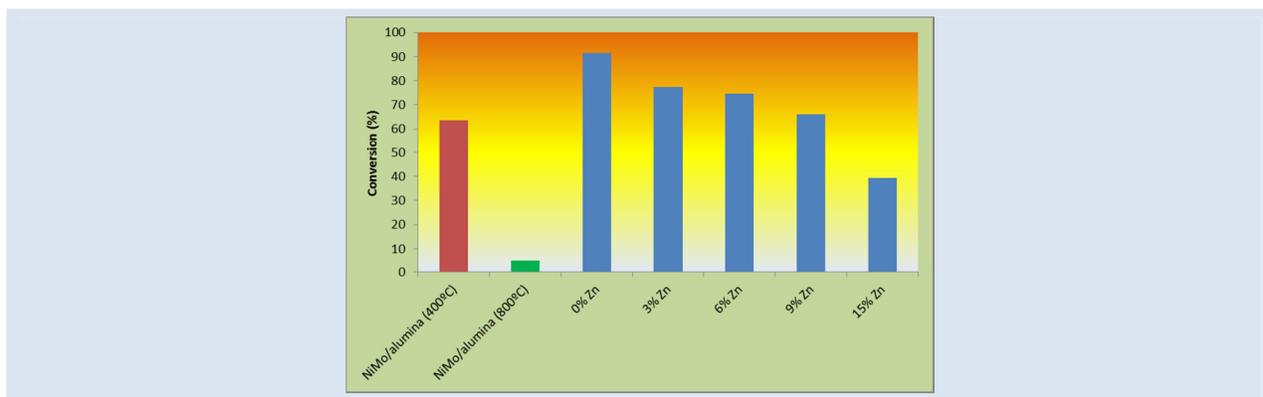


EFFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN EN CATALIZADORES NiMo/Zn-HIDROXIAPATITAS EN LA REACCIÓN DE HIDRODESULFURIZACIÓN DE TIOFENO

Carlos F. Linares^{1,*}, Edith Figueredo^{1,2}, Domingo Peraza^{1,2}, Gema González³ y Freddy Ocanto¹

1: Unidad de Síntesis de Materiales y Metales de Transición, Departamento de Química, Facultad de Ciencias y Tecnología, Universidad de Carabobo, Valencia, Edo. Carabobo, Venezuela. 2: Laboratorio de Química General, Escuela de Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Edo. Carabobo, Venezuela. 3: Laboratorio de Ciencias e Ingeniería de Materiales, Departamento de Ingeniería, IVIC, Altos de Pipe, Km 11, Carretera Panamericana, Edo. Miranda, Apartado postal 21827, Caracas 1020, Venezuela.

*e-mail: clinares@uc.edu.ve



RESUMEN

Se sintetizaron soportes de Zn-hidroxiapatitas con contenido variable de Zn (0-15% mol en Zn). Después de secadas a 80° por 24 h, las muestras fueron impregnadas con una sal de Mo (15% como MoO₃) y una sal de Ni (en relación atómica 3 átomos de Mo: átomo de Ni). Después de impregnación, los sólidos se dividieron en dos porciones: una parte fue calcinada a 400 y la otra porción a 800°C respectivamente por 4 h. Todas estas muestras fueron caracterizadas mediante diversas técnicas fisicoquímicas tales como: difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de infrarrojo con transformadas de Fourier (FT-IR), microscopía electrónica de transmisión (MET), reducción a temperatura programada (TPR) y medidas de área superficial (BET). Los resultados mostraron que la temperatura de calcinación, y el contenido de cinc en la estructura de la hidroxiapatita, juegan un rol importante en las propiedades texturales de estos potenciales catalizadores para la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno.

Palabras Claves: Hidroxiapatita, temperatura de calcinación, propiedades texturales, tiofeno, hidrotratamiento.

EFFECT OF CALCINATION TEMPERATURE ON NiMo/Zn-HYDROXYAPATITES CATALYSTS IN THE HYDRODESULFURATION REACTION OF THIOPHENE

ABSTRACT

Zn-hydroxyapatites supports were synthesized with a variable Zn content (0-15% mol Zn). Samples were dried at 80°C for 24 h before being impregnated with a Mo salt (as 15% MoO₃) and a Ni salt (3 Mo: Ni atomic ratio). After impregnation, solids were divided in two portions: one portion was calcined at 400°C and, the other one at 800 °C respectively for 4 h. These samples were characterized by different techniques such as: X-ray diffraction (XRD), FT-IR spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM), temperature programmed reduction (TPR) and BET surface area measurements. Results showed that calcination temperature, and the Zn content into the hydroxyapatite structure, play an important role on textural properties of these potential catalysts for hydrodesulfurization reaction of thiophene.

Keywords: Hydroxyapatites, calcination temperature, textural properties, hydrotreating, thiophene, hydrotreating.

1. INTRODUCCIÓN

Muchos esfuerzos se han hecho para reducir el contenido de contaminantes gaseosos atmosféricos provenientes de proceso de combustión, tales como: CO₂, SO_x, NO_x, aromáticos y otros compuestos tóxicos [1].

En ese sentido, algunas leyes internacionales, como las promulgadas por el Acta del Aire Limpio de California (CAA) y la Comunidad Europea, señalan que algunos elementos contenidos en los cuerpos gaseosos tales como: S, N, metales y otros, presentes en la gasolina y otros cortes de crudo de petróleo deben ser drásticamente reducidos en corto tiempo[1]. De esta manera, el hidrotratamiento (HDT) es un paso clave para alcanzar la meta. Este proceso se usa frecuentemente para remover heteroátomos de un corte del petróleo en presencia de un catalizador y altas presiones de hidrógeno y temperaturas.

Los catalizadores usualmente utilizados en las reacciones de HDT son óxidos metálicos tales como: Mo ó W promovidos con un segundo óxido metálico tal como: Ni ó Co, dispersos ambos, en un soporte adecuado como γ -alúmina, carbón, hidrotalcita, SiO₂ y otros[2]. En tal sentido, las hidroxiapatitas podrían ser usadas como soporte ya que cumplen con algunas exigencias deseadas como: baja toxicidad, apreciable área superficial y capacidad de intercambio catiónico y aniónico. Las hidroxiapatitas señalan una composición M₁₀(PO₄)₆(OH)₂, donde M es un catión divalente generalmente calcio [3]. La sustitución del Ca en la estructura de la hidroxiapatita por otros cationes, tales como: Mg, Sr, Ba, Mn, Pb ó Zn podían afectar los parámetros de red ya sea por el tamaño ó cantidad del catión en la estructura [4]. La incorporación del cinc puede ser interesante ya que se ha visto un efecto positivo del mismo en los catalizadores de hidrotratamiento soportados en alúmina [5, 6].

A pesar de sus propiedades, las hidroxiapatitas han sido poco estudiadas como soportes para ser utilizadas en reacciones de hidrotratamiento. Elazarifi *et al.* [7] sintetizaron catalizadores NiMo/Al-hidroxiapatitas. Estos precursores catalíticos fueron probados en diversas reacciones de HDT mostrando ser más activas que los catalizadores NiMo/ γ -alúmina. Este incremento en la actividad catalítica fue adjudicada a la presencia

de vacancias de oxígeno superficial y especies de HPO₄²⁻ las cuales facilitan la dispersión de los óxidos de Ni y Mo. Por otra parte, las propiedades textuales de las hidroxiapatitas dependen de la temperatura de calcinación [8, 9] y por lo tanto, estas propiedades influyen en el desarrollo catalítico de estos sólidos. Tal punto ha sido observado en otros diferentes soportes calcinados a diferentes temperaturas, tal como: TiO₂-Al₂O₃ [10] mostrando una alta influencia en el desarrollo de catalizadores de HDT.

La finalidad de este trabajo fue sintetizar hidroxiapatitas con contenido variable de Zn y determinar el efecto de la temperatura de calcinación: 400 u 800°C en las propiedades texturales de estos materiales, así como también evaluar el efecto del contenido de cinc en la estructura de la hidroxiapatita, para determinar su efecto en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las Zn-hidroxiapatitas fueron sintetizadas por el método de coprecipitación previamente reportado por Miyaji *et al.*[4] En consecuencia, una solución acuosa (solución A) fue preparada disolviendo (NH₄)₂HPO₄ en agua destilada con una concentración en [P] = 0,06 mol. L⁻¹. Una solución B fue también preparada mezclando Ca(CH₃COO)₂H₂O y Zn(CH₃COO)₂H₂O en agua destilada con una concentración [Zn+Ca] = 0,1 mol.L⁻¹. La fracción para cada composición (de 0 a 15 mol%) fue representada como [Zn]/[Zn+Ca]x100 (mol%). Luego, la solución B fue añadida lentamente sobre la solución A bajo agitación vigorosa a 90 °C por 5h. El pH fue ajustado a 8 usando una solución diluida de hidróxido de amonio. Después, la suspensión formada fue filtrada y lavada con abundante agua destilada hasta pH= 7. El producto, un polvo blanquecino, fue secado a 80 °C por 24h. El sólido seco fue impregnado por el método de humedad incipiente con Mo (heptamolibdato de amonio) como fase activa, y Ni como promotor (nitrato de níquel). El Mo fue impregnado con una composición nominal de 15% como MoO₃. Luego, el sólido fue secado a 80°C por 24h y co-impregnado con Ni en proporción atómica 3Mo:Ni. Los sólidos fueron secados a temperatura ambiente y divididos en dos porciones: una porción fue calcinada a 400 y la otra porción a 800°C por 4h.

Los catalizadores fueron etiquetados como NiMo/Hap (n%Zn), donde Hap es la fase hidroxiapatita y n es el porcentaje molar de Zn entre 0 y 15%.

Las Zn-hidroxiapatitas sintetizadas se caracterizaron mediante técnicas fisicoquímicas tales como: difracción en polvo de rayos X (DRX), medidas de área superficial BET y espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR). Por su parte, los precursores catalíticos, NiMo/Zn-hidroxiapatitas, fueron caracterizados por FT-IR, difracción de rayos X en polvo, medidas de área superficial BET, microscopia electrónica de transmisión (MET) y reducción a temperatura programada (TPR).

Los estudios de DRX fueron hechos en un difractómetro Siemens (D500S) con radiación $\text{CuK}\alpha$ (1,54060 Å) para la detección de la fase cristalina entre 5 y 80° (2 θ). La presencia de los grupos funcionales de los sólidos fue evaluada por FT-IR; los espectros fueron grabados en un espectrómetro Shimadzu 480 en el intervalo de 2000-500 cm^{-1} . Las muestras fueron preparadas mezclando los sólidos con KBr para formar una pastilla fina. Las medidas de área superficial (BET) fueron llevadas a cabo en un Beckman Coulter SA Plus instrument usando N_2 como adsorbato. Los análisis TPR se realizaron en un Chemisorb Analyzer 2900 de Micromeritics. Las muestras fueron calentadas desde temperatura ambiente hasta 950 °C bajo un flujo H_2/Ar (10/90 v/v). También, los sólidos fueron analizados por MET en un microscopio Philips CM12 operando a 80 KeV.

La reacción de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno se efectuó en un reactor de flujo continuo a presión atmosférica. Todos los catalizadores fueron previamente sulfurados con una solución de CS_2 (10 v/v %, 10 $\text{mL}\cdot\text{h}^{-1}$)/heptano bajo una corriente de H_2 (100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$). La temperatura se incrementó hasta 400 °C, a una velocidad de 0,0833 °C. s^{-1} , manteniendo estas condiciones por 2 h. Luego, la reacción tomó lugar usando 200 mg de catalizador usando una alimentación líquida (2,7 10^{-4} $\text{mL}\cdot\text{s}^{-1}$) compuesta por 10 p/p % de tiofeno en heptano y una corriente de H_2 (0,25 $\text{mL}\cdot\text{s}^{-1}$) a 280 °C. El sistema se cubrió con una manta de calentamiento (150 °C) con el fin de evitar la condensación de los productos de reacción. Los productos de reacción se inyectaron en forma gaseosa en un cromatógrafo de gases Varian 3800 (AutoSystem XL) equipado con detector FID usando una columna capilar (5%

bifenilo y 95% de dimetilsilano) de 30 m de longitud y un diámetro interno de 0,250 mm.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura. 1 señala los difractogramas de DRX de las muestras de las Zn-hidroxiapatitas sintetizadas (0-15% Zn mol).

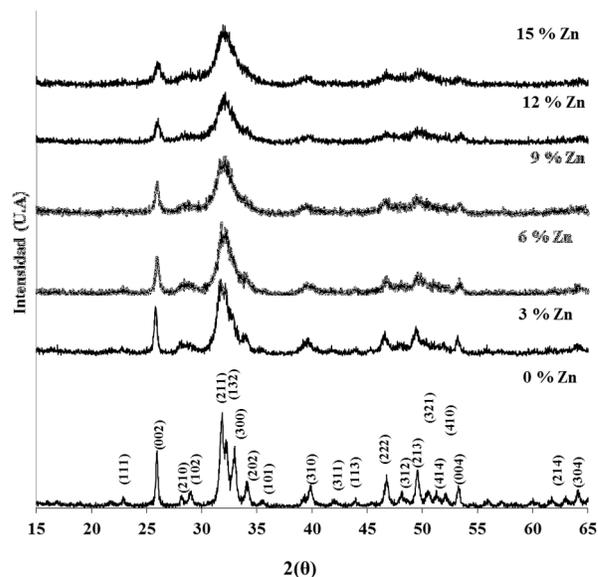


Figura 1. Patrón de DRX de las muestras sintetizadas usando diferentes composiciones molares de Zn.

Estos difractogramas muestran picos intensos correspondiente a los planos (211), (002), (132), (300), (222) y (213) los cuales son representativos de las estructuras hidroxiapatitas (JCDPS 09-0432) [4]. No se identificaron otras fases adicionales.

Adicionalmente, a medida que el contenido de Zn aumenta, la intensidad de los picos disminuye y comienza a hacerse más anchos. Esto podría estar asociado al tamaño granométrico de los cristallitos los cuales son más pequeños a medida que el contenido de Zn incrementa [4] (Tabla 1, Figura 6). Los valores del tamaño de los cristales fueron determinado usando la ecuación de Scherrer usando la reflexión del plano (310) (2theta=39,96, PDF-84-1998, beta corregido con nitrato de plomo estándar).

Por otro lado, la Fig. 2 muestra los difractogramas de los patrones de XRD correspondiente a las muestras NiMo/Hap_(0%Zn), NiMo/Hap_(9%Zn) y NiMo/Hap_(15%Zn) calcinadas a 400 °C. Para la muestra NiMo/Hap_(0%Zn), se identificaron dos fases: hidroxiapatita y scheelita (CaMoO_4 , tetragonal) (JPDCS 77-2239). La scheelita se forma por la

reacción a alta temperatura entre el Ca, que migra fuera de la estructura de la hidroxiapatita, y el heptamolibdato de amonio impregnado. Esta fase fue encontrada en todos los sólidos calcinados a 400 y 800°C. Por su parte Elazarifi *et al.* [7], no determinaron la fase scheelita en los catalizadores NiMo/Al-hidroxiapatita, quizás el Al estructural de la hidroxiapatita no permitió la formación de esta fase.

Tabla 1. Tamaño de los cristales de las muestras sintetizadas Zn-hidroxiapatitas calcinada a 400 usando la ecuación de Scherrer.

| Sólidos | Tamaño de los cristales (nm) |
|-------------|------------------------------|
| Hap 0 % Zn | 19,4 |
| Hap 6 % Zn | 9,15 |
| Hap 9 % Zn | 9,01 |
| Hap 12 % Zn | 8,40 |
| Hap 15 % Zn | 10,2 |

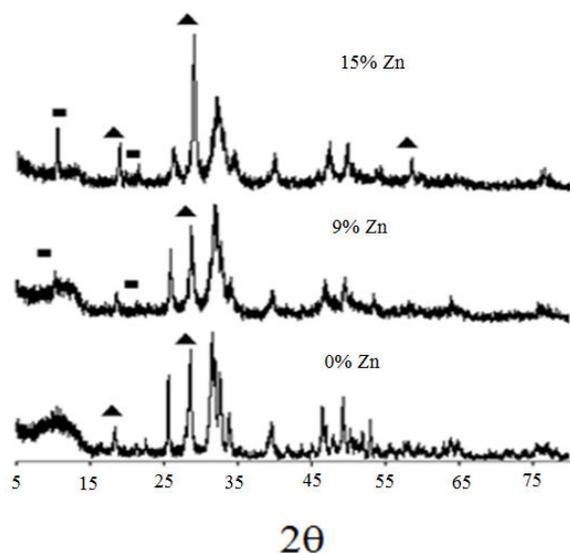


Figura 2. Difractogramas de las muestras NiMo/Hap (0 % Zn), NiMo/Hap (9 % Zn) y NiMo/Hap (15 % Zn) calcinadas a 400 °C: (■) Fase scheelita CaMoO₄, (▲) Fase parascholzita CaZn₂(PO₄)₂·2H₂O. Otros picos corresponden a la fase hidroxiapatita.

Para las muestras NiMo/Hap_(15% Zn) y NiMo/Hap_(9% Zn) se identificaron algunas fases como: hidroxiapatita, scheelita y parascholzita

ortorrómbica (CaZn₂(PO₄)₂·2H₂O) (JPDCS: 35-0495). La última fase se formó durante la calcinación de la Zn-hidroxiapatitas.

De igual manera, la muestra NiMo/Hap_(0%Zn) calcinada a 800°C muestra tres fases: scheelita, fosfato de calcio Ca₂P₆O₁₇ (JCPDS: 43-0224) e hidroxiapatita. (Fig.3). Es conocido que las hidroxiapatitas son deshidroxiladas a fosfato de calcio a 800 °C [4, 11].

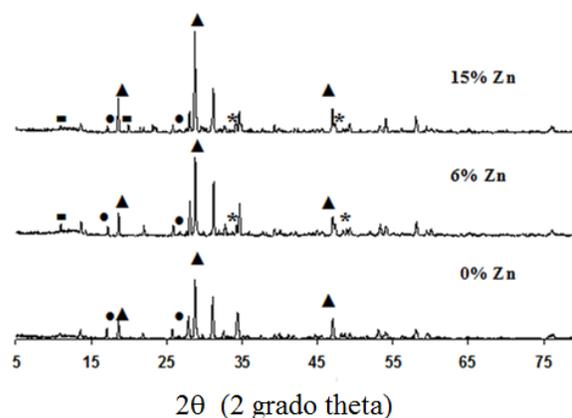


Figura 3. Difractogramas de las muestrase NiMo/Hap (0 % Zn), NiMo/Hap (6 % Zn) y NiMo/Hap (15 % Zn) calcinadas a 800 °C: ■ fase scheelita CaMoO₄, * fase fosfato de calcio Ca₃(PO₄)₂, ● fase fosfato de calcio Ca₂P₆O₁₇, ▲ fase parascholzita. Otros picos corresponden a la fase de hidroxiapatita.

Asimismo, las muestras NiMo/Hap_(15%Zn) y NiMo/Hap_(6%Zn) calcinadas a 800°C muestran las siguientes fases: hidroxiapatita, scheelita, fosfato de calcio (Ca₂P₆O₁₇, Ca₃(PO₄)₂ (JCPDS: 09-0169) y Ca₁₉Zn₂(PO₄)₁₄ (JPDCS 48-1196)). La presencia de calcio y fosfato de cinc se produce por la deshidroxilación de la Zn-hidroxiapatita. De acuerdo a Saih *et al.*[12] durante el proceso de calcinación, los HPO₄²⁻ aniones son deshidroxilados para producir aniones fosfato. Algunos autores han señalado que la calcinación de la hidroxiapatita a altas temperaturas genera especies de fosfato pero siempre se observan algunos residuos de hidroxiapatitas [9].

Por otra parte, otras posibles especies como Ni_xO_y ó Mo_xO_y no fueron observadas por esta técnica en las muestras calcinadas a 400 u 800°C. Los cristales de estas especies pudiesen ser muy pequeños ó tener un carácter amorfo que no les permite difractar.

Estos sólidos también fueron caracterizados por FT-IR. En la Fig. 4 (a), se muestran los espectros de FT-IR de las Zn-hidroxiapatitas sintetizadas. Spadavecchia y González [8] asignaron cuatro modos de vibración normal denominados: μ_1 , μ_2 , μ_3 y μ_4 correspondientes a los aniones PO_4^{3-} de la estructura tipo hidroxiapatita. Así, las bandas pertenecientes a los modos vibracionales: μ_1 y μ_2 ubicadas entre 470 y 420 cm^{-1} no aparecen en los espectros de FT-IR porque éstos fueron grabados hasta 500 cm^{-1} . Otras bandas intensas 1091 y 1032 cm^{-1} fueron adjudicadas al modo de vibración μ_3 . El modo vibracional μ_4 se hizo presente entre 660 y 520 cm^{-1} . Para todas las muestras sintetizadas sin Zn, fue posible identificar todas las bandas de fosfato (μ_3 y μ_4) [4].

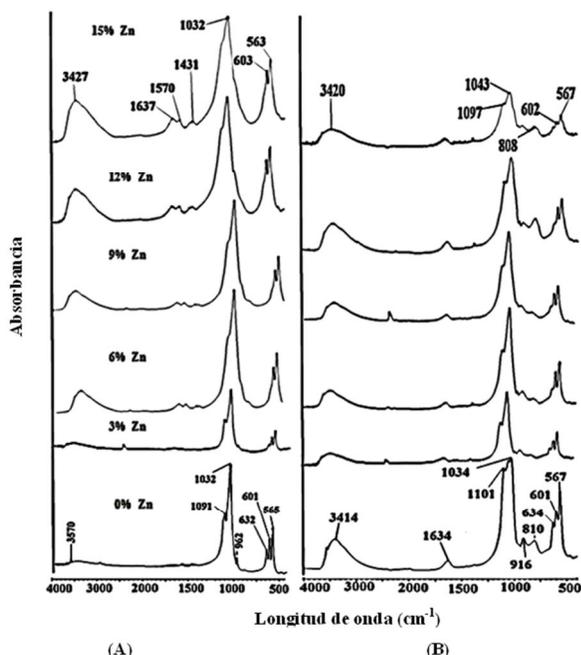


Figura 4. (a) Espectros de FT-IR de las muestras sintetizadas y (b) Espectro FT-IR de las muestras NiMo/Zn-hidroxiapatitas calcinadas a 400 °C.

Por otra parte, a medida que la fracción de Zn fue incrementada en la estructura de la hidroxiapatita, las bandas de fosfato se hicieron más anchas. Estos resultados pudiesen estar asociados al tamaño de grano nanométrico de los cristalitas tal como lo demuestran las micrografías TEM (Figura 6).

De manera similar, una banda ancha entre 3300-3600 cm^{-1} y otra banda más estrecha a 1637 cm^{-1}

corresponden a moléculas de agua adsorbida sobre la superficie de la hidroxiapatita. La banda específica a 3570 cm^{-1} se corresponden con los grupos OH de la estructura de la hidroxiapatita [4, 10].

La Fig 4(b) muestra el espectro FT-IR de las muestras NiMo/Zn-hidroxiapatitas calcinadas a 400 °C. Se observaron las bandas de PO_4^{3-} alrededor de 1101, 1034, 601 y 567 cm^{-1} . Estas bandas corresponden a los modos de vibración μ_3 [12]. Sí se compara el espectro FT-IR de las muestras calcinadas con Ni y Mo, con las muestras sin calcinar, una nueva banda a 808-810 cm^{-1} es observada. Esta banda se encuentra asociada a la fase scheelita CaMoO_4 [12]. Esta fase fue también determinada mediante DRX. La intensidad de esta banda se incrementa a medida que incrementa el contenido de Zn. Esta fase de CaMoO_4 pudiese disminuir el contenido de especies de Mo octaédrico útiles para la reacción de HDS debido a su difícil reducción.

También se observan las bandas alrededor de 3420 y 1600 cm^{-1} para todas las muestras sintetizadas y calcinadas a 400 °C, las cuales se corresponden con las moléculas de agua adsorbidas o los grupos OH de la hidroxiapatita.

Una banda a 1097 cm^{-1} puede ser adjudicada a los aniones HPO_4^{2-} . Generalmente los aniones HPO_4^{2-} pueden generar a una banda menos intensa a 875 cm^{-1} la cual puede estar solapada con la banda a 916 cm^{-1} adjudicada a los aniones fosfatos [13].

Los espectros de FT-IR correspondientes a los precursores catalíticos calcinados a 800 °C fueron muy similares a los espectros de FT-IR de los precursores catalíticos calcinados a 400 °C (Fig. 5). Las bandas de fosfatos, de las muestras calcinadas a 800 °C fueron ligeramente desplazadas en comparación con las muestras calcinadas a 400 °C producto de la transformación de la hidroxiapatita a especies de fosfato [4]. Durante la calcinación a 800 °C, fueron observadas por XRD, especies de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ó $\text{Ca}_{19}\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_{14}$.

La banda a 815 cm^{-1} correspondiente a la fase scheelita aparece mucho más intensa a medida que la temperatura de calcinación se incrementa. Las bandas a 634, 1634 y 3414 cm^{-1} observadas en las muestras NiMo/Zn-hidroxiapatitas calcinadas a 400 °C, y adjudicadas a las vibraciones OH no se encontraron en los espectros de FT-IR de las

muestras calcinadas a 800°C producto de la deshidratación de las muestras. Las bandas a 1101, 1034, 634 y 567 cm⁻¹ corresponden a las bandas de fosfatos de Ca₃(PO₄)₂ ó Ca₁₉Zn₂(PO₄)₁₄ ya antes mencionadas[12].

Las muestras también fueron analizadas texturalmente usando las técnicas de medidas de área superficial BET. La Tabla 2 muestra los resultados de algunas muestras seleccionadas de Zn-hidroxiapatitas sintetizadas y calcinadas a 400 y 800°C.

Los resultados señalan, para las muestras sintetizadas con diferentes contenidos de cinc, un incremento del área superficial BET a medida que la fracción de Zn se incrementa en la estructura de la hidroxiapatita. Estos resultados indican que el tamaño de los cristales se hace más pequeño a medida que se incrementa el contenido de Zn, tal como se confirmó por DRX y FT-IR. En las muestras impregnadas con Ni y Mo calcinadas a 400°C, el área BET disminuyó en comparación con las muestras sintetizadas. Esto puede estar relacionado con el bloqueo de los poros de la estructura durante la impregnación [7].

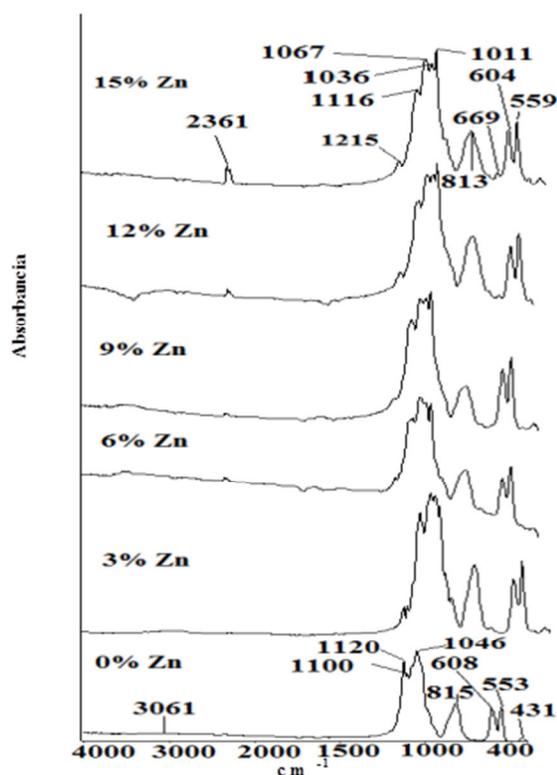


Figura 5. Espectro FT-IR de las muestras NiMo/Zn-hidroxiapatitas calcinadas a 800°C.

Tabla 2. Área superficial BET obtenida para las muestras sintetizadas Zn-hidroxiapatitas y calcinada a 400 y 800°C.

| Sólidos | Área superficial BET (m ² /g) | | |
|-------------|--|------------------------------|------------------------------|
| | Hidroxiapatitas (Hap) sintetizadas | NiMo/HaP calcinadas a 400 °C | NiMo/HaP calcinadas a 800 °C |
| Hap 0 % Zn | 58 | 58 | 8 |
| Hap 3 % Zn | - | - | 8 |
| Hap 6 % Zn | - | - | 4 |
| Hap 9 % Zn | 81 | 81 | 3 |
| Hap 12 % Zn | - | 137 | 6 |
| Hap 15 % Zn | 138 | 138 | 6 |

Asimismo, el área superficial BET de las muestras calcinadas a 800°C fue mucho más baja que aquellas reportadas a una temperatura de calcinación de 400°C. Los cristales de gran tamaño de fases condensadas (como fosfato de calcio), determinados por TEM, pudiesen ser los responsables de estas bajas áreas superficiales. Teniendo en cuenta las pocas diferencias encontradas en las medidas de área BET entre las muestras calcinadas a 800°C, se concluye que los fosfatos formados son bastante densos independiente de que el catión de compensación sea cinc o calcio.

Las micrografías TEM de dos hidroxiapatitas calcinadas a 400 y 800 °C son mostradas en la Fig 6. La hidroxiapatita (0%Zn) calcinada a 400 °C (Fig. A) señala la presencia de fases bien diferenciadas con morfología tipo aguja característica de la hidroxiapatita, de 100 nm de longitud y 20 nm de ancho. Después de la calcinación a 800 °C (Fig. B), el tamaño de los cristales aumenta alcanzando un tamaño de grano de unos 500 nm. Estos cristales corresponden a fosfato de calcio Ca₂P₆O₁₇ e hidroxiapatita remanente, según estudios previos determinados por DRX y FT-IR. Los cristales de hidroxiapatita coalescen formando cristales mucho más grandes cuando se incrementara la temperatura.

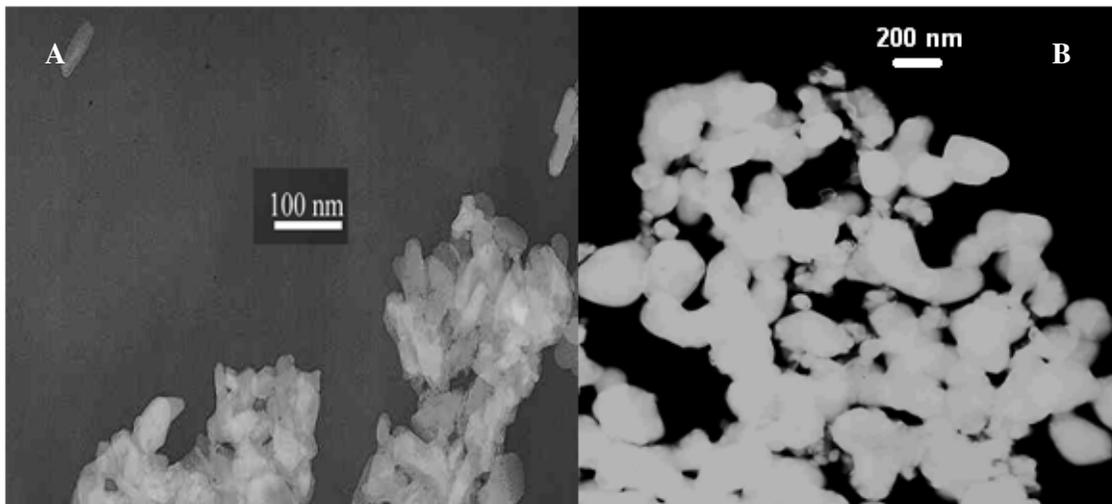


Figura 6. Micrografía TEM (a) Zn-hidroxiapatita (0% Zn) calcinada a 400 °C (b). Zn-hidroxiapatita (0% Zn) calcinada a 800 °C.

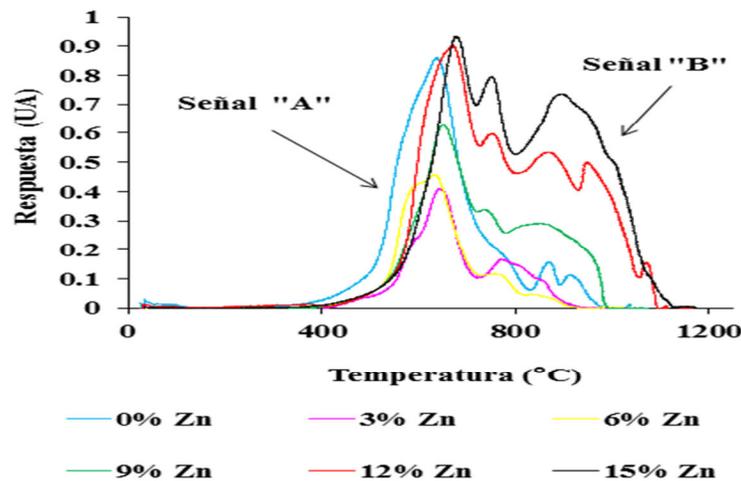


Figura 7. Perfil de TPR de las muestras NiMo/Zn-hidroxiapatitas calcinadas a 400 °C.

La Fig. 7 muestra los resultados de TPR para los precursores catalíticos calcinados a 400 °C (NiMo/Zn-hidroxiapatitas). En todos los termoreductogramas fue posible observar dos señales perfectamente distinguibles: una señal "A" entre 500-700 °C, y otra señal "B" 800-1100 °C.

Medema *et al.* [14], encontraron dos posibles señales reducibles para las especies de Mo. El primer pico (650 °C) fue asignado a especies reducibles de Mo octaédrico polimérico responsable de la actividad catalítica en los catalizadores de HDS, y el último pico a 880 °C correspondiente a especies de Ni y Mo tetraédrico (incluyendo molibdato de calcio) mucho más difíciles de reducir. También es posible que existan especies de

fosfato, tales como fosfato de calcio o fosfato de calcio y cinc, que se reduzcan a altas temperaturas [15, 16].

Para las muestras entre un 0-6 % Zn, el pico correspondiente a especies de Mo octaédrico muestra un mayor consumo de H₂ que las especies de Mo tetraédrica. Luego, y a medida que el contenido de Zn incrementa, la señal b comienza a ser más ancha y a cobrar más altura generando otros picos adicionales (muestras 9-15 % Zn).

Este sistema es complejo y puede ser debido a la combinación de diferentes especies difíciles de reducir tales como: Mo tetraédrico, óxidos de Ni, óxidos de cinc y aniones fosfato. También, se

observa que las señales de Mo octaédricas son desplazadas a mayores temperaturas. La presencia de cinc contenido dentro de la estructura conlleva a la formación de sales de fosfato doble de calcio y cinc; estas sales se incrementan a medida que aumenta el contenido de cinc, razón por la cual, la señal B se incrementa. Este aumento en esta sal doble de fosfato, pudiese recubrir, en parte, a los óxidos de molibdeno octaédrico, surtiendo el efecto

“core-shell” [17]. Esta coraza pudiese aumentar la temperatura de reducción del Mo octaédrico afectando la conversión del tiofeno.

La Tabla 3, muestra un resumen del consumo de hidrógeno y la temperatura de reducción para los máximos correspondiente a la señal “A” y “B”.

Tabla 3. Consumo de hidrógeno y temperatura de reducción de los picos relacionados con la señal “A” y “B”.

| Muestras | Señal A | | Señal B | | Relación Señal A/B |
|-------------|----------------------------------|-------------------|----------------------------------|-------------------|-----------------------|
| | Consumo de H ₂ u.a | Temperatura °C | Consumo de H ₂ u.a | Temperatura °C | |
| Hap 0 % Zn | 0,86 | 639 | 0,16 | 871 | 5,38 |
| Hap 3 % Zn | 0,41 | 649 | 0,08 | 864 | 5,12 |
| Hap 9 % Zn | 0,62 | 651 | 0,28 | 871 | 2,21 |
| Hap 12 % Zn | 0,89 | 667 | 0,52 | 871 | 1,71 |
| Hap 15 % Zn | 0,93 | 677 | 0,73 | 896 | 1,27 |

Tal como observa en la Tabla 3, a medida que aumenta el contenido de cinc, la temperatura de reducción de la señal “A” correspondiente al molibdeno octaédrico, responsable de la actividad catalítica, es desplazada a temperaturas mayores haciéndolo más difícil de reducir. Asimismo, la relación de la señales A/B disminuye a medida que aumenta el contenido de cinc, lo que implica que la señal correspondiente a molibdeno tetraédrico, el cual es más difícil de reducir, se va incrementando.

En la Figura. 8 muestra los perfiles de TPR para las muestras calcinadas a 800 °C.

Para el catalizador NiMo/alúmina se observaron tres señales a 525, 600 y 822 °C. La primera señal es asignada a especies de Mo octaédrico polimérico las cuales son fácilmente reducibles. La última señal a 822 °C corresponde a especies de Mo tetraédrico mucho más difíciles de reducir [14, 16]. La señal a 600°C podría ser asignada a especies de óxidos Ni

reducibles. Para los catalizadores con 0-15% Zn, se observa una gran y amplia señal entre 600-1000 °C. Esta señal fue más intensa a medida que el contenido de Zn se incrementa en la estructura de la hidroxiapatita. Esta señal, es una combinación de muchas especies reducibles tales como Mo octaédrico y tetraédrico, fosfato de calcio, óxidos de níquel, especies de Zn y la scheelita. La calcinación del soporte a 800°C, en todo caso, afectó 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 como la scheelita u otras especies de Mo tetraédrico. Esto pudiese estar relacionado con las bajísimas áreas superficiales que pudiesen sinterizar las especies de óxidos metálicos soportadas en la estructura de la hidroxiapatita calcinada.

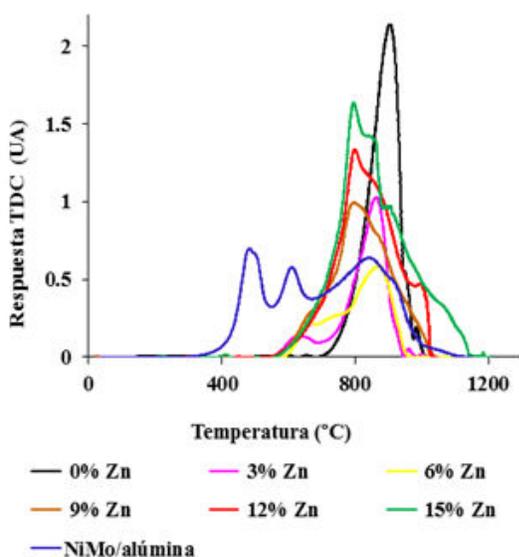


Figura 8. Perfil de TPR de las muestras NiMo/Zn-hidroxiapatita calcinadas a 800 °C.

En la Figura 9 se muestra la conversión catalítica del tiofeno empleando los catalizadores calcinados a 400 °C. En el caso de los catalizadores calcinados a 800 °C, éstos no mostraron actividad alguna. Estos resultados están relacionados con las bajísimas áreas superficiales mostradas por los catalizadores calcinados a 800 °C (Tabla 2). También, los catalizadores calcinados a 800 °C mostraron, de acuerdo a los análisis de TPR, que las especies de Mo octaédrico, responsables de la actividad catalítica, se encuentran en baja proporción. La mayoría de las especies de Mo reducibles se encontraron después de los 700°C, las cuales pertenecen al Mo tetraédrico. Estas especies de Mo tetraédrico, son poco activas en las reacciones de hidrotratamiento.

De acuerdo a los análisis de TPR (Figura, 7, tabla 2), las muestras calcinadas a 400 °C muestran un incremento en la actividad catalítica a medida que aumenta la cantidad de especies de Mo octaédrico (menor contenido de cinc). Las especies de Mo octaédrico son mucho más fáciles de reducir haciéndolas más activas. Resultados similares han sido obtenidos por Gu *et al* [10] en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno usando catalizadores Au-Pd soportados en mezcla de óxidos de Ti y Al. Ellos encontraron que cuando los catalizadores son calcinados a 500°C fueron más activos que cuando eran calcinados a temperatura superiores, alegando que las propiedades texturales del soporte, así como

la fase activa, eran óptimas a bajas temperatura.

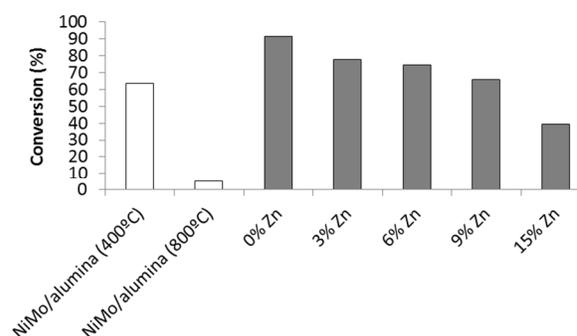


Figura 9. Reacción catalítica de la reacción de HDS de tiofeno usando NiMo/Zn-hidroxiapatitas calcinada a 400°C.

En los resultados obtenidos, el catalizador con 0% Zn mostró la mayor actividad catalítica de esta serie. Los catalizadores con un contenido de cinc entre 3 y 6% resultaron más activos que el catalizador comercial. De acuerdo a Elazarifi *et al.* [7], la fase hidroxiapatita pudiese dispersar la fase activa (especies de Mo) lo cual pudiese mejorar la reacción catalítica.

Luego, y a medida que se incrementó el contenido de Zn la actividad catalítica disminuyó. Este comportamiento podría estar relacionado con una mayor proporción de la fase scheelita la cual implica una baja concentración de la fase activa (especies de Mo octaédrico) en conjunto con el efecto de “core-shell” que pudiese estar ejerciendo el fosfato de calcio y cinc, afectando la reducción del Mo octaédrico, y por ende la conversión de tiofeno.

4. CONCLUSIONES

El Zn puede ser incorporado en la estructura de la hidroxiapatita por el método de co-precipitación. Usando este método, no se detectan otras fases adicionales. La impregnación de Zn-hidroxiapatitas con Mo o Ni en conjunto con la temperatura de calcinación 400 ó 800 °C, genera diferentes fases. Más aún, las propiedades texturales y químicas fueron muy diferentes a las determinadas en las hidroxiapatitas sintetizadas.

La incorporación de Zn en la hidroxiapatita afectó la actividad catalítica de estos sólidos. Éstos fueron más activos que la alúmina comercial hasta un porcentaje en cinc del 6%. También, la actividad catalítica de la reacción de HDS de tiofeno fue

afectada por la temperatura de calcinación. Los catalizadores más activos fueron aquellos calcinados a 400 °C que aquellos calcinados a 800°C, donde las bajas áreas superficiales disminuyeron las propiedades de reducción de la fase activa, y por ende fueron menos activos.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecemos al Fonacit (PAE-FONACIT N° 2011000797) por la ayuda económica para llevar a cabo este proyecto.

6. REFERENCIAS

- [1]. Marcilly C. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2001; 135: 37-60.
- [2]. Chianelli R R, Berhault G, Raybaud P, Kasztelan S, Hafner J, Toulhoat H. *Appl. Catal. A.* 2002; 227: 83-96
- [3]. Priya K, Buvaneswari G. *Mater. Res. Bull.* 2009; 44: 1209-1213.
- [4]. Miyaji F, Kono Y, Suyama Y. *Mater. Res. Bull.* 2005; 40: 209-220
- [5]. Linares C. F, López J, Scaffidi A, Scott C. *Appl. Catal A: General.* 2005; 292: 113-117
- [6]. Fierro JL, López-Agudo A, Grange P, Delmon B. En: *Proceedings of 8th international congress on catalysis, 1984.* Berlin (Alemania), 1984, p. 363.
- [7]. Elazarifi N, Aït Chaoui M, El Ouassouli A, Ezzamarty A, Travert A, Leglise J, Ménorval L-Ch, Moreau, C. *Catal Today.* 2004; 98: 161-170..
- [8]. Spadavecchia U, González G. *Rev. Fac. Ing. UCV.* 2007; 22: 37-44.
- [9]. Kamitakahara M, Takahashi A, Tanihara M, Kawachi G, Ohtsuki C. *J. Ceram. So.c Japan.* 2007; 115: 425-428
- [10]. Gu Z, Luo L, Chen S. *Indian J. Chem. Technol.* 2009; 16: 175-180.
- [11]. Zhao R, Yin C, Zhao H, Liu C. *Fuel Process Technol.* 2003; 81: 201-209.
- [12]. LeGeros R, Taheri M, Quiroigico G, LeGeros JP. In: *Proceedings of the 2nd International Congress on Phosphorus Compounds 1980.* Boston, (EEUU)1980,p. 89.
- [13]. Saih Y, Ait Chaoui, M, Ezzamarty A, Lakhdar M. *Catal Commun.* 2001; 2 81-87.
- [14]. Cacciotti I, Bianco A, Lombardi M, Montanaro L. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009; 29: 2969-2978.
- [15]. Medema J, Van Stam C, de Beer V H J, Konings A J A, Koningsberger D. C. *J. Catal.* 1978; 53: 386-400.
- [16]. Guerra J, Brito J, González G, Villalba R, Pagano M, Sánchez J. In: *XXI Simposium Iberoamericano de Catálisis, 2008.*Málaga (España); 2008: 1164-1170.
- [17]. Lee J J, Kim H. Moon S.H. *Appl Catal B- Environ.* 2003; 41: 171-180.