., Muñoz, L., Fernanda, M., & Varas, R. (n.d.). Técnicas de caracterización superficial. Situación y necesidades de la industria de dispositivos médicos. *Redalyc*. <https://www.redalyc.org/pdf/441/44170540006.pdf>

Rongchapo, W., Keawkumay, C., Osakoo, N., Deekamwong, K., Chanlek, N., Prayoonpokarach, S., & Wittayakun, J. (2018). Comprehension of paraquat adsorption on faujasite zeolite X and Y in sodium form. *Adsorption Science & Technology*, 36(1–2), 684–693. <https://doi.org/10.1177/0263617417715394>

Sadek, R., Chalupka, K. A., Mierczynski, P., Manukiewicz, W., Rynkowski, J., Gurgul, J., Lason-Rydel, M., Casale, S., Brouri, D., & Dzwigaj, S. (2020). The catalytic performance of Ni–Co/Beta zeolite catalysts in Fischer–Tropsch synthesis. *Catalysts*, 10(112). <https://doi.org/10.3390/catal10010112>

Scanning Electron Microscope (SEM). (n.d.). *UCONN*. Retrieved June 6, 2025, from <https://emlab.uconn.edu/scanning-electron-microscopy/>

Sergeev, A. G., Webb, J. D., & Hartwig, J. F. (2012). A heterogeneous nickel catalyst for the hydrogenolysis of aryl ethers without arene hydrogenation. *Journal of the American Chemical Society*, 134(50). <https://doi.org/10.1021/ja3085912>

Sisáková, K., Podrojková, N., Oriňáková, R., & Oriňak, A. (2021). Novel Catalysts for Dibenzyltoluene as a Potential Liquid Organic Hydrogen Carrier Use—A Mini-review. *Energy and Fuels*, 35(9), 7608-7623. [10.1021/acs.energyfuels.1c00692](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00692)

Shi, D., Wojcieszak, R., Paul, S., & Marceau, E. (2019). Ni promotion by Fe: What benefits for catalytic hydrogenation? *Catalysts*, 9(5), 451. <https://doi.org/10.3390/catal9050451>

Smith, A. M., & Whyman, R. (2014). Review of methods for the catalytic hydrogenation of carboxamides. *Chemical Reviews*, 114, 5477–5510. <https://doi.org/10.1021/cr400609m>

Smith, J., & White, L. (2015). Hydrogenation of aromatic compounds using nickel-based catalysts: A mechanistic perspective. *Journal of Catalysis Research*, 70(4), 389–401. <https://doi.org/10.1016/j.jcr.2015.07.015>

Sordakis, K., Tang, C., Vogt, L. K., Junge, H., Dyson, P. J., Beller, M., & Laurenczy, G. (2018). Homogeneous catalysis for sustainable hydrogen storage in formic acid and alcohols. *Chemical Reviews*, 118, 372–433. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00182>

Southall, E., & Lukashuk, L. (2022). Analysis of liquid organic hydrogen carrier systems: Properties of liquid organic hydrogen carriers, operation conditions and catalytic materials employed. *Johnson Matthey Technology Review*, 66, 271–284. <https://doi.org/10.1595/205651322X16415722152530>

Sun, Q., Wang, N., & Yu, J. (2021). Advances in catalytic applications of zeolite-supported metal catalysts. *Advanced Materials*, 1–37. <https://doi.org/10.1002/adma.202104442>

TA Instruments. (n.d.). *Thermal analysis applications brief: TGA evaluation of zeolite catalysts*. Retrieved May 11, 2025, from <https://www.tainstruments.com/pdf/literature/TA231.pdf>

TA INSTRUMENTS. (n.d.). *TA Instruments*. Retrieved August 29, 2025, from <https://www.tainstruments.com/pdf/TGA%20Brochure.pdf#page=20.08>

Taube, M., Rippin, D., Knecht, W., Hakimifard, D., Milisavljevic, B., & Gruenefelder, N. (1985). A prototype truck powered by hydrogen from organic liquid hydrides. *International Journal of Hydrogen Energy*, 10, 595–599. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(85\)90103-7](https://doi.org/10.1016/0360-3199(85)90103-7)

Taube, M., Rippin, D. W. T., Cresswell, D. L., & Knecht, W. (1983). A system of hydrogen-powered vehicles with liquid organic hydrides. *International Journal of Hydrogen Energy*, 8, 213–225. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(83\)90023-1](https://doi.org/10.1016/0360-3199(83)90023-1)

Taylor, A., & Jones, R. (1998). Catalytic hydrogenation of aromatic hydrocarbons: Mechanisms and applications. *Catalysis Today*, 45(33), 217–229. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00140-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00140-8)

Thermogravimetric analysis (TGA). (2022, August 21). *Chemistry LibreTexts*. Retrieved May 4, 2025, from [https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin_and_Marshall_College/Introduction_to_Materials_Characterization__CHM_412_Collaborative_Text/Thermal_Analysis/Thermogravimetric_analysis_\(TGA\)](https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin_and_Marshall_College/Introduction_to_Materials_Characterization__CHM_412_Collaborative_Text/Thermal_Analysis/Thermogravimetric_analysis_(TGA))

Tomic, A., Pomeroy, B., Todic, B., Likozar, B., & Nikacevic, N. (2024). Catalytic hydrogenation reaction micro-kinetic model for dibenzyltoluene as liquid organic hydrogen carrier. *Applied Energy*. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2024.123262>

Tuuzani, A., Belanger, G., & Klvana, D. (1984). Dehydrogenation reactor for a vehicle equipped with a hydrogen engine: A simulation study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 9, 929–936. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(84\)90094-1](https://doi.org/10.1016/0360-3199(84)90094-1)

Verdoliva, V., Saviano, M., & De Luca, S. (2019). Zeolites as acid/basic solid catalysts: Recent synthetic developments. *Catalysts*, 9. <https://doi.org/10.3390/catal9030248>

Wagner, C. D. (n.d.). The NIST X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) database. *NIST Technical Note 1289*. Retrieved 2025, from <https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/Legacy/TN/nbstechnicalnote1289.pdf>

Wakabayashi, F., Fujino, T., Kondo, J., Domen, K., & Hirose, C. (1995). FT-IR studies of interaction between zeolitic hydroxyl groups and small molecules. 2. Adsorption of oxygen, hydrogen, and rare gases on H-mordenite at low temperatures. *Journal of the American Chemical Society*. <https://doi.org/10.1021/j100040a034>

Wechsler, D., Davis, B., & Jessop, P. G. (2010). The dehydrogenation of combined organic and inorganic hydrogen-storage carriers. *Canadian Journal of Chemistry*, 88, 578–555. <https://doi.org/10.1139/V10-026>

Weitkamp, J. (2000). Zeolites and catalysis. *Solid State Ionics*, 131, 175–188. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00632-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00632-9)

What is SEM analysis and why is it important? (2024, May 10). *Secat, Inc.* Retrieved June 5, 2025, from <https://secat.net/sem-analysis-use-importance/>

White, C., & Black, D. (2020). Diffusion limitations in zeolite-supported catalysts: Implications for hydrogenation. *Catalysis Today*, 62(12), 987–999. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.12.005>

Williams, D. B., & Carter, C. B. (2009). *Transmission electron microscopy: A textbook for materials science*. Springer US.

Zhou, M.-J., Miao, Y., Gu, Y., & Xie, Y. (2024). Recent advances in reversible liquid organic hydrogen carrier systems: From hydrogen carriers to catalysts. *Advanced Materials*. <https://doi.org/10.1002/adma.202311355>

Zhou, W., Zhou, W., & Wang, Z. L. (Eds.). (2007). *Scanning microscopy for nanotechnology: Techniques and applications*. Springer.