

Effect of the synthesis method of Ni-Al hydrotalcites as support of CoMo catalysts in hydrotreatment reactions

Viky-C, Mujica F^{1,2,}, Carlos F, Linares A²*

¹Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.

²Unidad de Síntesis y Metales de Transición, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela. (*) vcmujica@gmail.com

Abstract

Ni-Al hydrotalcites (HDL-s) were synthesized using the co-precipitation (CP) and radiation by microwave (RM) methods. Then, these hydrotalcites were calcined and impregnated with Co and Mo to produce catalytic precursors (PC) active to hydrotreating reactions. Solids were characterized by: X-ray diffraction (XRD), Fourier transformed infrared spectroscopy (FT-IR), diffuse reflectance spectroscopy (DR-UV) and BET surface measurements. The cell parameters: a, c and crystal sizes were characteristic of synthesized hydrotalcites and their oxides. All studied PC were active to thiophene hydrodesulfurization (HDS) and cyclohexene hydrogenation (HID) reactions. In addition, it was observed that the synthesis method and the pH affect the characteristics of support and increase the metal-support interactions in the catalytic precursors (PC) affecting the studied reactions.

Keywords: Ni-Al hydrotalcites; support; co-precipitation (CP); microwave radiation (RM); thiophene hydrodesulfurization and cyclohexene hydrogenation.

Efecto del método de síntesis de hidrotalcitas Ni-Al como soporte de catalizadores CoMo en reacciones de hidrotratamiento

Resumen

Se sintetizaron hidrotalcitas Ni-Al utilizando los métodos de co-precipitación (CP) y radiación de microondas (RM). Luego, estas hidrotalcitas se calcinaron e impregnaron con Co y Mo para formar los precursores catalíticos (PC) activos a reacciones de hidrotratamiento. Los sólidos fueron caracterizados por las técnicas de difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia de reflectancia difusa (DR-UV) y medidas de superficie. Los parámetros de red: a, c y tamaño de cristal fueron característicos de las hidrotalcitas sintetizadas y de sus óxidos. Todos los PC estudiados fueron activos en las reacciones de hidrosulfuración (HDS) de tiofeno e hidrogenación (HID) de ciclohexeno. Además, se evidenció que el método de síntesis y el pH afectan las características del soporte y promueven en los precursores catalíticos (PC), interacciones metal-soporte que afectan las reacciones estudiadas.

Palabras Clave: Hidrotalcitas Ni-Al; soporte; co-precipitación (CP); radiación de microondas (RM); hidrosulfuración de tiofeno; hidrogenación de ciclohexeno.

Introducción

Las reacciones de hidrotratamiento (HDT) son muy importantes en la industria del petróleo, se emplean para preparar las alimentaciones que van a las unidades de conversión para mejorar la calidad de los productos finales

[1]. El HDT permite la purificación de las fracciones de petróleo por remoción de azufre, nitrógeno y metales que son venenos de los catalizadores de reformado, en presencia de hidrógeno y un catalizador que convierten las moléculas complejas y de poco interés comercial, en hidrocarburos de mayor beneficio y aplicación comercial [2].

Las hidrotalcitas son hidróxidos dobles laminares (HDLs) que pertenecen al grupo de las arcillas aniónicas tipo brucita $Mg(OH)_2$. Los HDLs resultan de la sustitución de una fracción de los cationes magnesio por un catión trivalente (M^{3+}), generándose una carga positiva en las láminas que se compensa con la presencia de aniones inter-laminares según la fórmula química: $[M^{2+}_{1-x} M^{3+x}(OH)_2]^{x+}[A^{m-}]_{x/m} \cdot nH_2O$. Donde: A es un anión de carga negativa m-, M^{2+} es el metal de carga divalente; M^{3+} es el metal trivalente, x es la relación metálica: $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$ y n representa la cantidad de agua [3].

La presente investigación reporta la síntesis hidrotalcitas Ni-Al mediante dos métodos: co-precipitación (CP) y radiación en horno microondas (RM) y su posterior caracterización. El método de RM permite reducción del tiempo de síntesis, ahorro energético y bajos costos cuando se comparan con las síntesis de HDLs por el método de CP. La síntesis por el método de RM se utiliza como alternativa no convencional en el diseño de soportes para precursores catalíticos noveles. Además, se evalúa el desempeño de los óxidos mixtos provenientes de HDLs como soporte de catalizadores CoMo en las reacciones de HDS de tiofeno e HID de ciclohexeno a

presión atmosférica. Una metodología similar ha sido utilizada por nuestro grupo empleando óxidos mixtos de HDLs Co-Al calcinadas como soportes de catalizadores CoMo en reacciones de HDT [4].

Parte experimental

Síntesis de hidrotalcitas Ni-Al por los métodos de CP y RM

La síntesis de las hidrotalcitas empleando el método de CP, rotuladas como: HDLs-1CP y HDLs-2CP, se realizó mediante la metodología descrita por Armor et al [5]. Se prepararon 50 mL de las soluciones de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ y $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ con 98 y 97 % de pureza respectivamente, considerando las relaciones molares según la Tabla 1. El método de síntesis por RM en los HDLs rotulados como: HDLs-3RM y HDLs-4RM, se basó en lo reportado por Benito *et al* [6] y Negrón *et al* [7]. El horno microondas fue de tipo doméstico modelo The Genius Sensor 1250 W Panasonic. Se controló la potencia aplicada en un rango de 10 niveles utilizando el primer nivel.

Tabla 1.

VARIABLES CONTROLADAS DURANTE LA SÍNTESIS DE LAS HIDROTALCITAS Ni-Al.

Co-precipitación, (CP)			Radiación en horno microondas, (RM)	
Variables	(HDLs-1CP)	(HDLs-2CP)	(HDLs-3RM)	(HDLs-4RM)
Relación molar, Ni/Al	2	3	3	2
pH	9	11	9	11
Tiempo de cristalización, h	3	18	0,17	0,17
Temperatura, °C	27	60	27	27

Óxidos mixtos provenientes de HDLs sintetizadas por co-precipitación (HTc-CP) y radiación microondas (HTc-RM). Precursores catalíticos (PC)

La calcinación de las hidrotalcitas se llevó a cabo en una mufla en atmósfera estática sin flujo de aire con la siguiente rampa de calentamiento: 200 °C por

30 min, 400 °C por 30 min y 500 °C por 300 min con un $\Delta T=5$ °C/min. Las porciones calcinadas fueron impregnadas por el método de humedad incipiente. El Mo fue impregnado como MoO_3 al 15% p/p usando $Mo_7O_{27} (NH_4)_6 \cdot 4H_2O$ (Riedel-de Haën, 99%) como sal precursora de la fase activa Mo. El Co fue co-impregnado en una relación atómica Co:Mo de 1:3 usando $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Sigma-Aldrich, 98%) como sal precursora de Co. Los sólidos se secaron a temperatura

ambiente por 24 h y se calcinaron en una mufla con atmósfera de aire a 450 °C por 4 h con $\Delta T=3$ °C/min.

Caracterización de los sólidos

Los HDLs sintetizados se caracterizaron mediante la técnica DRX, con un difractor Siemens (D500S) operando con tubo de descarga con ánodo de cobre con radiación $\text{CuK}\alpha$ (1,54060 Å) a 40 kV y 40 mA, con un intervalo de barrido del ángulo de difracción entre 5 y 90° de 2θ y un tiempo de conteo de 0,4 segundos por paso. Las fases cristalinas fueron identificadas por comparación de fichas PDF (Powder Diffraction File). Se estimaron los parámetros de celda a y c considerando un polimorfismo 3R [8]. El tamaño del cristal fue calculado utilizando la ecuación de Scherrer para el plano (003). Los FT-IR se realizaron en un equipo Shimadzu 8400s FT-IR con intervalo de medición entre 4000 y 400 cm^{-1} . Se formaron pastillas con los sólidos de interés y KBr como agente aglutinante. Los PC fueron también analizados por la técnica DR-UV, utilizando un espectrofotómetro MiniScan XE Plus modelo N° D/8-S en un intervalo de 400 y 700 nm. La señal se registró en porcentaje de reflectancia parametrizada por la segunda derivada (SD) de la función Kubelka-Munk. Los análisis de área superficial se realizaron en un equipo Quantachrom Jr, modelo QuantaSorb® Jr. Sorption system QSJ2. Todas las muestras fueron pre-tratadas a 350 °C por 3 h con un flujo de N_2 de 80 mL/min.

Pruebas catalíticas

Las reacciones de HDT se llevaron a cabo en dos etapas, una reacción de HDS de tiofeno y luego la reacción HID de ciclohexeno usando un reactor de flujo continuo a presión atmosférica. Se cargó el reactor con 200 mg del PC previamente sulfurado a 400 °C por 2 h con una solución de disulfuro de carbono (CS_2) al 10 % v/v en heptano a 10 mL/h con 100 mL/h de H_2 como gas de arrastre. La reacción de HDS de tiofeno se realizó a 350 °C por 3 h, usando un flujo de 0,5 mL/h de tiofeno en heptano al 6 % p/p con 900 mL/h de H_2 como gas de arrastre. Al finalizar la primera reacción, se sulfuró nuevamente el catalizador por 1 h, y se inició la reacción de HID a 350 °C por 3 h, utilizando una alimentación líquida en heptano al 6 % p/p. Los productos de reacción se inyectaron en forma gaseosa en un cromatógrafo de gases Clarus 580 GC Perkin Elmer equipado con detector FID de columna capilar y fase estacionaria dimetilpolisiloxano. Se usó un PC

referencial (C-REF=CoMo/ γ - Al_2O_3) preparado en un laboratorio externo.

Discusión de resultados

La Figura 1 muestra los patrones de difracción de rayos X para las hidrotalcitas Ni-Al sintetizadas por los métodos CP y RM rotuladas como: HDLs-CP, HDLs-RM, óxidos mixtos rotulados como: HTc-CP y HTc-RM, precursores catalíticos rotulados como: PC-CP y PC-RM. Se observaron picos finos y simétricos para los planos (003) y (006), picos anchos y asimétricos para los planos (009), (015), (110) y (113) característicos de arcillas minerales con estructura laminar tipo brucita (PDF 15-0087). No se evidenciaron fases cristalinas distintas a los HDLs, indicativo de la alta pureza y cristalinidad. Las intensidades en los picos de difracción son ligeramente mayores para los compuestos sintetizados por co-precipitación.

En las HTc se observaron las fases: espinela Al_2NiO_4 (PDF 78-1601) y NiO (PDF 78-0643). La formación de Al_2NiO_4 está asociada a la temperatura de calcinación del HDLs de partida [9]. La presencia del NiO, pudiera estar relacionada a la diferencia en la relación molar Ni/Al del HDLs original, independientemente del método de síntesis utilizado.

En los PC se observaron picos de difracción correspondientes a las fases: NiO, Al_2NiO_4 , CoAl_2O_4 (PDF 82-2252), CoMoO_4 (PDF 73-1331), MoO_3 (PDF 75-0912) y NiMoO_4 (PDF 45-0142).

La presencia de estas fases también fue corroborada mediante la segunda derivada (SD) de la función Kubelka-Munk de los espectros de reflectancia difusa. Bandas alrededor de 560 y 630 nm en los PC-2CP y PC-4RM se corresponden al ion Co^{2+} en coordinación tetraédrica (Td) de la espinela CoAl_2O_4 . La fase Al_2NiO_4 exhibió señales entre 420 y 460 nm correspondiente al ion Ni^{2+} en configuración octaédrica (Oh), y entre 630 y 670 nm pertenecientes al $\text{Ni}^{2+}(\text{Td})$. Estas fueron menos intensas en PC-2CP [10]. La fase NiO presenta dos bandas, la primera observada a 510 nm correspondiente a especies $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$, asignada a la transferencia de carga observada ligeramente en los PC. La segunda banda fue evidenciada en 410 nm en los PC-1CP, PC-3RM o 660 nm en PC-2CP y PC-4RM con $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ [10]. Bandas de menor intensidad entre 480 y 610 nm en los PC-3RM y PC-4RM, pueden representar a cúmulos de CoMoO_4 con $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ [11].

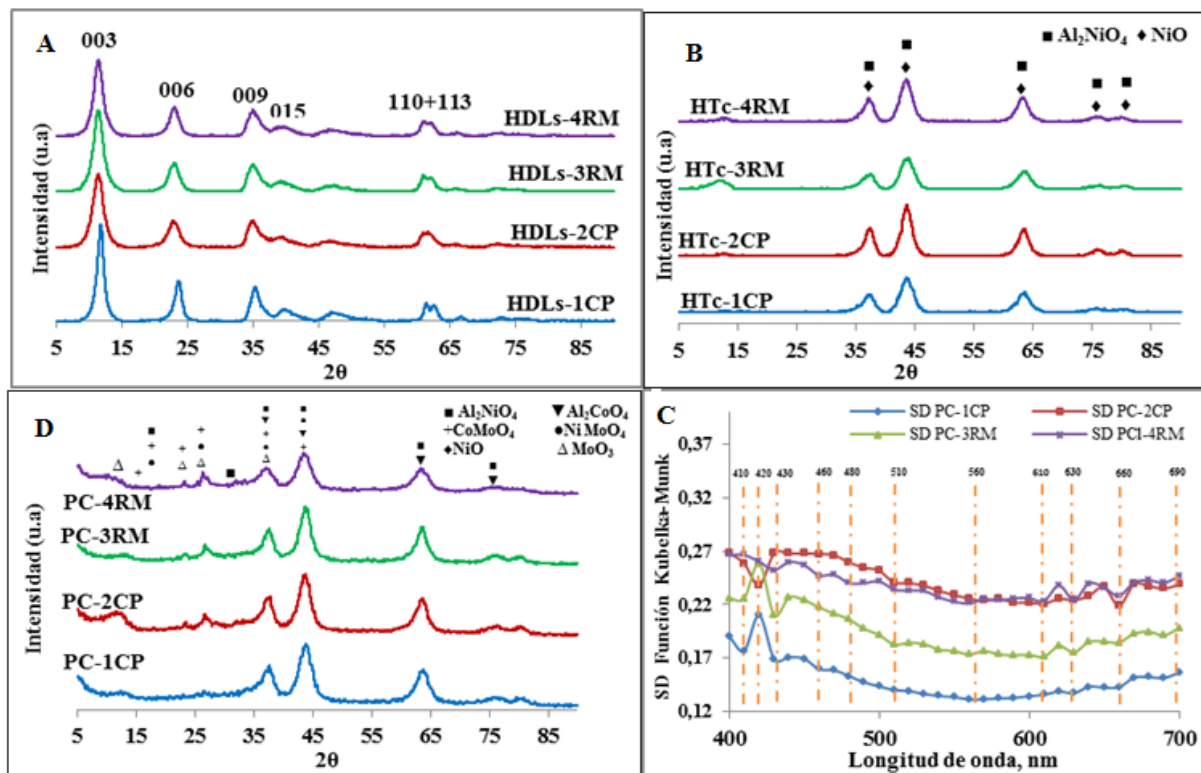


Figura 1. (A) DRX hidrotalcitas Ni-Al sintetizadas por los métodos de CP (HDLs-CP) y RM (HDLs-RM)), (B) DRX de los óxidos mixtos, (C) DRX de PC, (D) SD función Kubelka-Munk de PC.

Las bandas alrededor de 410 y 430, y 690 nm, fueron asignadas a la fase $NiMoO_4$ con Ni^{2+} Oh y Td respectivamente [10,11]. En los PC-1CP y PC-3RM, el pH=9 en los HDLs de partida, determina la aparición de especies de Ni^{2+} (Td), que exhiben bandas intensas entre 410 y 430 nm. La configuración para los iones Ni^{2+} (Oh), fue más intensa en los PC-2CP y PC-4RM. Estos resultados sugieren que el pH influye en la simetría de los iones Ni^{2+} y Co^{2+} . Las absorciones del Mo debidas a las coordinaciones Oh (entre 300 y 320 nm) y Td (entre 260 y 280 nm), no son mostradas por limitaciones en el rango de medición [11].

La Tabla 2 presenta los parámetros de red a y c obtenidos a partir de las reflexiones en los planos (110) y (003) respectivamente para los HDLs bajo estudio. Los parámetros de red son característicos de este tipo de compuestos con el anión carbonato situado paralelo a las láminas de brucita [4,8,12]. Para el parámetro a en los HDLs se observó que aumenta su valor para la misma relación Ni/Al por el método de síntesis RM, posiblemente por las fuertes interacciones entre los cationes con la radiación microonda [12-13]. El aumento en la relación molar Ni/Al en los sólidos sintetizados por el método de RM, sugiere

un incremento del valor del parámetro a correspondiente a las diferencias entre los radios iónicos de los cationes Ni^{2+} (0,72 Å) [10] y Al^{3+} (0,53 Å) [13]. Al analizar el comportamiento para los HDLs preparados por el método de síntesis CP se observó un efecto contrario, esto pudiera estar influenciado por el pH (pH=11) ya que el ion Al^{3+} que se encuentra libre en solución [14], pudiera contribuir a una disminución de su valor aunque la relación molar aumente. En las HTc obtenidas por el método de síntesis de CP, los valores de a y c son menores a los reportados para las fases puras NiO (4,177 Å) y Al_2NiO_4 (8,050 Å) excepto para HTc-1CP. Estos parámetros disminuyen para ambas fases cuando la relación Ni/Al=3 en los HDLs de partida. Para las HTc obtenidas por el método de síntesis RM, el comportamiento de los parámetros de red para la espinela, sugiere que esta fase disminuye con el aumento de la relación molar Ni/Al, mientras que para la fase NiO su comportamiento es contrario, influenciado posiblemente, por la naturaleza del método de síntesis. La relación molar Ni/Al=3 contribuye a obtener parámetros de red, para ambas fases, cercanas a sus homólogos puros para las HTc obtenidas por el método de síntesis RM.

En los HDLs, el parámetro c es sensible a la relación molar y pH para los sólidos obtenidos por el método de síntesis CP. A pH superiores a 10,5 el ión Al^{3+} se mantiene

en solución, lo que trae como consecuencia que disminuya la densidad de carga en las capas de brucita haciendo que el valor de c aumente [15].

Tabla 2.
Variación de los parámetros de red y tamaño de cristal en los HDLs y HTc.

Hidrotalcitas, HDLs				Óxidos Mixtos, HTc			
Muestra	a (Å)	c (Å)	ϵ (nm)	Muestra	$a(\text{Å})=c(\text{Å})$		ϵ (nm)
					Al_2NiO_4	NiO	
HDLs-1CP	3,020	22,59	2,50	HTc-1CP	8,104	4,159	4,70
HDLs-2CP	3,008	23,23	14,30	HTc-2CP	8,038	4,151	4,70
HDLs-3RM	3,037	23,39	3,84	HTc-3RM	8,049	4,181	3,90
HDLs-4RM	3,033	23,18	5,48	HTc-4RM	8,089	4,151	3,10

a : Distancia entre los cationes, c : Distancia entre las láminas de brucita, ϵ : Tamaño de cristal en el plano $d(003)$

En cuanto al tamaño del cristal, existe una correspondencia de los valores obtenidos y los reportados por otros investigadores [6]. Al comparar los valores de ϵ logrados por el método de síntesis RM con los valores obtenidos por el método de síntesis CP, se observa que se producen sólidos de menor tamaño de cristal por el método de síntesis RM porque su naturaleza produce un calentamiento rápido durante la síntesis de toda la suspensión, que favorece la nucleación simultánea de todos los cristales. En el método de síntesis CP, existe transferencia de calor por conducción y convección desde el exterior del recipiente hacia el interior del sólido que beneficia el crecimiento de los cristales frente a la nucleación [16]. También se observó por el método de síntesis CP que un pH=11 conduce a la formación de sólidos con tamaño de cristal mayor, debido a la incorporación de los iones Ni^{2+} en la red cristalina de los HDLs, al poseer

mayor radio iónico que el ión Al^{3+} [4,17]. Para el método de síntesis RM no se evidenció efectos importantes por cambios en el pH.

Los espectros FT-IR (Figura 2) muestran las bandas características de compuestos tipo HDLs. Sin embargo, algunas modificaciones en las bandas fueron observadas para el método de síntesis por RM. Las bandas vibracionales de agua inter-laminar entre 3600 y 3460 cm^{-1} aproximadamente fueron menos intensas para las HDLs sintetizadas por el método RM. El estiramiento por grupos OH unidos a grupos de agua por puentes de hidrógeno se evidenció en una banda ancha en el intervalo entre 3550 y 3450 cm^{-1} para la muestra HDLs-1CP. Las bandas que aparecen alrededor de 1640 cm^{-1} son características de la deformación del ángulo H-O-H de la molécula de agua (δ -HOH) y son menos notables en las muestras sintetizadas por el método de RM.

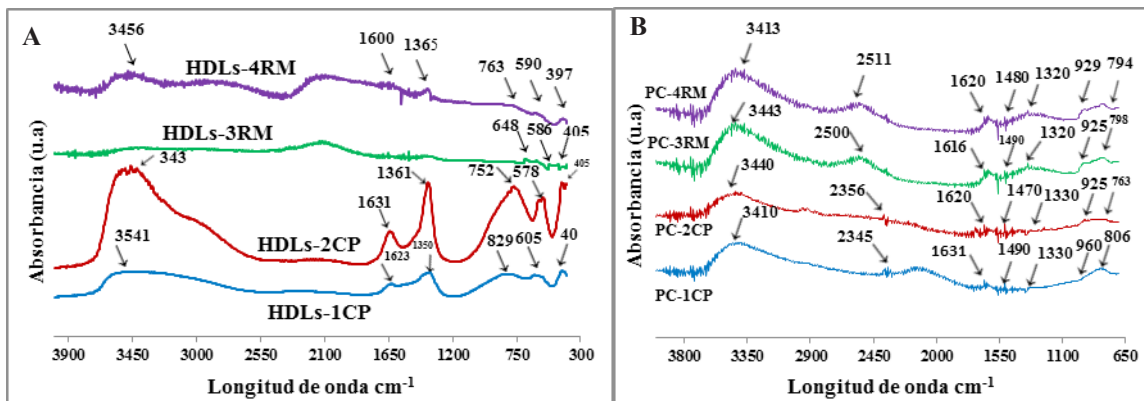


Figura 2. FT-IR de (A) hidrotalcitas Ni-Al sintetizadas por co-precipitación (HDLs-CP) y radiación en horno microondas (HDLs-RM), (B) precursores catalíticos (PC).

El anión carbonato que aparece en la estructura de la hidrotalcita presenta bandas de vibración cercanas a las del anión libre entre el intervalo de 1415 cm^{-1} y 680 cm^{-1} aproximadamente. Las bandas entre 600 cm^{-1} y 430 cm^{-1} son atribuidas a vibraciones de estiramiento de los enlaces Ni-O-Al y Ni-Al-O, éstas se observaron mejor definidas para las muestras sintetizadas por el método CP. Las bandas entre 1631 y 1600 cm^{-1} , producto del estiramiento y deformación de los enlaces correspondientes a los grupos OH; fueron observadas con mayor intensidad en las muestras sintetizadas por el método CP. El anión nitrato presenta una banda característica entre de 1365 y 1360 cm^{-1} [17]. En las muestras preparadas por el método de síntesis CP, se observaron mejores definiciones de estas bandas espectrales a frecuencias más bajas que las exhibidas por el método de síntesis RM. Se evidenció que el aumento en la relación molar Ni/Al favorece la definición de las bandas más intensas por el método de CP. Para los PC los espectros muestran una banda ancha en 3000 cm^{-1} , la cual pudiera representar el H_2O inter-laminar que tiende a rodear los aniones existentes aún en el sólido, así como la vibración de estiramiento del enlace metal (M)-oxígeno(O) [7,18]. Las bandas evidenciadas por debajo de los 1000 cm^{-1} corresponden a especies O-M, O-M-O, M-O-M [17]. La banda alrededor de los 1600 cm^{-1} puede asignarse a las vibraciones de estiramiento y doblamiento de los enlaces del grupo OH o agua ocluida dentro del sólido. Estas se observan mejor definidas para los precursores PC-3RM y PC-4RM, que sugieren un posible carácter básico. Las bandas alrededor de 2300, 1650, 1440 y 1280 cm^{-1} pueden ser atribuidas al carbonato del CO_2 adsorbido de aire o bicarbonatos que se forman en medio básico [17]. En los PC-1CP y PC-2CP, la definición

de estas bandas se observan menos intensas, pudiendo sugerir un carácter menos básico. Se observan mejores definiciones de las bandas por debajo de 920 cm^{-1} para los PC-3RM y PC-4RM, que pudieran estar asociadas a bandas por estiramiento de los enlaces del MoO_3 alrededor de 960, 800 y 650 cm^{-1} [17].

Por otra parte, la Tabla 3 resume los parámetros texturales: área superficial (S_{BET}), volumen de poro (VP) y diámetro promedio de poro (D_{BJH}) para los precursores PC-1CP y PC-3RM con las mejores actividades encontradas en las reacciones de HDT detalladas más adelante. En comparación con HDLs-1CP, el área específica (S_{BET}) fue ligeramente superior en HDLs-3RM con 44 m^2g^{-1} , posiblemente asociada a la naturaleza de la síntesis que involucra un calentamiento rápido de toda la suspensión, que favorece la nucleación simultánea de los cristales [6,16].

Se observó en los óxidos mixtos preparados por ambos métodos, un incremento en el área específica de partida, asociada al colapso de la estructura tipo hidrotalcita por la pérdida de agua, transformaciones térmicas, descomposición de los iones carbonato y nitratos durante la calcinación que genera la porosidad característica estos óxidos [18].

El soporte HTc-3RM obtenido a partir del HDLs sintetizado por el método de RM, exhibe un incremento en el área específica en comparación con el soporte obtenido por CP, debido a la naturaleza del material de partida. También puede asociarse al menor tamaño de cristal obtenido por el método de RM (Tabla 1). Los resultados de S_{BET} y VP en el PC-1CP son inferiores a los obtenidos para el PC-3RM (Tabla 3), atribuido a un mayor taponamiento de poros tras la impregnación.

Tabla 3
Propiedades texturales de las hidrotalcitas Ni-Al, óxidos mixtos y precursores catalíticos.

Parámetros	Hidrotalcitas, HDLs		Soporte óxidos mixtos, HTc		Precursores catalíticos, PC	
	HDLs-1CP	HDLs-3 RM	HTc-1CP	HTc-3RM	PC-1CP	PC-3RM
SBET (m^2/g)	34	44	74	91	42	60
VP (cm^3/g)	0,188	0,206	0,347	0,312	0,224	0,219
DBJH (nm)	18,5	16,8	14,3	8,9	19,2	9,8

S_{BET} : Área específica, VP: Volumen de poro; D_{BJH} : Diámetro promedio del poro método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). S_{BET}^* : 144 m^2g^{-1} ; VP^* : 0,435 m^3/g ; D_{BJH}^* : 7,16 nm. *: PC referencial (C-REF) $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

En ambos PC se observó una disminución del S_{BET} cuando se compara con el soporte de partida, esto es debido posiblemente a la forma como esté la fase Mo dispersa en la superficie del catalizador. La porosidad

para la mayoría de los sólidos analizados se encuentra en el rango de mesoporos (Tabla 3). Se obtuvo para los HDLs sintetizados por los métodos de CP y RM valores de D_{BJH} de 18,5 y 16,8 nm respectivamente. Para las HTc y

PC, los D_{BJH} presentaron valores de: 14,3; 8,9; 19,2 y 9,8 nm respectivamente. La porosidad y distribución de los poros en las partículas están influenciadas por su tamaño y empaquetamiento [19], cuanto menos homogéneo sea el empaquetamiento puede ser el causante de la elevada y heterogénea distribución de tamaños de poro.

La Figura 3 muestra el comportamiento catalítico en la reacción de HDS de tiofeno (A). Se observó que la actividad catalítica se mantiene estable durante 200 min independientemente del método de síntesis de los soportes; presentando conversiones en estado estacionario para los PC-1CP (47 %), PC-2CP (47 %), PC-3RM (50 %) y PC-4RM (42 %) respectivamente, mientras

que en el PC referencial (C-REF) alcanzó una conversión del 42 %. Los valores de selectividad expresada como la relación molar $n\text{-C}_4$ /productos, fueron: PC-1CP (41 %), PC-2CP (40 %), PC-3RM (39 %), PC-4RM (29 %) y C-REF (33 %) respectivamente. No se observaron diferencias en la conversión y selectividad para los PC-1CP y PC-2CP. Sin embargo, para los PC-3RM y PC-4RM se evidencian ligeros cambios en la conversión y selectividad siendo mayor para el PC-3RM. Los mejores resultados se obtienen para PC-1CP y PC-3RM, posiblemente debido al balance adecuado entre el área específica y configuración de especies $\text{Ni}^{2+}(\text{Th})$ y $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ pertenecientes a las fases NiMoO_4 y CoMoO_4 favoreciendo la reacción HDS.

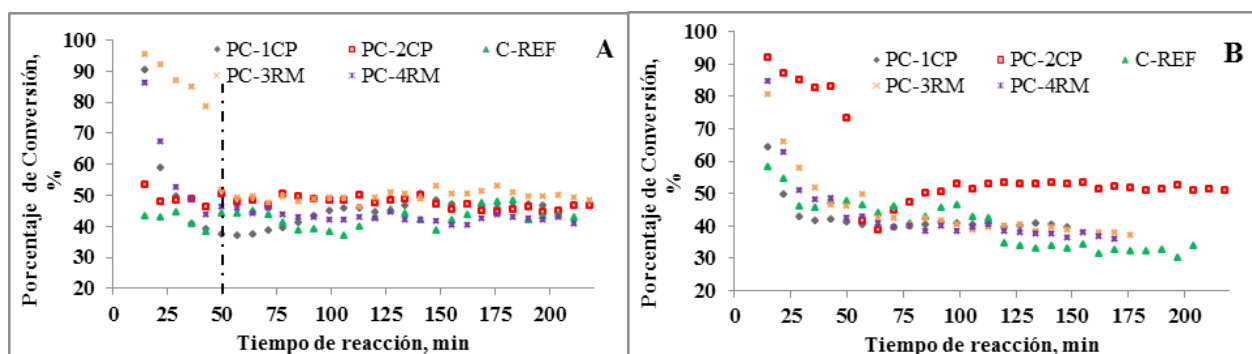


Figura 3. Comportamiento catalítico (A) reacción HDS de tiofeno, (B) reacción HID de ciclohexeno, determinada para los precursores catalíticos CoMo/HDLs Ni-Al calcinadas sintetizadas por los métodos de CP y RM.

Los PC resultaron ser ligeramente más activos para la HDS que el C-REF con un 42 % de conversión, excepto para el PC-4RM con igual valor que el C-REF. Se observó que los PC presentaron una baja actividad catalítica desde los primeros tiempos de la reacción (50 min) no observado en el PC-3RM. Este descenso en la actividad se debe a la desactivación temprana, posiblemente por la sinterización de la fase metálica junto con la formación de coque y conformación de fases difícilmente reducibles.

Los resultados de actividad ligeramente superiores en las reacciones de HDS (PC-1CP y PC-3RM) estarían influenciados por el $\text{pH}=9$ en los HDLs sintetizados y su efecto en configuración de los metales involucrados, independientemente de la relación molar Ni/Al. Sin embargo, el PC-3RM soportado sobre la HTc obtenida por el método RM muestra una actividad ligeramente mayor al PC-1CP, posiblemente asociado al aumento del carácter básico del precursor evidenciado de manera cualitativa en los FT-IR. Este hecho podría generar una mejor dispersión de la fase metálica y por ende mayor actividad catalítica para la reacción de HDS de tiofeno. Además, el PC-3RM

posee mayor S_{BET} que favorece la generación de más sitios activos. Al inicio de la HDS en el PC-3RM se observaron valores de actividad superiores, aun cuando esta muestra exhibe valores de VP y D_{BJH} inferiores a los obtenidos para el PC-1CP. Los VP y D_{BJH} del PC-1CP parecen influir negativamente al inicio de la HDS, generando menores actividades por sinterización de la fase metálica y bloqueo de sitios activos.

Las conversiones en la reacción de HID de ciclohexeno (B) para los: PC-1CP, PC-2CP, PC-3RM y PC-4RM fueron: 40 %, 52 %, 39 % y 38 % respectivamente, superiores al C-REF (33 %). No se evidenciaron cambios importantes en la conversión al comparar el desempeño de los PC-3RM y PC-4RM, en función de método de síntesis. La mayor conversión observada para la muestra PC-2CP, está asociada a la presencia de la fase MoO_3 , que de acuerdo a los resultados de DRX se encuentra en mayor proporción en este sólido que los mostrados en PC-1CP. Otro aspecto, pudiera ser el carácter ligeramente básico en PC-1CP y PC-2CP registrado en los resultados de FT-IR, que contribuye a conversiones mayores que las observadas

en PC-3RM y PC-4RM. La tendencia en los valores de la selectividad es similar a la observada para la conversión de ciclohexano: PC-1CP (34 %), PC-2CP (20 %), PC-3RM (19 %), PC-4RM (16 %) y C-REF (11%) respectivamente. La relación HDS/HID expresada como la reactividad de HDS del tiofeno a la HID del ciclohexeno fue: 1,18; 0,90; 1,28 y 1,11 para los PC-1CP, PC-2CP, PC-3RM y PC-4RM respectivamente. Mey *et al* [20] explican que la selectividad hacia HDS puede ser mayor en catalizadores de CoMo soportados en óxidos mixtos básicos proveniente de hidrotalcitas calcinadas, como consecuencia de una modificación de las propiedades electrónicas de las fases activas, limitan la formación de coque que conlleva a la desactivación del catalizador. Los resultados muestran para los PC excepto el PC-2CP, la factibilidad en la hidrogenólisis C-S (eliminación de azufre) del tiofeno que la HID del ciclohexeno. Las diferencias encontradas podrían atribuirse a una competición de sitios activos por variación en la naturaleza básica del soporte aportada por los métodos de síntesis. El pH y el método de síntesis en los HDLs de partida, promueven en los PC interacciones metal-soporte controlados por la configuración $Ni^{2+}(Td)$ y $Co^{2+}(Oh)$ que favorecen las reacciones de HDS y HID.

Conclusiones

La aplicación de los métodos de síntesis CP y RM permitió obtener HDLs Ni-Al y óxidos con parámetros de red a , c y tamaños de cristales característicos. Todos los PC estudiados fueron activos en la reacción de HDS de tiofeno e HID de ciclohexeno. El método de síntesis por RM promueve la obtención de soportes que inducen características básicas en los PC. La actividad catalítica estuvo influenciada por el grado de interacción metal-soporte gobernado por la configuración de los metales $Ni^{2+}(Td)$ y $Co^{2+}(Oh)$ que conforma fases activas.

Agradecimientos

Este estudio fue apoyado por una subvención del Proyecto Estratégico Valorización de Corrientes LCO, aprobado por el Ministerio del Poder Popular para Ciencia Tecnología e Innovación (MPPCTI) bajo el proyecto "Valorización de corrientes de LCO (201100379)". Adicionalmente, los autores agradecen a la Unidad de Biología Celular y Biotecnología del Departamento de Biología-FACYT de la Universidad de Carabobo, Laboratorio de XDR del IVIC y la Dra. Gema González, Laboratorio de Área Superficial del Departamento de Química del IVIC especialmente al Dr. Joaquín Brito y la Técnica Yraida Díaz.

Referencias Bibliográficas

- [1] Babich I.V., Moulijn J.A: "Science and technology of novel processes for deep desulfurization". Fuel. Vol. 82, (2013) 607-631.
- [2] Startsev A. "The Mechanism of HDS Catalysis". Catal. Rev-Sci. Eng. Vol. 37, No.3 (1995) 353-423.
- [3] Liao L., Zhao N., Xia Z: "Hydrothermal synthesis of Mg-Al layered double hydroxides (LDHs) from natural brucite and $Al(OH)_3$ ". Materials Research Bulletin. Vol. 47, (2012) 3897-3901.
- [4] Mujica V-C., Linares C: "Óxidos mixtos provenientes de HDLs Co-Al sintetizados por co-precipitación y radiación de microondas, como precursores catalíticos en reacciones de hidrotatamiento". Catálisis. Vol. 5, (2016) 58-66.
- [5] Armor J., Braymer T., Farris T., Li Y., Petrocelli F., Weist E: "Calcined hydrotalcites for the catalytic decomposition of N_2O in simulated process streams". Appl. Catal B: Environ. Vol. 7, (1996) 397-406.
- [6] Benito P., Guínea I., Herrero M., Labajos M., Rives V., Amorg Z: "Incidence of microwave hydrothermal treatments on the crystallinity properties of hydrotalcite-like compounds". Allg. Chem. Vol. 11, No. 12 (2007) 1815-1819.
- [7] Negrón G., Soto L., Guerra A., Lomas L., Méndez J: "Preparación de hidrotalcitas mediante radiación de microondas". Rev. Soc. Quím. Méx. Vol. 44, No. 4 (2000) 251-256.
- [8] Bookin A., Drits A: "Polytype diversity of the hydrotalcite-like minerals I. Possible polytypes and their diffraction feature". Clays Clay Miner. Vol. 41, (1993) 551-557.
- [9] Reichle W.T., Kang S.Y., Everhardt D.S: "The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral". J.Catal. Vol.101, (1986) 352-359.
- [10] Marques A., FV Motta., E.R Leite., P.S Pizani., J.A Varela., E Longo., D.M.A de Melo: "Evolution of photoluminescence as a function of the structural order or disorder in $CaMoO_4$ nanopowders". J. Appl. Phys. Vol. 104, N° 4, (2008) 043505-1- 043505-6.
- [11] Zannoni E., Cavalli E., Toncelli A., Tonelli M., Bettinelli M: "Optical spectroscopy of $Ca_3Sc_2Ge_3O_{12}: Ni^{2+}$ ". J. Phys. Chem of Solids. Vol 60, N° 4, (1999) 449-455.
- [12] Benito P., Labajos F., Rives V: "Incidencia de la radiación microondas en la cristalinidad de materiales laminares". Bol. Soc. Esp. Ceram y Vidrio. Vol. 43, No. 1 (2004) 56-58.

- [13] Benito P, Guínea I, Herrero M, Labajos M, Rives V: Z. Amorg. Allg. Chem. Vol. 11, No.12 (2007) 1815-1819.
- [14] Benito P, Labajos M, Rives V: "Microwaves and layered double hydroxides: A smooth understanding". Pure. Appl.Chem. Vol. 81, (2009) 1459-1471.
- [15] Tamura H., Chiba J., Ito M., Takeda T, Kikkawa S., Mawatari Y: "Formation of hydrotalcite in aqueous solutions and intercalation of ATP by anion exchange". J. Coll. Int. Sci.; Vol. 300, (2006) 648-654.
- [16] Prado-Gonjal J., Morán E: "Síntesis asistida por microondas de sólidos inorgánicos". An. Quím. Vol. 107, No. 2, (2011) 129-136.
- [17] Seftel E.M., Popovici E., Beyers E., Mertens M., Zhu H.Y., Vansant E.F., Cool P: "New MgAl-LDH/TiO₂ nanocomposites with photocatalytic application". J. Nanosci. Nanotechnol Micro. Mesopor. Mater. Vol. 10, (2010) 8227-8233.
- [18] Costantino U, Curini M., Montanari F, Nocchetti M., Rosati O: "Hydrotalcite-like compounds as heterogeneous catalysts in liquid phase organic synthesis. II. Preparation of 4H-chromenes promoted by hydrotalcite doped with hydrous Tin(IV) oxide". J. Mol. Catal A: Chem. Vol. 195, (2003) 245-252.
- [19] Cheng H., Lu X., Zhang Y., Ding W: "Hydrogen production by reforming of simulated hot coke oven gas over nickel catalysts promoted with Lanthanum and Cerium in a membrane reactor". Energy Fuels. Vol. 23, (2009) 3119-3125.
- [20] Mey D., Brunet S., Canaf C., Maugé F, Bouchy C., Diehl F: "HDS of a model FCC gasoline over a sulfide CoMo/Al₂O₃ catalyst: effect of the addition of potassium". J. Catal. Vol. 227, (2004) 436-447.

Recibido el 1 de Octubre de 2016

En forma revisada el 19 de Octubre de 2017