

CATALIZADORES $MMo/(ÓXIDOS MIXTOS DE Zn-Al)$, $M = Co, Ni, Fe$ PARA SER USADOS EN LA REACCIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN DE TIOFENO

RUTH ÁLVAREZ^{1,2}, CARLOS LINARES²

¹ Universidad de Carabobo, Facultad de Ciencias de la Salud. Escuela de Ciencias Biomédicas y Tecnológicas. Departamento de Bioquímica. e-mail: ralvarez1982@gmail.com

² Universidad de Carabobo. Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología. Departamento de Química, Unidad de Síntesis de Materiales y Metales de Transición (SIMMET). e-mail: clinares@uc.edu.ve

Recibido: diciembre 2016

Aprobado para publicación: febrero 2017

RESUMEN

Se sintetizaron sólidos Zn-Al en proporciones 0,00; 0,20; 0,25; 0,33; 0,50; 0,75; 0,90 y 1,00 (Al)/(Al+Zn) en medio básico de NaOH y Na_2CO_3 . Los sólidos obtenidos fueron calcinados a 450 °C e impregnados con Mo como fase activa, y con un metal M ($M = Co, Ni$ o Fe), para ser nuevamente calcinados a 450°C. Estos precursores catalíticos fueron caracterizados por las técnicas usuales de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), difracción de rayos X (DRX) y reducción a temperatura programada (TPR) y evaluados en la reacción de hidrosulfuración (HDS) de tiofeno. Los resultados obtenidos denotan un excelente comportamiento para los catalizadores CoMo, seguido de NiMo y por último FeMo. Esto puede justificarse por las características fisicoquímicas de las fases de los metales involucrados y de sus vacantes de coordinación.

Palabras clave: óxidos mixtos Zn-Al, CoMo, NiMo, FeMo, HDS

$MMo/(Zn-Al MIXED OXIDES)$ CATALYTS, $M = Co, Ni, Fe$ TO BE USED IN THE HYDRODESULFURIZATION REACTION OF THIOPHENE

ABSTRACT

Zn-Al solids in proportions 0.00; 0.20; 0.25; 0.33; 0.50; 0.75; 0.90 and 1.00 (Al)/(Al+Zn) were synthesized in a basic medium of NaOH and Na_2CO_3 . These solids were calcined at 450 °C and impregnated with Mo as active phase, and with a metal M ($M = Co, Ni$ or Fe), to be calcined again at 450 °C. These catalytic precursors were characterized by the usual techniques of Fourier transformed infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD) and temperature programmed reduction (TPR), and tested in the hydrodesulfurization reaction of thiophene. Results show an excellent behavior for the CoMo catalysts, followed by NiMo and finally FeMo. This can be justified by the physicochemical characteristics of the phases of the metals involved and their coordination vacancies.

Keywords: Zn-Al mixed oxides, CoMo, NiMo, FeMo, HDS

INTRODUCCION

A nivel mundial, la composición del aire se ha visto afectada por el crecimiento económico e industrial, lo cual ha traído como consecuencia un aumento en la contaminación atmosférica, causando graves amenazas a la salud y los ecosistemas. La contaminación del aire es uno de los problemas ambientales más importantes, y es el resultado de las actividades realizadas por el hombre. Entre estas se pueden mencionar las actividades comerciales, domésticas, agropecuarias o industriales que son llevadas a cabo para satisfacer las necesidades humanas. Dentro del rubro industrial, la industria petrolera y el parque automotor

tienen una alta responsabilidad en la contaminación atmosférica (Burgos y Sevilla, 2003).

El petróleo, el carbón y el gas natural son en la actualidad las fuentes principales de combustibles. Algunos de estos poseen altos contenidos de azufre, nitrógeno y metales, lo cual produce cantidades considerables de sustancias tóxicas tales como óxidos de azufre (SO_x), nitrógeno (NO_x), monóxido de carbono (CO) y aromáticos que tienden a ser liberados a la atmósfera provocando efectos tales como la lluvia ácida, efecto invernadero y cambios climáticos (Mustafa y Hanni, 2006). Existen algunas leyes que establecen los límites que regulan las concentraciones

máximas permisibles de estos contaminantes tanto en el aire como en los combustibles (Acta del aire limpio de California (2004); Acta del Aire Limpio en la Comunidad Europea, (1996); Agencia de Protección Ambiental (APA, (1970); Decreto 638, (República Bolivariana de Venezuela, 1995)); por lo que existen diversos procesos empleados para contribuir a su disminución.

Así, uno de los procesos más utilizados en la industria petrolera es el *hidrotratamiento (HDT)*, el cual utiliza un catalizador específico que, en presencia de hidrógeno, altas presiones y temperaturas, puede remover algunos heteroátomos, tales como S, N, aromáticos, metales y oxígeno. La hidrodesulfuración (HDS) es una de las reacciones incluidas en el hidrotratamiento, empleada para la remoción de azufre de fracciones del petróleo, siendo el proceso de mayor relevancia para producir combustibles limpios.

Actualmente los catalizadores convencionales $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, empleados en la industria petrolera para la remoción de heteroátomos de la fracción liviana del crudo, son poco eficientes a la hora de tratar combustibles con alto contenido de azufre (Fernández, Fernández, Escudero y Pérez, 2009). Es por ello que surge la necesidad de proponer nuevos catalizadores que logren aumentar la selectividad, actividad y estabilidad de los procesos de HDS y que sí reduzcan efectivamente el contenido de azufre en los combustibles. Este trabajo busca evaluar el efecto del orden de la calcinación en los precursores $\text{MMo}/(\text{óxidos mixtos de Zn-Al})$, $\text{M} = \text{Co, Ni o Fe}$, frente a la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno. Lo novedoso de esta investigación radica en el contenido de cinc presente en los soportes catalíticos, ya que este elemento es adicionado en los catalizadores convencionales $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, en pasos subsiguientes para evitar la formación de espinelas que comprometan la eficiencia del catalizador en las reacciones de hidrotratamiento (Mustafa y otro, 2006). Los óxidos mixtos Zn-Al tipo hidrotalcita poseen la ventaja de ser sintetizados con variación en el contenido de Zn en su estructura, lo que genera una alternativa que puede contribuir en la mejora de la efectividad de la hidroconversión con respeto a los catalizadores convencionales (Zhao, Yin, Zhao y Liu, 2003).

METODOLOGÍA

A. Síntesis del soporte y los precursores catalíticos

A.1. Soporte: para determinar el intervalo óptimo de obtención de la hidrotalcita Zn-Al, se planteó sintetizar la misma, a partir de la variación en las relaciones molares

de 0-1 de los metales que la conforman (Zn-Al), ajustando el pH de la solución a 12 bajo agitación constante. Las mezclas empleadas fueron sales de nitrato de aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Fisher Chemical) y cinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Riedel-deHaën). Se prepararon soluciones de diferentes relaciones molares de $(\text{Al})/(\text{Al}+\text{Zn})$, disueltos en agua, realizando la variación de 0,00; 0,20; 0,25; 0,33; 0,50; 0,75; 0,90 y 1,00 en aluminio.

Por otra parte, se preparó una solución de la mezcla alcalina de $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ de 2 M en NaOH y 0,125 M en Na_2CO_3 . La síntesis de los sólidos se llevó a cabo de la siguiente manera: 50 mL de la solución de $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ (2 M/0,125M), se hizo gotear sobre 50 mL de la solución $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 25 °C y bajo agitación constante. Se continuó agitando por espacio de 1,5 horas, midiendo el pH cada 30 minutos. Se colocó el producto obtenido en la estufa a $80 \pm 1^\circ\text{C}$ por 24 h. Se filtró el sólido obtenido y se lavó con agua destilada hasta pH 5-6. Se secó el sólido en la estufa a $80 \pm 1^\circ\text{C}$ por espacio de 18 h. Para identificar las propiedades físicas y químicas del soporte catalítico (hidrotalcita Zn-Al), se aplicaron las técnicas instrumentales, tales como espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) y difracción de rayos X (DRX). (Zhao y otros, 2003).

A.2. Precursores catalíticos: los soportes obtenidos de cada relación, $(\text{Al})/(\text{Al}+\text{Zn})$, fueron calcinados a 450°C e impregnados por el método de humedad incipiente con Mo, como fase activa (15 % como MoO_3) usando una solución de heptamolibdato de amonio, y con un promotor Co, Ni o Fe en proporción 3 átomos de Mo/átomo de promotor usando sales de nitrato de Co o Ni, y sal de Mohr en el caso de Fe. Después de la impregnación, los sólidos fueron nuevamente calcinados a 450°C a fin de sintetizar los precursores catalíticos $\text{CoMo}/\text{NiMo}/\text{FeMo}/(\text{óxidos mixtos Zn-Al})$. En base a lo antes expuesto, se utilizó la siguiente nomenclatura para citar las series sintetizadas:

$$\text{SXN} \quad (1)$$

dónde: S= Serie obtenida; X: Se refiere al precursor catalítico sintetizado, siendo $\text{A} = \text{CoMo}$; $\text{B} = \text{NiMo}$; $\text{C} = \text{FeMo}$. N se refiere al número de calcinaciones. $\text{N} = 2$ se refiere a dos calcinaciones antes y después de la impregnación con CoMo , NiMo o FeMo , denotado como 2C. Una vez obtenido los respectivos precursores catalíticos, se procedió a la caracterización de los mismos, empleando técnicas instrumentales, tales como difracción de rayos X (DRX) y reducción a temperatura programada (TPR).

B. Caracterización de los sólidos obtenidos

B.1. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR): las muestras se prepararon homogeneizando el sólido en bromuro de potasio (KBr), para formar una pastilla. Una vez obtenida la pastilla, se colocó en un espectrofotómetro de infrarrojo *Shimadzu* modelo FTIR-8400S con transformada de *Fourier*. La muestra se dejó correr de 4000 a 400 cm^{-1} .

B.2. Difracción de rayos X (DRX)

Las muestras se prepararon siguiendo la técnica del polvo, el cual consiste en colocar el polvo finamente dividido en un porta-muestra adecuado, posteriormente se hace pasar un rayos X proveniente de una fuente de cobre. Para ello, se utilizó un difractómetro *Phillips*, operado en las siguientes condiciones: radiación de cobre, $\text{CuK}(\alpha)$, λ : 1,542 Å, voltaje: 30 Kv, intensidad de corriente: 20mA, velocidad de goniómetro: 2° (2 θ / min.), Los difractogramas se tomaron entre 5° y 80° (2 θ).

B.3. Reducción a temperatura programada (TPR)

Durante el procedimiento del análisis por TPR, se tomaron 150 mg de los precursores catalíticos, y se pre-trataron en una atmósfera de aire a una velocidad de flujo de 30 mL/min y una velocidad de calentamiento de 10°C/min desde temperatura ambiente hasta 550°C mantenido por 60 min. Luego, las muestras son enfriadas a temperatura ambiente, y se cambia el sistema a una atmósfera reductora (10 % H_2/Ar) con una velocidad de flujo de 50 mL/min y una velocidad de calentamiento de la muestra de 10°C/min desde temperatura ambiente hasta 1050°C por espacio de 60 min. Los resultados del TPR son recogidos en un sistema computarizado.

C. Evaluación de los precursores catalíticos como/nimo/femo/(óxidos mixtos zn-al) en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno

C.1. Etapa de activación de los precursores catalíticos

Esta etapa tiene como finalidad la activación de los precursores catalíticos, para lo cual se procedió de la siguiente forma: por espacio de 4 h se hizo pasar una corriente al 10 % v/v de CS_2 en heptano a 10 mL.h⁻¹, empleando un flujo de H_2 de 100 mL.h⁻¹, con una velocidad de 0,0833°C.s⁻¹ a una temperatura de 400°C. Luego de culminada la etapa de activación de los catalizadores, se continuó con la reacción de HDS de tiofeno.

C.2. Etapa de reacción de HDS de tiofeno

Una vez finalizada la etapa de activación de los precursores catalíticos, se realizó la prueba catalítica con el tiofeno que, por su tamaño y propiedad fisicoquímica, la hacen atractiva para ser empleada como modelo de respuesta para estudiar el comportamiento de los precursores catalíticos $\text{CoMo/NiMo/FeMo}/(\text{óxidos mixtos Zn-Al})$ previamente formulados. La reacción se llevó a cabo por espacio de 4 h.

A continuación se describe de manera general el procedimiento seguido en esta etapa: se hizo pasar una solución de 6 % p/v de tiofeno en heptano, (2,7 10⁻⁴ $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), con un flujo de H_2 (0,25 $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) a una temperatura de 280°C. En todas las reacciones se empleó 200 mg de catalizador. La reacción fue monitoreada, a través de un cromatógrafo de gases con detector de ionización a la llama (CG-FID), *Varian 3800 (AutoSystem XL)*, donde cada siete minutos se tomó muestra del producto de reacción y la conversión se obtuvo a partir de las áreas relativas del tiofeno, molécula modelo del estudio. El cálculo de la conversión se realizó en base a la disminución del área del pico del tiofeno, el cual aparece en un tiempo de retención cercano a los 2,6 min; el pico de área considerablemente grande que se ubica alrededor de los 3,20 min, corresponde al heptano y los demás picos de menor tamaño corresponden a productos de la reacción no identificados (Toffolo, 2008).

Las condiciones experimentales fueron establecidas, según investigaciones previas y están relacionadas con las empleadas en la industria petrolera. (Linares, López, Scaffidi y Scott, 2005). La recolección de datos se estableció en función del catalizador comercial ($\text{CoMo}/\text{V}-\text{Al}_2\text{O}_3$), el cual es ampliamente conocido, presenta un área específica (AE-BET) de 200 m^2/g . Es importante resaltar que por investigaciones previas se recomienda realizar la toma de muestra en un tiempo de siete (7) min para cada reacción en estudio, a fin de observar la conversión y estabilidad de cada uno de los catalizadores; el tiempo planteado va en función de costos y funcionamiento de los equipos a emplear para el análisis (Toffolo, 2008).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Soporte catalítico

Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (ft-ir)

En la Figura 1, se muestran los espectros característicos para cada relación de los hidróxidos mixtos Zn-Al sintetizados antes de la etapa de calcinación. Para el caso de la alúmina,

se considera que se encuentra ya calcinada, por ser una muestra comercial. Todos los espectros muestran una banda ancha similar por encima de los 3000 cm^{-1} , esta banda ancha generalmente está compuesta por tres bandas superpuestas a diferentes longitudes de onda: 3025, 3348 y 3468 cm^{-1} . La banda a 3025 cm^{-1} corresponde a los enlaces $\text{CO}_3^{2-}\text{-H}_2\text{O}$, la banda a 3348 cm^{-1} se adscribe al H_2O interlaminar que rodea los aniones y la banda ancha a 3468 cm^{-1} se asigna al estiramiento del enlace metal-OH. Con esta última banda no se puede distinguir si se trata de la presencia de Al o Zn en el medio (Kloprogge, Hicky y Frost, 2004). Las bandas observadas por debajo de los 1000 cm^{-1} corresponden a enlaces O-M, M-O-M y O-M-O, donde M es Al o Zn, también se presenta en la misma zona un conjunto de bandas débiles producto del agua fisisorbida. (Monzón, Romeo, Trujillano, Labajos y Rives, 1999). En esta misma figura, al comparar las relaciones Zn-Al de 0,00 y 1,00 (extremos de la serie de hidrotalcita Zn-Al), se puede notar que presentan diferencias considerables entre sí.

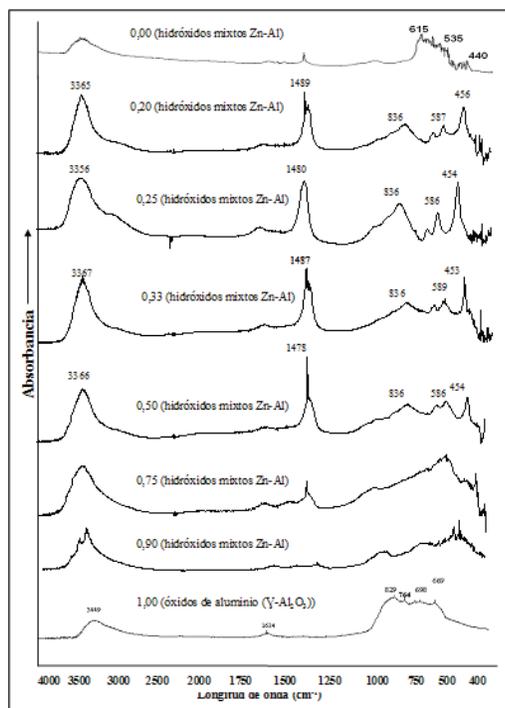


Figura 1. FT-IR del soporte catalítico hidróxidos mixtos Zn-Al con relación molar variable: 0,00; 0,20; 0,25; 0,33; 0,50; 0,75; 0,90 y 1,00 (Al)/(Al+Zn)

En la relación 0,00 Al, se observa solo la presencia de bandas por debajo de los 700 cm^{-1} que pueden corresponder a las bandas características de la translocación de los enlaces Zn-OH (615, 535 y 440 cm^{-1}), pero que no pueden ser distinguidas claramente (Kloprogge y otros, 2004). Para la relación 1,00, donde solo hay Al presente, se observa

una banda alrededor de los 900 cm^{-1} correspondiente a la deformación de los enlaces Al-OH, y una banda alrededor de los 1600 cm^{-1} que puede asignarse a las vibraciones de estiramiento y doblamiento de los enlaces con el grupo OH o agua ocluida dentro del sólido. Las bandas que se observan en el intervalo de los 300 a 1000 cm^{-1} se asignan a las vibraciones características de los enlaces Al-OH y O-Al-O-Al de la alúmina (Chuanli, Yanlong, Weichung, Wei y Chunming, 2008).

En cuanto a las relaciones de Zn-Al entre 0,20 y 0,90 se observan marcadamente las bandas características de la hidrotalcita en la zona entre los 1000 y 400 cm^{-1} . El análisis de los componentes de las bandas muestra la complejidad de los espectros en esta zona debido al solapamiento de bandas correspondientes a los enlaces Zn-OH, Al-OH, CO_3^{2-} y NO_3^- . Un patrón característico de hidrotalcita se describe en las muestras de relación entre 0,20 y 0,33 en Al, donde según López-Salinas y Pedraza (1998), se obtiene la hidrotalcita con una banda ancha con hombros alrededor de los 836 cm^{-1} y bandas pronunciadas a 586 y 456 cm^{-1} correspondientes a deformaciones en los enlaces Al-OH y Zn-OH. Luego estas bandas tienden a atenuarse para las muestras con relaciones mayores a 0,33 donde el contenido de Al es mayor. A medida que aumenta la relación anterior, la banda a 836 cm^{-1} tiende a ser más ancha y a desplazarse a longitudes de onda mayores. Asimismo, las bandas a 586 y 456 cm^{-1} tienden a desaparecer. Estos cambios evidentemente corresponden a la desaparición de la estructura tipo hidrotalcita. En su lugar, una banda ancha y pequeña alrededor de los 1000 cm^{-1} tiende a emerger; esta banda se encuentra relacionada con bandas correspondientes a las deformaciones Al-OH o al estiramiento asimétrico de los aniones carbonato (Kloprogge y otros, 2004), producto de la mayor concentración de Al en el sólido.

En la misma Figura 2, también se pueden observar tres bandas entre 1300 y 1600 cm^{-1} . Aquella banda ubicada alrededor de los 1490 cm^{-1} puede estar asociada a la presencia de iones carbonatos en la región interlaminar. Aparece también una banda alrededor de los 1300 cm^{-1} que puede estar relacionada con los iones nitrato y finalmente una alrededor de los 1600 cm^{-1} que puede ser producto del agua ocluida en las láminas de los sólidos. En el intervalo de relaciones entre 0,20 y 0,33, justo en el intervalo de la formación de la hidrotalcita, estas bandas son más intensas, fuera de este intervalo las mismas bandas son más débiles o tienden a desaparecer. La razón de esto puede estar asociada a la naturaleza catiónica de la hidrotalcita, la cual necesita de los aniones carbonatos y nitratos para compensar la carga residual positiva originada por la sustitución de los cationes Al^{3+} por Zn^{2+} . Para la alúmina calcinada, evidentemente

estas bandas alrededor de los 1400-1300 cm^{-1} no están presentes debido a la calcinación de la alúmina después de su síntesis.

Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 2, se encuentran los resultados obtenidos en la síntesis de las hidrotalcita de relación (Al)/(Al+Zn) variable antes de su calcinación con excepción de la muestra de alúmina pura ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), la cual fue obtenida después de ser calcinada. Para las relaciones (Al)/(Al+Zn) extremas 0,00 y 1,00, los patrones de difracción son totalmente diferentes a los encontrados en los patrones de difracción intermedios. En la condición (Al)/(Al+Zn) = 0,00, existe solo la presencia de ZnO (zincita-PDF:75-1526), la cual se caracteriza por los picos determinados a 2θ : 31,9; 34,5; 36,3; 47,6; 56,8; 62,9 y 68,2 correspondientes a la reflexión de los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103) y (112) de acuerdo a lo reportado por Seftel y otros, (2010).

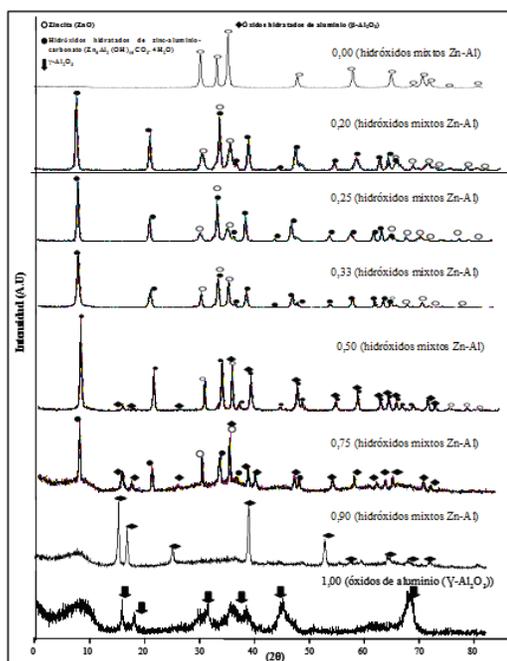


Figura 2. DRX del soporte catalítico de los hidróxidos mixtos Zn-Al con relación molar variable: 0,00; 0,20; 0,25; 0,33; 0,50; 0,75; 0,90 y 1,00 (Al)/(Al+Zn)

Para la relación (Al)/(Al+Zn) =1,00, donde solo hay Al presente en el gel de reacción, el difractograma obtenido corresponde con la gamma alúmina (PDF: 480367). La poca definición de los picos, determinada por la baja intensidad y su gran amplitud, es característica de una estructura que se puede considerar parcialmente amorfa. Para las relaciones (Al)/(Al+Zn) intermedias, entre 0,20 y 0,90, siempre existe la presencia de Al y Zn en diferentes proporciones, una

menor relación implica una mayor concentración de Zn; lo inverso, se refiere a una mayor concentración de Al en el gel de reacción.

En el intervalo de las relaciones entre 0,20 y 0,75 se encuentra picos estrechos y simétricos a 2θ : 8, 20, 33 y 38; y picos más anchos y asimétricos a 2θ : 46, 60 y 62 que corresponde con los planos de Miller: (003), (006), (110), (113) (102), (105) y (108). Estos picos corresponden con las arcillas laminares dobles tipo hidrotalcita (PDF: 38-0486). La intensidad de los picos de la hidrotalcita es mayor en el intervalo de relación (Al)/(Al+Zn) entre 0,20 y 0,33, donde según lo reportado por López-Salinas y otro (1998) es el intervalo ideal para la formación de la hidrotalcita, la cual se denota en el difractograma con picos identificados con círculos rellenos. Asimismo, se observa una serie de picos (círculos no rellenos), no concordante con los de la hidrotalcita, los cuales pertenecen a la fase zincita (ZnO).

Según Seftel y otros (2010) el ZnO es formado en la superficie de las láminas de la hidrotalcita. La presencia de ZnO puede estar asociada al pH de la reacción, el cual en condiciones muy básica tiende a su precipitación. Sin embargo, y a pesar del cuidado obtenido en el pH de reacción (pH = 12), fue imposible evitar la precipitación del Zn como ZnO. Estos picos del ZnO fueron encontrados en todas las relaciones de 0,20 hasta 0,75.

Los picos de la hidrotalcita tienden a disminuir a medida que aumenta la relación (Al)/(Al+Zn). Una relación de 0,50 y 0,75, la muestra es menos cristalina (caracterizada por el gran ruido de fondo) y otros picos diferentes a los de la hidrotalcita o a la fase de ZnO, que comienzan aparecer (rombos rellenos). Estos picos se refieren a especies que corresponden a óxidos hidratados de aluminio ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - PDF: 08-0096). Para una relación de 0,90, los picos de la hidrotalcita y de ZnO ya prácticamente han desaparecido, formándose de manera más definida la fase de alúmina previamente mencionada.

Al observar el comportamiento del soporte catalítico, al aumentar el contenido de Al, se percibe la presencia de algunas fases colaterales como óxidos de zinc (PDF: 75-1536) y especies de óxidos hidratados de aluminio (PDF: 08-0096). Para el caso de la relación 0,90, no se determinó la presencia de la fase hidrotalcita, quizás por el alto contenido de Al presente en relación a la cantidad Zn presente en el gel. Los resultados anteriores coinciden con los resultados obtenidos por FT-IR, en donde las relaciones entre 0,20 y 0,50 solo se observa la presencia de hidrotalcita, tal como lo reporta la bibliografía, acompañada por la fase de ZnO antes mencionada.

Precusores catalíticos

Difracción de Rayos X (DRX)

En la Figura 3, se muestran los resultados obtenidos en difracción de rayos X (DRX) para la serie A, B y C de los precursores catalíticos CoMo/NiMo/FeMo/ (óxidos mixtos Zn-Al) de relación 0,00 hasta 1,00. En líneas generales para todas las series, al impregnar los sólidos con los metales Co y Mo, se observó algunas similitudes en los difractogramas reportados, los cuales, además de encontrar la estructura base de las hidrotalcitas sintetizadas ($Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ -PDF: 380486), también se obtuvieron los óxidos de los metales impregnados. Para la serie SA2, se puede notar algunas diferencias en la composición de las fases presentes dentro de los precursores catalíticos.

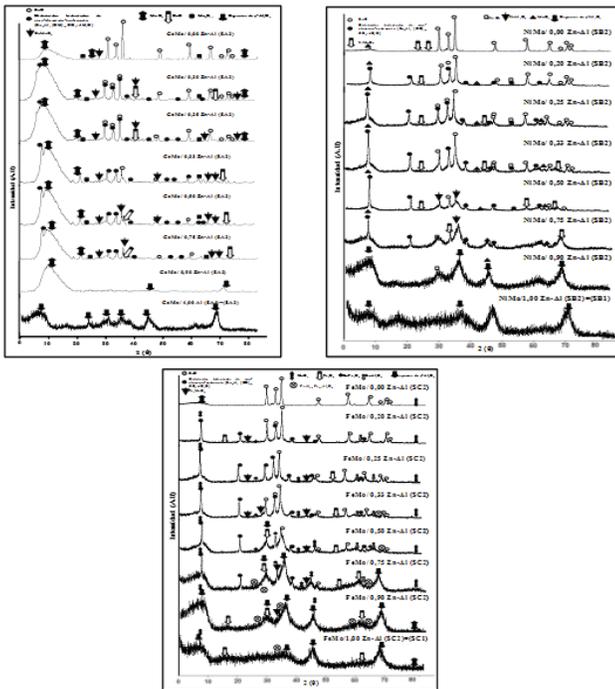


Figura 3. DRX obtenidos para los precursores catalíticos CoMo/NiMo/FeMo/(óxidos mixtos Zn-Al) de relación molar variable:

0,00; 0,20; 0,25; 0,33; 0,50; 0,75; 0,90 y 1,00

Para las relaciones de 0,00 y 1,00 Al, se obtuvo difractogramas con algunas diferencias en función de su composición; sin embargo, se notan picos característicos de la relación de Zn-Al empleada. Para la relación de 0,00 Al, se denota la presencia de óxidos de zinc (zincita-ZnO-PDF: 75-1526), con picos a $2\theta = 31,9, 34,5, 36,3, 47,6, 56,8, 62,9$ y $68,2$. (Seftel y otros, 2010). En la misma relación se obtuvo fases presentes de óxidos de molibdeno

principalmente MoO_3 (PDF: 75-0912 y PDF: 80-0347), así como especies de Mo_4O_{11} (PDF: 731538 y PDF: 84-0687), también fueron detectados CoO (PDF: 75-0418 y PDF: 75-0419) y molibdatos de este mismo metal ($CoMoO_4$ -PDF: 73-1331). En esta serie SA2, se evidenció en la región $2\theta: 0-10$, un pico ancho asimétrico que corresponde a óxidos de molibdeno (PDF: 75-0912), el cual persiste para toda la serie. En esta misma zona se observa otra especie en el medio, que se solapa con esta última especie, que quizás sea la señal mostrada por el porta muestra usado, esta evidencia se observa hasta llegar a una relación de 0,75Al. En la relación de 1,00 Al, se evidenció la presencia de $\gamma-Al_2O_3$, (PDF: 48-0367), caracterizada por picos anchos, asimétricos y amorfos. En este difractograma se presume la presencia de óxidos de cobaltos y molibdenos, así como molibdatos de cobaltos, los cuales no se observan de forma definida, posiblemente sea por las características del soporte gamma alúmina, quien predomina en proporción y especie dentro del precursor catalítico. En las relaciones intermedias, de 0,20 a 0,9Al, solo se evidencia fases presentes de hidrotalcita ($Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ -PDF:380486) entre 0,20 y 0,75Al (Klopprogge y otros, 2004). Para la relación de 0,90Al, solo se evidenció la fase de gamma alúmina (PDF: 48-0367), tal y como se obtuvo para la relación de 1,00 Al. Por su parte, para las relaciones de 0,20 a 0,75Al, también se logró estimar la presencia de óxidos mixtos Zn-Al, estructura básica de la hidrotalcita (PDF: 38-0486). Estas fases se encontraron con mayor intensidad en las relaciones de 0,20-0,33Al, intervalo óptimo de obtención de la hidrotalcita (López-Salinas y otro, 1998). En todas estas relaciones 0,20-0,75Al, se obtuvo la presencia de óxidos de cobalto (PDF: 75-0418 y PDF: 75-0419) y molibdeno (MoO_3 -PDF: 75-0912 y PDF: 80-0347/ Mo_4O_{11} (PDF: 731538 y PDF: 84-0687), así como, molibdatos de cobalto ($CoMoO_4$ -PDF: 73-1331). En cada relación se observa en menor o mayor proporción las fases antes mencionadas y en algunas se encuentra solapado. Con esta técnica no se evidenció formación de especies de ZnMo o ZnCoMo, ni espinelas entre los metales CoMo y el soporte catalítico ($CoAl_2O_4$). Es importante indicar que la incorporación directa de Zn en soporte catalítico durante su síntesis permite suponer un incremento en la dispersión del Co en forma octaédrica y aumentar la dispersión de la fase Co-Mo. El Zn también aumenta la proporción entre el Mo octaédrico y el Mo tetraédrico en catalizadores ZnMo y ZnNiMo, aumentando su actividad; en comparación con aquellos que no poseen Zn en su composición química (Linares y otros, 2005; Linares y Fernández, 2005).

Para la serie SB2, se observó la base de la estructura doble laminar tipo hidrotalcita, (López-Salinas y otro (1998)) (PDF: 38-0486). Para la relación 0,00 Al en ambas

series (SB1-SB2) se obtuvo los picos característicos de la estructura zincita (ZnO -PDF: 75-152), correspondientes ángulos $2\theta=31,7, 36,2, 56,6, 62,9$ y $68,0$ (Seftel y otros, 2010). En esta relación fueron observados picos característicos de la estructura de la zincita (ZnO -PDF: 75-1526) según los ángulos $2\theta = 31,7, 34,4, 56,5, 62,9$ y $67,9$. (Seftel y otros, 2010). En esta relación también se evidenció la presencia de óxidos de molibdeno (MoO_3 -PDF: 75-0912) y molibdato de níquel sin hidratar (NiMoO_4 -PDF: 45-0142), estas especies tienden a aparecer a medida que se aumenta el contenido de Al. Sin embargo, en algunas relaciones, es difícil identificar, debido al solapamiento de picos característicos de otras estructuras, entre ellas los óxidos e hidróxidos de los metales provenientes de los materiales de hidrotalcita del soporte catalítico (PDF: 38-0486) (López-Salinas y otro, 1998).

En las relaciones de 0,20-0,33Al, se evidenciaron los picos característicos de la estructura doble laminar de hidrotalcita Zn-Al, presentando picos más definidos y simétricos, sin fases o ruido de fondo. Es importante resaltar que, gracias a la simetría presentada, se pudo identificar las posibles fases presentes en estos precursores catalíticos, las cuales, no solo están constituidas por $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -PDF: 38-0486), sino también por óxidos de molibdeno (MoO_3 -PDF: 75-0912), molibdato de níquel hidratado ($\text{NiMoO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ -PDF: 13-0128) e inclusive óxidos de níquel (Ni_2O_3 -PDF: 14-0481). De esta última especie, se observan fases dispersas y de baja intensidad en todas las relaciones de 0,20 a 0,75Al. En la serie SB2, a pesar de que no está marcadamente definida, tiende a presentarse hasta la relación 0,90Al, comportamiento que puede justificarse por la concentración de las otras especies involucradas, que no permite distinguirlas bien, así como el factor cristalinidad y ruido de fondo obtenido para las concentraciones altas en aluminio.

Por su parte, para las relaciones de 0,20 a 0,75 Al, se observaron en menor proporción espinelas de NiAl_2O_4 (PDF: 10-0339, 78-1601). Las fases de esta estructura están presentes al aumentar el contenido de Al en las series; sin embargo, no se distinguen bien, producto de la poca cristalinidad de sus picos en los DRX (Vos, Poels y Blik, 2001).

Para la relación 0,90 y 1,00 Al, se encontraron picos poco cristalinos característicos de la estructura $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF: 48-0367), acá se presume que también estén presentes enlaces Al-O-Al (PDF: 75-0278) y Al(OH) (PDF: 74-1895), los cuales por su baja intensidad no son bien distinguidos. En esta serie de precursores catalíticos (SB1-SB2), se observa como estructura base doble laminar de la hidrotalcita

(soporte catalítico sin calcinar), con algunas fases presentes que caracterizan a los precursores empleados (Ni y Mo). Al realizar la etapa de calcinación, en este caso dos veces, se espera obtener en mayor proporción los óxidos de los metales que conforman dichos precursores. Sin embargo, este hecho, no fue del todo evidenciado. Según investigaciones realizadas al soporte catalítico de hidrotalcita, después de ser sometido a la etapa de calcinación, esta colapsa y se forman óxidos mixtos cuya composición es en mayor proporción de óxidos de cinc y aluminio, y en menor proporción espinela. Luego al estar en contacto con el ambiente puede ser afectada y adsorber CO_2 atmosférico y agua, y ocasionar una regeneración de la estructura base que lo preside (efecto memoria) (Isa, Noel, Othman y Ahmad, 2008).

Para finalizar, en la serie SC2, se presentó en todos los difractogramas para ambas series una estructura base de la hidrotalcita como arcilla doble laminar similar a la obtenida sin calcinar. Este comportamiento va desapareciendo a medida que incrementa el contenido de Al en los precursores catalíticos, hasta llegar a la relación de 1,00 Al, para las relaciones 0,90 y 1,00 Al, se encontraron picos con poca cristalinidad, observando en las relaciones 0,75, 0,90 y 1,00 Al, la composición básica de la gamma alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -PDF: 48-0367). En la relación de 0,00 Al, se evidenciaron picos característicos a la estructura de la zincita (ZnO -PDF: 75-1526), según los ángulos $2\theta = 31,7, 34,4, 56,5, 62,9$ y $67,9$ (Seftel y otros, 2010).

Por otra parte, en las relaciones 0,20, 0,25 y 0,33Al, se observó picos característicos de la hidrotalcita, los cuales se encuentran ubicados alrededor de $2\theta: 10, 20, 30$, y picos más anchos y asimétricos a $2\theta: 46, 60$ y 62 . Estos picos corresponden con las arcillas laminares dobles tipo hidrotalcita ($\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -PDF: 38-0486), en estas relaciones también se encuentran fases de molibdato de hierro (Fe_2MoO_4 -PDF: 43-0821, 73-0236). Esta última tiende a incrementar e incluso sobreponerse con los componentes bases de la matriz del sólido sintetizado. Estas especies se encuentran, no solo en las relaciones discutidas en mayor o menor proporción de Zn y Al, sino también en las relaciones 0,00; 0,50; 0,75; 0,90 y 1,00 Al, producto de la composición del precursor catalítico y la temperatura de calcinación. Para las relaciones 0,90 y 1,00 Al, se obtuvieron difractogramas similares, se estima que sea por las especies deshidroxiladas de aluminio, las cuales predominan en la estructura base del sólido (PDF: 48-0367). Acá también se obtiene la formación de espinelas $\text{FeAl}_{0,1}\text{Fe}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ (PDF: 82-1584) y fases en menor proporción de Fe_3O_4 (PDF: 79-0416). Estas especies probablemente se encuentren en las relaciones que anteceden a 0,90 y 1,00 Al, pero en

menor proporción, lo que origina una difícil detección en el difractograma encontrándose solapadas con otras especies del soporte catalítico.

Para finalizar se encontró en los difractogramas obtenidos para contenidos altos de Zn, picos de baja intensidad, la presencia de óxidos de hierro (Fe_2O_3 -PDF: 79-0416) y óxidos de hierro y cinc (ZnFe_2O_4 -PDF: 01-1109). Esto es producto de la interacción del Zn del soporte catalítico con el metal Fe empleado en la impregnación (Liang, Kang y Xie, 2009). La intensidad de estas especies es muy baja, observando que se encuentran en menor proporción frente al resto de las especies involucradas en el precursor catalítico. En la serie de precursores catalíticos A y B no se evidenció con exactitud la presencia de espinelas ZnCo_2O_4 y ZnNi_2O_4 . En esta serie de catalizadores se evidenció la formación de espinelas entre Fe y Al, (FeAl_2O_4 -PDF: 82-1584), lo que puede justificar el comportamiento de estos precursores catalíticos ante las pruebas catalíticas realizadas con tiofeno.

Reducción a temperatura programada (TPR)

En la Tabla 1, se citan las temperaturas de reducción para cada serie de precursores catalíticos; estos valores de temperatura presentan algunas diferencias dentro y entre las series. De acuerdo a ello, se realizó un recorrido por los TPR obtenidos, a fin de estimar el comportamiento de las especies involucradas y su posible respuesta ante la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno.

Tabla 1. Temperaturas de los picos observados en los perfiles de TPR para los precursores catalíticos CoMo/NiMo/FeMo/(óxidos mixtos Zn-Al) de relación molar variable: 0,00; 0,20; 0,25; 0,33; 0,50; 0,75; 0,90 y 1,00

Composición	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T ₃ (°C)	T ₄ (°C)
CoMo/0,00 Zn-Al (SA2)	<520	600	760	900
CoMo/ 0,20 Zn-Al (SA2)	<480	620	810	1040
CoMo/0,25 Zn-Al (SA2)	<490	---	---	1040
CoMo/ 0,33 Zn-Al (SA2)	490	---	---	1040
CoMo/ 0,50 Zn-Al (SA2)	495	700	---	950
CoMo/ 0,75 Zn-Al (SA2)	<500	750	830	1020
CoMo/ 0,90 Zn-Al (SA2)	<500	---	---	850
CoMo/ 1,00 Zn-Al (SA2)	<505	---	---	930

SA2: Doble calcinación antes y después de impregnar con los metales Co y Mo

Composición	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T ₃ (°C)	T ₄ (°C)
NiMo/0,00 Zn-Al (SB2)	<494	706	860	960
NiMo/0,20 Zn-Al (SB2)	<403	648	819	979
NiMo/ 0,25 Zn-Al (SB2)	<400	595	865	983
NiMo/ 0,33 Zn-Al (SB2)	<430	624	871	988
NiMo/ 0,50 Zn-Al (SB2)	<368	674	818	970
NiMo/ 0,75 Zn-Al (SB2)	<369	686	881	989
NiMo/ 0,90 Zn-Al (SB2)	<449	635	848	985
NiMo/ 1,00 Zn-Al (SB2)	<356	592	796	961

SB2: Doble calcinación antes y después de impregnar con los metales Ni y Mo

Composición	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T ₃ (°C)	T ₄ (°C)
FeMo/0,00 Zn-Al (SC2)	<488	636	837	1197
FeMo/0,20 Zn-Al (SC2)	<447	643	860	978
FeMo/0,25 Zn-Al (SC2)	<444	646	860	989
FeMo/0,33 Zn-Al (SC2)	<430	643	876	981
FeMo/0,50 Zn-Al (SC2)	<423	633	820	972
FeMo/0,75 Zn-Al (SC2)	<431	669	880	959
FeMo/0,90 Zn-Al (SC2)	<473	551	824	941
FeMo/1,00 Zn-Al (SC2)	<337	650	882	1004

SC2: Doble calcinación antes y después de impregnar con los metales Fe y Mo

En la Figura 4, se muestran los perfiles de temperatura obtenidos para los precursores catalíticos CoMo/NiMo/FeMo/(óxidos mixtos de Zn-Al). En la Serie A2, se evidencia un comportamiento uniforme y homogéneo en los picos que conforman cada relación de (Al)/(Al+Zn). Para la relación de 0,00 Al se obtuvo dos picos de reducción pronunciados (T₁ °C), correspondientes a las fases de óxido de cinc (ZnO) y la presencia de especies de Mo_xO_y y Co_xO₄. A medida que se va incorporando el aluminio a la composición del soporte catalítico, se va obteniendo mayor número de picos de especies reducibles, óxidos de molibdeno (T_{1,2} °C), óxidos de cobalto (>T₂ °C), especies reducidas de CoMo (>T₂ °C), hasta llegar a las relaciones más altas de aluminio, donde se evidencia menor número de especies reducidas producto de la interacción del aluminio

y los metales que constituyen al catalizador. Esta última evidencia se observó en los reductogramas de la relación de la 0,20 a 0,33Al, donde hay menor cantidad de especies reducibles y mayor homogeneidad, se podría esperar obtener un resultado favorable frente a la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno. Los resultados encontrados en esta serie concuerdan con los obtenidos por Difracción de Rayos X (DRX).

Por su parte, en la serie SB2, se observan las temperaturas obtenidas donde se puede reducir los diferentes elementos que componen los catalizadores oxidados. T_1 corresponde con la reducción de las especies poliméricas de Mo sencillas, T_2 viene representada por especies de óxidos de Zn-Al, especies de óxidos de Ni (Ni_xO_y), NiAl, T_3 estima la presencia de las especies de Mo más difíciles y especies de Ni ($NiAl_2O_4$), T_4 corresponde con la reducción del ZnO y

la presencia de NiMo. Para el catalizador NiMo/alúmina se observaron tres señales a 500 ($>T_1$ °C), 600 ($>T_2$ °C) y 800 °C ($<T_3$ °C). La primera señal es asignada a especies de Mo octaédrico polimérico las cuales son fácilmente reducibles, tal y como fue mencionado anteriormente. La última señal alrededor de 800 °C corresponde a especies de Mo tetraédrico mucho más difíciles de reducir (Cacciotti y Sevilla, 2009; Guerra y otros, 2008). También una señal 600 °C ($<T_2$ °C) podría ser asignada a especies de óxidos Ni reducibles. Para una temperatura entre 600-1000 °C ($<T_2 > T_3 > T_4$ °C), se podría evidenciar una combinación de muchas especies reducibles tales como Mo octaédrico-tetraédrico, óxidos de níquel, y especies de Zn. La calcinación del soporte pudiera afectar notablemente la reducción de las especies activas de Mo haciéndola más difíciles de reducir; y así, la mayoría del Mo octaédrico reducible paso a especies de Mo poco reducibles u otras especies de Mo tetraédrico.

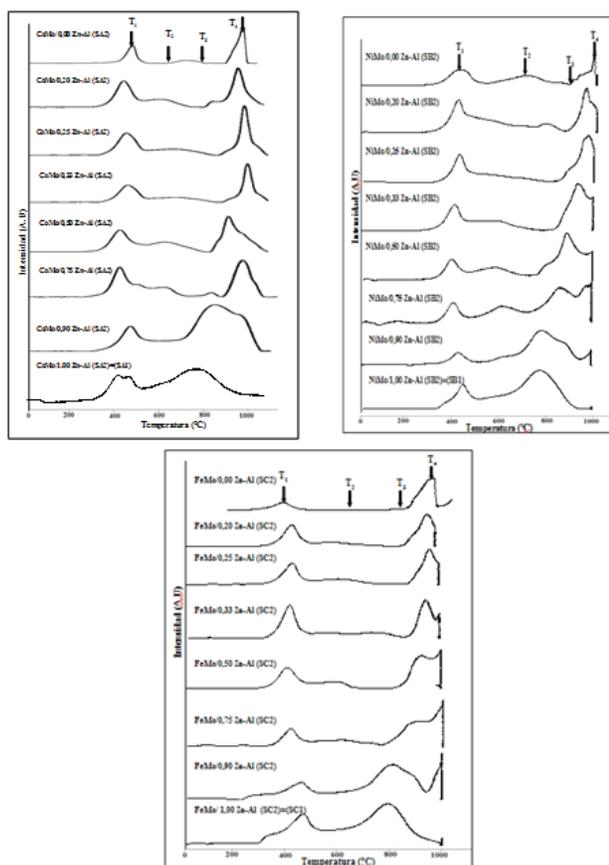


Figura. 4. Perfil de TPR obtenidos para los precursores catalíticos CoMo/NiMo/FeMo/(óxidos mixtos Zn-Al) relación molar variable: 0,00; 0,20; 0,25; 0,33; 0,50; 0,75; 0,90 y 1,00

Para finalizar, en la serie SC2 se refleja la tendencia de las temperaturas obtenidas donde se pueden reducir los diferentes elementos que componen los catalizadores oxidados. T_1 corresponde con la reducción de especies poliméricas sencillas de Mo y óxidos de zinc (ZnO); T_1 -

T_2 con la reducción de las especies poliméricas de Mo sencillas, con las especies de Mo reducción profunda, reducción de hierro (óxido de hierro-FeO, Fe_2MoO_4 , $ZnFe_2O_4$), y especies de óxidos de Zn-Al; T_3 es adjudicable a especies reducibles de óxidos de hierro (II) (FeO), óxido

de hierro (III) (Fe_2O_3); T_4 corresponde con la reducción del ZnO. También se presentan picos de reducción de Zn-Al pronunciados, alrededor de $500\text{-}600^\circ\text{C}$ (T_1 - T_2 , $^\circ\text{C}$) (Sánchez y otros, 2000), lo que indica que el soporte cumple un papel importante en la formación de óxidos mixtos de Zn-Al, donde existe compensación de cargas en la estructura octaédrica que forman láminas bidimensionales características de la hidrotalcita Zn-Al (López-Salinas y otro, 1998). De acuerdo a estos resultados, se pudo justificar el comportamiento de cada serie en HDT de tiofeno.

Evaluación de la Actividad catalítica de los CoMo/NiMo/FeMo/(ÓXIDOS MIXTOS Zn-Al)

La evaluación del comportamiento de los precursores catalíticos CoMo/NiMo/FeMo/(óxidos mixtos Zn-Al) fue llevada a cabo bajo las condiciones descritas en la sección de metodología. Cada precursor catalítico fue monitoreado por espacio de 4 h aproximadamente. Transcurrido el tiempo, se culminó la prueba catalítica, verificando haber alcanzado la fase estacionaria del catalizador, es decir, la estabilización del sistema. Se procesaron los datos obtenidos, siendo en cada serie más de cuarenta y dos (42) tomas de muestras (puntos graficados); con la observación de la tendencia del comportamiento catalítico de cada precursor se consideró el promedio de los tres (3) últimos puntos de cada data una vez alcanzado el estado estacionario. Los gráficos fueron obtenidos con un margen de error de $\pm 10\%$ con respecto a cada medida.

Con la finalidad de estimar la participación de cada precursor catalítico y su influencia en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno, se consideran algunas propiedades fisicoquímicas, que permiten explicar la capacidad de respuesta de cada catalizador frente a la reacción de HDT de tiofeno. Entre estas se pueden mencionar las fases presentes en la matriz del soporte y del catalizador, las interacciones que puedan ocurrir, las especies reducibles en el sistema catalítico, así como influencia del promotor y contenido de aluminio en el sistema catalítico. Basado en esto, la evaluación fue realizada en función de las posibles especies reducibles en el seno del catalizador.

Conversión de la Serie CoMo/NiMo/FeMo/ (ÓXIDOS MIXTOS Zn-Al)

En la Tabla 2 y la Figura 5, se muestran los resultados de las conversiones promedios obtenidas para los precursores catalíticos CoMo/NiMo/FeMo/(óxidos mixtos Zn-Al), donde se observa una mayor actividad catalítica para los catalizadores de CoMo/(óxidos mixtos Zn-Al), específicamente para la relación de 0,25 Al, intervalo óptimo

de obtención de la hidrotalcita (López-Salinas y otro, 1998). Para el resto de los catalizadores se evidencia un sistema catalítico estable con conversiones mucho más bajas. Esto puede ser explicado por el efecto hidrodesulfurante del Mo y por la presencia de especies reducibles, las cuales tienden a modificar la estructura química dentro del precursor a temperaturas diferentes de la empleada en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno (280°C), lo que imposibilita la participación completa de las especies en el medio de prueba. Los sistemas comúnmente empleados son los Co y Ni a nivel industrial, no existe en ningún reporte hasta la fecha la actividad de HDS de tiofeno de la fase FeMoS a escala industrial, solo es empleado para la remoción de azufre total (Barbosa, Vega y Amador, 2014).

Tabla 2. Conversiones promedios obtenidas para los precursores catalíticos CoMo/NiMo/FeMo/(óxidos mixtos Zn-Al)

Composición	Conversión
CoMo/0,00 Zn-Al (SA2)	13
CoMo/ 0,20 Zn-Al (SA2)	16
CoMo/0,25 Zn-Al (SA2)	70
CoMo/ 0,33 Zn-Al (SA2)	67
CoMo/ 0,50 Zn-Al (SA2)	51
CoMo/ 0,75 Zn-Al (SA2)	21
CoMo/ 0,90 Zn-Al (SA2)	31
CoMo/ 1,00 Zn-Al (SA2)	38
NiMo	
NiMo/0,00 Zn-Al (SB2)	1
NiMo/0,20 Zn-Al (SB2)	5
NiMo/ 0,25 Zn-Al (SB2)	11
NiMo/ 0,33 Zn-Al (SB2)	11
NiMo/ 0,50 Zn-Al (SB2)	10
NiMo/ 0,75 Zn-Al (SB2)	10
NiMo/ 0,90 Zn-Al (SB2)	11
NiMo/ 1,00 Zn-Al (SB2)	26
FeMo	
FeMo/0,00 Zn- Al (SC2)	16
FeMo/0,20 Zn- Al (SC2)	22
FeMo/0,25 Zn- Al (SC2)	5
FeMo/0,33 Zn- Al (SC2)	10
FeMo/0,50 Zn- Al (SC2)	6
FeMo/0,75 Zn- Al (SC2)	3
FeMo/0,90 Zn- Al (SC2)	7
FeMo/1,00 Zn- Al (SC2)	7

De acuerdo a las propiedades fisicoquímicas de los elementos que conforman a los precursores catalíticos CoMo/NiMo/FeMo/(óxidos mixtos Zn-Al), los estados de oxidación, la acidez y basicidad de las especies, el área específica que presentan (Álvarez, 2015), la electronegatividad y las posibles interacciones individuales y de grupo, se obtiene

que el hierro (Fe) en la actividad del catalizador de MoS₂ no apunta en una sola dirección, en comparación con la seguida por los catalizadores de Co y Ni. El níquel también puede llegar a tener similar comportamiento que el Fe (Isova y Trutia, 2000). Por su parte, el molibdeno (Mo) es un elemento más activo que el Co, Ni y Fe, siendo estos últimos elementos promotores dentro de los precursores catalíticos.

Para finalizar, al realizar un recorrido por las tres (3) series de catalizadores, se encontró que la serie de precursor catalítico con mejor respuesta de conversión ante la reacción de tiofeno fue CoMo/óxidos mixtos de Zn-Al. Sin embargo, las series de NiMo/FeMo/(óxidos mixtos de Zn-Al) presentaron conversiones bajas con comportamiento similares. Según este fenómeno se puede resumir, en orden de significancia sobre la reacción, que los elementos promotores actuaron según el siguiente orden ascendente Co>Ni>Fe, siendo el cobalto, según lo explicado anteriormente, el que preside frente a la reacción de tiofeno, tal como los sistemas tradicionales de gamma alúmina.

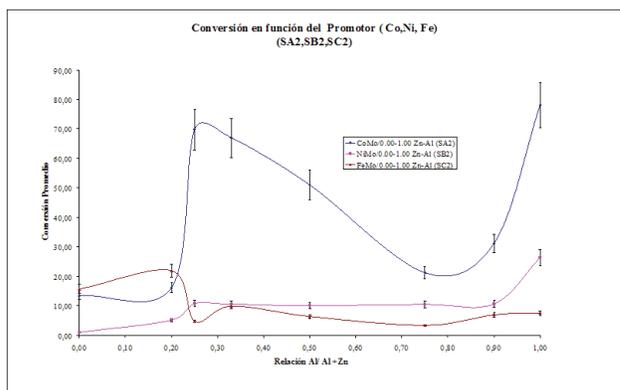


Figura 5. Evaluación de los precursores catalíticos CoMo/NiMo/FeMo/(óxidos mixtos Zn-Al) de relación molar variable: 0,00; 0,20; 0,25; 0,33; 0,50; 0,75; 0,90 y 1,00

CONCLUSIONES

Dentro de los sólidos sintetizados, se obtuvo estructuras similares a las arcillas doble laminares tipo hidrotalcita Zn-Al en el intervalo óptimo de 0,25 a 0,33Al. A través de las técnicas instrumentales de espectroscopia de absorción infrarrojo (FT-IR) y Difracción de Rayos x (DRX), se identificaron las fases presentes en el soporte catalítico sintetizado, observando picos bien definidos y característicos de las especies involucradas, lo que permitió confirmar el intervalo óptimo de obtención de la hidrotalcita Zn-Al.

Al aplicar la técnica de espectroscopia de absorción infrarrojo (FT-IR) y difracción de rayos X (DRX) a los diferentes precursores catalíticos CoMo/NiMo/ FeMo/(óxidos mixtos Zn-Al), se identificaron las bandas y picos característicos de las especies presentes en los sólidos obtenidos, estableciendo así las posibles interacciones entre los componentes del soporte catalítico y los metales empleados en la etapa de impregnación. Con la técnica de temperatura a reducción programada (TPR), se determinaron las especies reducibles en cada uno de los precursores catalíticos CoMo/NiMo/FeMo/(óxidos mixtos Zn-Al), en presencia de H₂.

El porcentaje de conversión para los precursores catalíticos CoMo/(óxidos mixtos Zn-Al) en la reacción hidrodesulfuración fue de 70 y 67 %, correspondientes a las relaciones de 0,25 y 0,33Al. Por su parte, el porcentaje de conversión para los precursores catalíticos NiMo/(óxidos mixtos Zn-Al) en la reacción hidrodesulfuración fue de 10-11%. Por último, para los precursores catalíticos FeMo/(óxidos mixtos Zn-Al) la reacción hidrodesulfuración fue de 4-7 %. El orden de significancia sobre la reacción fue que los elementos promotores actuaron según el siguiente orden ascendente Co>Ni>Fe.

Dentro de la serie de precursores catalíticos CoMo/NiMo/ FeMo/(óxidos mixtos Zn-Al), los que obtuvieron mayor estabilidad durante la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno fueron los catalizadores de CoMo/(óxidos mixtos Zn-Al). Esto indica que dependen marcadamente de la relación de Zn-Al del soporte y los metales de impregnación en la matriz del sólido.

Se evidencia en las series de precursores catalíticos estudiadas que el Co tiene mayor efecto promotor que el Ni y Fe para la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno y usando óxidos mixtos de Zn-Al como soporte. En la mayoría de los catalizadores sintetizados, se evidenció que la conversión más alta se obtuvo en el intervalo óptimo de obtención de la hidrotalcita Zn-Al (0,25-0,33) de la serie de doble calcinación para los precursores CoMo.

AGRADECIMIENTOS

Al Proyecto de FONACIT N°:200900465, correspondiente al Plan de Desarrollo de Talento Humano de Alto Nivel-Misión Ciencia

Al Proyecto de FONACIT N°:2011000797, titulado: “VALORACIÓN DE CORRIENTES LCO” correspondiente al Plan de Desarrollo de Talento Humano de Alto Nivel-Misión Ciencia.

A la Unidad de Síntesis de Materiales y Metales de Transición (SIMMET) de la Universidad de Carabobo Al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad de Carabobo (CDCH-UC)

REFERENCIAS

- Acta del Aire Limpio de California (CAA). (2004). Recuperado de <http://www.epw.senate.gov/envlaws/cleanair.pdf>
- Acta del Aire Limpio en la Comunidad Europea. (1996). Recuperado de <http://www.epa.gov/lawsregs/laws/caa.html>
- Agencia de Protección Ambiental (APA) (1970). http://europa.eu/legislation_summaries/environment/waste_management/128045_es.htm
- ÁLVAREZ, R. (2015). *Síntesis y caracterización de óxidos mixtos Zn-Al como soporte en la formulación de catalizadores en hidrotatamiento*. (Tesis doctoral). Universidad de Carabobo, Venezuela.
- BARBOSA, L., VEGA, F., AMADOR, R. (2014). Hidrodesulfuración de crudos de petróleo: base para el Mejoramiento de combustibles. Una revisión. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 5(3), 37-60.
- BURGOS, G., SEVILLA, L. (2003). *Ecología y salud*. México: Mc Graw Hill.
- CACCIOTTI, I., BIANCO, A., LOMBARDI, M., MONTANARO, L. J., (2009). Mg-Substituted Hydrotalcite: Formation and Properties. *Eur. Ceram. Soc.*; 29: 2969-2978.
- CHUANLI M., YANLONG CH., WEICHUN Y., WEI S., CHUNMING W. (2008). Supercritical Preparation of Hexagonal γ -alumina Nanosheets and its Electrocatalytic Properties. *Journal of Colloid and Interface Science*. 317, 148-154.
- FERNÁNDEZ, C., FERNÁNDEZ, L., ESCUDERO, P., PÉREZ, J. (2009). Evolución del Contenido de Azufre en la Gasolina Comercializada en Galicia (España) como Consecuencia de la Aplicación del Real Decreto 1700/2003. *Investigación tecnología*, 20(1).
- GUERRA, J., BRITO, J., GONZÁLEZ, G., VILLALBA, R., PAGANO, M., SÁNCHEZ, J. (2008). En: XXI Simposium Iberoamericano de Catálisis., Málaga (España): 1164-1170.
- ISA, NADIA AND W.J., NOEL FERNANDO AND OTHMAN, M.R. AND AHMAD, A. L. (2008) *Studies On Adsorption/Desorption Of Carbon Dioxide With Respect To Thermal Regeneration Of Hydrotalcites*. *International Conference on Environment 2008 (ICENV 2008): Environmental Management On Technology Towards Sustainable Development*. 15–17 december 2008, Penang, Malaysia
- ISOVA, F. y TRUTIA, A. (2000). On the Structure of the NiO-Al₂O₃ Systems, Studied by Diffuse-Reflectance Spectroscopy. *Optical Materials* 13, 455-458. JCPDS PDF: Joint Committee on Powder Diffraction Standards Powder Diffraction files, (1977). International Centre for Diffraction Data: Newton Square, PA.
- KLOPROGGE, T., HICKEY, L., FROST, R. (2004). The Effects of Synthesis pH and Hydrothermal Treatment on the Formation of Zinc Aluminum Hydrotalcites. *Journal of Solid State Chemistry*, Elsevier Inc. 177, 4047-4057.
- LIANG, M., KANG, W., XIE, K. (2009). Comparison of Reduction Behavior of Fe₂O₃, ZnO and ZnFe₂O₄ by TPR Technique. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 19, 110-113.
- LINARES, C., LÓPEZ, J., SCAFFIDI, A., SCOTT, C. (2005). Preparation of ZnNiMo/ γ -alúmina Catalysts from Recycled Ni for Hydrotreating Reactions. *Applied Catalysis*. Elsevier. B.V., 292, 113-117.
- LINARES, C., FERNÁNDEZ, M. (2005). Estudio de las reacciones de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno y hidrogenación de 2-metilnaftaleno con catalizadores ZnNiMo/ γ -Alúmina. *Catalysis Letter*. 126, 341-345.
- LÓPEZ-SALINAS, E., PEDRAZA, F. (1998). *Hidrotalcitas: Precursores de materiales adsorbentes de SO_x*. (Monografía no publicada). Instituto Mexicano Del Petróleo. Subdirección de Transformación Industrial. México.
- MONZÓN, A., ROMEO, E., TRUJILLANO, R., LABAJOS, F., RIVES, V. (1999). Use of Hydrotalcites as Catalytic Precursors of Multimetallic Mixed Oxides. Application in the Hydrogenation of Acetylene. *Applied Catalysis*. Elsevier Science B.V. 185, 53-63
- MUSTAFA, H., HANNI, V. (2006). Innovative Refining Technology1– Crude Oil Quality improvement. *Advances in Energy Research*.

- Normas sobre calidad del aire y contaminación ambiental. Decreto N° 638. (1995, abril 26). *Gaceta Oficial de la República Bolivariana de Venezuela*, 4.899.
- SÁNCHEZ, V., J., FIGUERAS, F., GRAVELLE, M., KUMBHAR, P., LOPEZ, J., BESSE, P. (2000). Basic Properties of the Mixed Oxides Obtained by Thermal Decomposition of Hydrotalcites Containing Different Metallic Compositions. *Journal of Catalysis*, 189, 370-381.
- SEFTEL, E.M. POPOVICI E, BEYERS E, MERTENS M, ZHU H, COOL P, VANSANT E. (2010). New MgAl-LDH/TiO₂ Nanocomposites with Photocatalytic Application. *J. Nanosci. Nanotechnol*, Micro. Mesopor. Mater, 10, 8227-8233.
- TOFFOLO, A. (2008). *Hidrotalcitas Zn-Al variables como soporte en la formulación de catalizadores como con aplicaciones en la hidrodesulfuración de tiofeno*. (Tesis de pre-grado). Universidad de Carabobo, Venezuela
- VOS, B., POELS, E., AND BLIEK, A. (2001). Impact of Calcination Conditions on the Structure of Alumina-Supported Nickel Particles. doi:10.1006/jcat.2000.3082. *Journal of Catalysis*, 198, 77-88.
- ZHAO, R.; YIN, C.; ZHAO, H.; LIU, C. (2003). Synthesis, Characterization, and Application of Hydrotalcites in Hydrodesulfurization of FCC Gasoline. *Fuel Processing Technology*. 81, 201-209

