



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
ÁREA DE ESTUDIOS DE POSTGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA
DOCTORADO EN INGENIERÍA
ÁREA AMBIENTE
VALENCIA-VENEZUELA



EVALUACIÓN DE ÓXIDOS MIXTOS PROVENIENTES DE HIDROTALCITAS BINARIAS: Co-Al, Ni-Al, Ni-Fe COMO SOPORTE DE CATALIZADORES PARA HIDROTRATAMIENTO

Autora:

Ing. Viky Coromoto, Mujica Figueredo, MSc

Tutor Académico:

Dr. Carlos Felipe, Linares Aponte

Naguanagua, Mayo 2018



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
ÁREA DE ESTUDIOS DE POSTGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA
DOCTORADO EN INGENIERÍA
ÁREA AMBIENTE
VALENCIA-VENEZUELA



EVALUACIÓN DE ÓXIDOS MIXTOS PROVENIENTES DE HIDROTALCITAS BINARIAS: Co-Al, Ni-Al, Ni-Fe COMO SOPORTE DE CATALIZADORES PARA HIDROTRATAMIENTO

*Tesis Doctoral presentada
en el Área de Estudios de
Postgrado de la Universidad
de Carabobo para optar al
título de Doctora en
Ingeniería.*

*Esta investigación se realizó en el marco de la Línea de Investigación de la Unidad de
Síntesis de Materiales y Metales de Transición (SIMMET) de la Universidad de
Carabobo*

Autora:
Ing. Viky Coromoto, Mujica Figueredo, MsC

Tutor Académico:
Dr. Carlos Felipe, Linares Aponte

Naguanagua, Mayo 2018



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD DE INGENIERIA
DIRECCION DE POSTGRADO
SECCION DE GRADO



ACTA DE DISCUSION DE TESIS DOCTORAL

En atención a lo dispuesto en los Artículos 147, 148, y 149 del reglamento de Estudios de Postgrado de la Universidad de Carabobo, quienes suscribimos como jurado designado por el consejo de Postgrado de la Facultad de Ingeniería, de acuerdo a lo previsto en el Artículo 146 del citado Reglamento, para estudios la Tesis Doctoral titulada:

"EVALUACION DE OXIDOS MIXTOS PROVENIENTES DE HIDROTALCITAS BINARIAS: CoAl, NiAl, NiFe, COMO SOPORTE DE CATALIZADORES PARA HIDROTRATAMIENTO"

Presentado para optar al grado de **DOCTORA EN INGENIERIA** por el (la) aspirante:

VIKY MUJICA
V-12.033.474

Habiendo leído y escuchado la exposición, decimos que la Tesis cumple con la rigurosidad academica y científica, por lo que se da por **APROBADA.**

En valencia, a los cuatro (4) días del mes de Mayo del Año dos mil dieciocho.

Prof. Victor Guanipa, Dr.
C.I: 12313210

Prof. Freddy Ocanto, Dr.
C.I: 5580398

Prof. Carlos Felipe Linares, Dr.
C.I: 943475

Prof. Carolina Pfaff, Dra.
C.I: 9438966

Prof. Yajaira Guillen, Dra.
C.I: 12.951.015

UNIVERSIDAD DE CARABOBO / DIRECCION DE POSTGRADO

FACULTAD DE INGENIERIA NAGUANAGUA SECTOR BARBULA - Teléfonos Directos: (0241) 8672829 / 8674268 - 8678885 EXT 102. FAX - (0241) 8671655 <http://postgrado.ing.uc.edu.ve>



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD DE INGENIERÍA
DIRECCIÓN DE POSTGRADO

ACTA

El jurado conformado por el Dr. Carlos F. Linares, C.I: 9.435.975, Presidente, Dra. Carolina Pfaff, C.I: 9.438.966, Dra. Yajaira Guillen, C.I: 12.951.015, Dr. Víctor Guanipa, C.I: 12.313.220 y Dr. Freddy Ocanto C.I: 5.580.398, todos miembros principales del jurado designados para evaluar el trabajo de Tesis Doctoral titulado: **EVALUACIÓN DE OXIDOS MIXTOS PROVENIENTES DE HIDROTALCITAS: CoAl, NiAl, NiFe, COMO SOPORTE DE CATALIZADORES PARA HIDROTRATAMIENTO**, presentado por el MSc. Ing. Viky Mujica, C.I: 12.033.474, para optar al grado de Doctora en Ingeniería, reunidos en el Salón del Consejo de Facultad de la Facultad de Ciencias y Tecnología, a las 10:00 de la mañana, una vez oída la defensa oral y realizadas las preguntas de rigor, este jurado propone con base a:

1. La excelente presentación oral, así como, a la redacción y presentación del manuscrito.
2. El dominio del tema mostrado por el doctorante, basado en sus respuestas relacionadas con la formulación de hidrotalcitas binarias como soporte catalítico, y su uso en reacciones de hidrotratamiento.
3. El aporte novedoso e innovado del uso de microondas en la síntesis de hidrotalcitas binarias que resultaron en ahorro de tiempo y energía.
4. El impacto científico-tecnológico de este Trabajo que se evidencia por el número de comunicaciones a congresos nacionales e internacionales y publicaciones en revistas indizadas nacionales e internacionales.

Los miembros del jurado consideramos **APROBADA** la defensa del mencionado trabajo así como recomendamos el otorgamiento de la **MENCIÓN HONORÍFICA**.

En Bárbula, Naguanagua a los cuatro días del mes de Mayo de 2018.

Jurado Examinador

Dra. Yajaira Guillen
C.I: 12.951.015

Dr. Carlos F. Linares
Presidente C.I: 9.435.975

Dra. Carolina Pfaff
C.I: 9.438.966

Dr. Víctor Guanipa
C.I: 12.313.220

Dr. Freddy Ocanto
C.I: 5.580.398

UNIVERSIDAD DE CARABOBO / DIRECCION DE POSTGRADO

ACULTAD DE INGENIERÍA NAGUANAGUA SECTOR BARBULA - Teléfonos Directos: (0241) 8672829 / 8674268 - 8678885 EXT 102. FAX - (0241) 8671655 <http://postgrado.ing.uc.edu.ve>

DEDICATORIA

David Alejandro

A mí amado hijo, por tu compañía en horas eternas para ti... por tu paciencia. A tu corta edad me has regalado tus horas de sueño y juegos, al esperarme cada día con una sonrisa y fuerte abrazo, después de cada síntesis...
después de cada impregnación...
después de cada reacción...
luego de cada caracterización. David recuerda esto siempre:

Si tu decaimiento y desamino llega a ser grande...únicamente piensa que Dios le da las más difíciles batallas a sus Mejores Guerreros...

Así ambos hemos sido. Un beso.

Pedro Manuel

Papá, como siempre me lo dijiste...para cuando seas Doctora. Aunque sólo pudiste ver algunas pinceladas sobre el lienzo.....fijate que ahora está todo terminado. Siempre atesorare tus palabras tan sabias como estas:
Nunca consideres el estudio como una obligación, sino como una oportunidad para penetrar en el bello y maravilloso mundo del saber

Albert Einstein

AGRADECIMIENTOS, Institucionales

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-201100379) bajo el proyecto "Valorización de corrientes de LCO",

Laboratorio de Catálisis y Metales de Transición adscrito a la Unidad de Síntesis de Materiales y Metales de Transición (SIMMET) Departamento de Química- FACYT, donde pude realizar las síntesis, preparación de precursores catalíticos y reacciones de hidrotratamiento.

Unidad de Biología Celular y Biotecnología del Departamento de Biología-FACYT de la Universidad de Carabobo, donde se realizaron las síntesis de los HDLs por radiación en horno microondas. A la Dra. Lellys Mariela Contreras y a su equipo técnico Yudexy y Vincenzo

Laboratorio de Instrumentación. Departamento de Química FACYT, donde se realizaron los análisis de FT-IR. Al Dr. Freddy Ocanto por su acompañamiento en esta etapa de la investigación.

Laboratorio de Química General del Departamento de Química FACYT, por proveer el agua des-ionizada para llevar a cabo las síntesis de los HDLs. Especialmente a su técnica Diolety González por su apoyo y profesionalismo.

Laboratorio de Química Orgánica del Departamento de Química FACYT, por proveer el ácido nítrico para realizar las síntesis de los HDLs. Especialmente a su técnica Lesbia Martínez por su amistad, apoyo y profesionalismo.

CIMBUC, Centro de Investigaciones Médicas y Biotecnológicas de la Universidad de Carabobo. Facultad de Ciencias de la Salud, donde se realizaron los análisis de DR-UV. Al Dr. Aaron Muñoz, Prof. Freddy Nerea y al personal técnico especialmente al Sr. José y Naroy

Laboratorio de Área Superficial del Departamento de Química del IVIC, donde se realizaron los análisis BET. Al Dr. Joaquín Brito e Yraida Díaz

Laboratorio de DRX del Centro de Oceanología y Estudios Antárticos (COEA) del IVIC, donde se realizaron los análisis de DRX. A los técnicos José Azocar y Yaneth Vázquez

Centro de Materiales y Nanotecnología, IVIC, a la Dra. Gema González por guiar mis primeros pasos en el mundo de la cristalografía.

AGRADECIMIENTOS, Personales

A Dios Todopoderoso y Virgencita de Coromoto, por guiar mis pasos y darme fortaleza ante las dificultades. La travesía ha sido larga y agotadora a veces con la duda sobre si el día de mañana sería mejor...ya eso hoy importa poco. Hemos llegado.

A mi madre Aura Francisca...su apoyo y palabras oportunas hicieron la diferencia. Te Quiero.

A ti David Alejandro.....ya sabes lo mucho que Te Amo. Un abrazo y beso grande... como siempre me lo pides.

Papá...si hubieses estado aquí conmigo. Extraño mucho tus bendiciones.

Tony...mi compañero durante este camino. Me has ayudado mucho, tu compañía y dedicación hicieron que aprendieras del mundo de la Ingeniería Química. Tu amor ha sido un bálsamo lleno de alegrías e ilusiones. Llegaste a mi vida para llenarla de gratos momentos, hemos conocido juntos lugares hermosos una casa grande donde el techo ha sido el azul o estrellado cielo con paredes de cristal. Que nos ha permitido ver lo maravillosa que es la vida, bajo una brillante luna llena. En esos lugares corre siempre una suave y delicada brisa, su aroma es de comprensión, admiración y felicidad. Dios nos permita continuar juntos y ser una familia hermosa. Es mi más grande anhelo. Te Amo.

A mis hermanas: Glenda, Ayari y Aura por mantener vivo el espíritu familiar.

A mis sobrinos: Migledys Arthais, Eilenys Cristimar, Diego Jesús, Auglevys Marieric y Aura Nataly...para ustedes sólo la experiencia del conocimiento los hace sabios, grandes y mejores seres humanos. Nunca dejen de soñar, luchar y estudiar para alcanzar sus metas y anhelos. Dios los bendiga y cuide siempre.

A mi querido Tutor Dr. Carlos Felipe Linares...amigo gracias por la confianza y dejarme aprender a tu lado. Aunque un tiempo estuviste al otro lado del Continente, yo nunca te sentí lejos. Tus palabras siempre oportunas y con una gota de sabiduría, como siempre te lo dije tus kilómetros de lectura y saber tienden al infinito. Un abrazo...siempre cuenta conmigo.

Al Ing. Pablo Bretto de ti amigo aprendí mucho. Gracias por todas tus enseñanzas y darme el apoyo y fortalecer mi confianza ante tantas cosas nuevas. Tengo tantos recuerdos gratos de ti. Te deseo el mayor de los éxitos eres un excelente profesional y buen muchacho.

A la Dra. Carolina Corao sus atenciones y amabilidad me ayudaron a seguir el camino. Gracias por incluirme en la rotación de sus tesis durante la etapa de reacciones en el reactor por cargas PARR.

Al Decano de la Facultad de la Ingeniería José Luis Nazar....gracias profesor por creer y obsequiarme una oportunidad.

Al Dr. Miguel Ángel Luís...fue siempre grato conversar con usted. Le agradezco el apoyo durante la etapa de reacción...sin los discos de ruptura que me obsequio para el reactor PARR no hubiese podido continuar. Un abrazo.

A la Ing. Beatriz González por las horas dedicadas a mi entrenamiento en el reactor por carga...por tu compañía en las largas horas de reacción. Por tu amabilidad, disposición y sincera amistad. Éxitos en esta nueva etapa que emprendes.

Al personal de seguridad destacado en el Departamento de Química de Facyt durante el período 2013-2016...gracias por brindarme seguridad y compañía durante mi fase experimental. Sus bitácoras y rondas diarias muy bien llevadas eran símbolo de su responsabilidad y amor por el trabajo. Agradezco infinitamente el tiempo que dedicaban a esperarme junto a sus fieles guardianes cada mañana en las madrugadas...al despedirme cuando llegaba el ocaso o muy entrada la noche. Donde estén ahora brindado su servicio...de seguro alguien más se sentirá acompañado y cuidado.

A la Sra. Marlene...siempre me recibía cada mañana con una sonrisa y estaba al pendiente de ordenar y mantener limpios mis lugares de trabajo. Las pláticas con usted bella señora siempre fueron disfrutadas.

A mis compañeros de doctorado El Edwin aprendí mucho de ti, gracias por enseñarme con mucha paciencia, sigue adelante escribe lo que te falta y llega...tú también lo mereces. Belkys y Marícarman con ustedes gratos momentos llenos de risa...era buena la terapia oxigena la vida. Un abrazo.

A las profesoras Marlene y Milagros de la Unidad Educativa Monseñor Luís Eduardo Henríquez...la plática cada tarde con ustedes alegró mi vida con risas y ocurrencias. Comprendí a su lado otras realidades dando un vistazo al horizonte.

De seguro muchas otras personas valiosas...se cruzaron por mi camino a lo largo de estos años, de las cuales recibí una sonrisa, una palabra oportuna, un gesto de bondad y gratitud. Que hoy cometo el error de no recordar.

A lo largo de estos años de investigación, han sido muchas horas dedicadas a aprender y a corregir. Sin saberlo, lo que ha guiado mi espíritu y me ha dado fortaleza, quiero en estas cortas líneas compartirlo con ustedes:

La motivación es la que te ayuda a empezar. El hábito es lo que te ayuda a continuar y te mantiene firme.
Jim Rohn

PRODUCTIVIDAD ACADÉMICA

Publicaciones en Revistas Arbitradas

1. V. Mujica, C. Linares, I. Velásquez. (2015). *El efecto de los tratamientos: radiación microondas y co-precipitación sobre las propiedades cristalinas en hidrotalcitas de Co-Al y Ni-Al*. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. 35(2), 344-356.
2. Mujica V-C., Linares C (2016). *Óxidos mixtos provenientes de HDLs Co-Al sintetizados por co-precipitación y radiación de microondas, como precursores catalíticos en reacciones de hidrotratamiento*. Catálisis. 5, 58-66.
3. Viky-C. Mujica-F, Carlos F. Linares, Ingrid Velásquez. (2017). *Estudio estadístico de la incidencia de ciertas variables de síntesis sobre la cristalinidad y otras propiedades de hidrotalcitas Ni, Fe*. Ingeniare. Revista Chilena de Ingeniería. 25(1), 85-94.
4. Viky-C Mujica y Carlos F, Linares A. *Efecto del método de síntesis de hidrotalcitas Ni-Al como soporte de catalizadores como en reacciones de hidrotratamiento*. (2018). Revista Técnica de Ingeniería de la Universidad del Zulia. (41) No. 1, 41-49.

Ponencias en Congresos.

1. Título de la Ponencia: **ÓXIDOS MIXTOS PROVENIENTES DE HDLs Co-Al SINTETIZADOS POR CO-PRECIPITACIÓN Y RADIACIÓN DE MICROONDAS, COMO PRECURSORES CATALITICOS EN REACCIONES DE HIDROTRATAMIENTO**". Autores: Viky-C Mujica F, Carlos F, Linares. Datos de Presentación: **XX Congreso Venezolano de Catálisis, realizado en Caracas, del 2 al 6 de noviembre de 2015, organizado por la Sociedad Venezolana de Catálisis (SVC).**
2. Título de la Ponencia: **HIDROTALCITAS CoAl SINTETIZADAS POR RADIACIÓN MICROONDAS COMO SOPORTE DE CATALIZADORES CoMo PARA EL HIDROTRATAMIENTO DE LCO**. Autores: Viky Mujica, Carlos Linares. Datos de Presentación: **XXI Congreso Venezolano de Catálisis, celebrado del 13 al 15 de Noviembre de 2017, en las instalaciones de la Facultad de Ciencias de la Universidad de los Andes, sector La Hechicera. Mérida-Venezuela.**

RESUMEN
EVALUACIÓN DE ÓXIDOS MIXTOS PROVENIENTES DE HIDROTALCITAS BINARIAS: Co-Al, Ni-Al, Ni-Fe COMO SOPORTE DE CATALIZADORES PARA HIDROTRATAMIENTO

Autora: Ing. Viky C, Mujica F, MSc

Tutor: Dr. Carlos Felipe Linares

Se sintetizaron hidróxidos dobles laminares (HDLs) CoAl, NiAl y NiFe utilizando los métodos de co-precipitación (CP) y radiación por microondas (M). Estos HDLs se calcinaron e impregnaron con Mo como fase activa y los metales: Co, Ni y Nb como promotores, para formar los precursores catalíticos (PC) activos a las reacciones de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno, hidrogenación (HID) de ciclohexeno e hidrotratamiento (HDT) de una carga de aceite de ciclo ligero (Light Cycle Oil, LCO) al 50 %v/v en decalina. También fue investigado el efecto del Na-EDTA, como agente acomplejante, para los sólidos impregnados con Co que mostraron resultados satisfactorios en las reacciones previas de HDS y HID. Los sólidos fueron caracterizados por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de reflectancia difusa (DR-UV) y medidas texturales: de superficie (BET), volumen de poro (Vp) y diámetro de poros (D_{BJH}). En los HDLs se estimaron los parámetros de red: distancia promedio entre cationes (a), distancia entre las láminas de brucita (c), porcentaje de cristalinidad relativa (% CR) y tamaño del cristal (ϵ), estableciendo la incidencia de las variables de síntesis: relación metálica o molar, pH, temperatura de precipitación y tiempo de cristalización o radiación. Aplicando un diseño experimental factorial fraccionado 2^{4-1} y comparando las propiedades de los HDLs, mediante el Factor de Fisher para cada una de las variables antes citadas. El Factor de Fisher reveló en las síntesis por el método CP para los HDLs CoAl y NiAl, que las variables estudiadas afectan significativamente: a , c , ϵ y % CR. Con la síntesis por el método M se obtuvo más versatilidad y no se afectaron significativamente las características evaluadas. Los DRX sugieren la presencia en los PC de diferentes fases, verificadas a partir de los espectros DR-UV mediante la parametrización de la SD de la función Kubelka-Munch, donde se identificaron las bandas asignadas a configuraciones octaédricas (Oh) y tetraédricas (Td) de los metales presentes. Todos los PC diseñados fueron activos en las reacciones de HDS de tiofeno y HID de ciclohexeno, encontrándose el siguiente orden actividad con respecto al metal de impregnación: Co>Ni>Fe>Nb independientemente del soporte y su forma de preparación (M y CP). El Na-EDTA, como agente acomplejante, no conllevó a mejorar los porcentajes de conversión en las reacciones antes mencionadas. Se evidenció que el método de síntesis, relación molar y pH en la síntesis de los HDLs, afectan las características de los soportes promoviendo en los PC interacciones metal-soporte, configuraciones de especies $Co^{2+}(Oh)$ y $Ni^{2+}(Oh)$, diferencias de área específica (S_{BET}) que afectan la conversión. Los catalizadores más activos a las reacciones de HDS de tiofeno e HID de ciclohexeno, fueron probados en el hidrotratamiento de una carga de LCO. Los resultados demostraron que los catalizadores CoMo y NiMo soportados sobre HDLs calcinados de NiAl sintetizadas por radiación por microondas, fueron más activos que aquellos catalizadores soportados sobre hidrotalcitas CoAl sintetizadas por co-precipitación o radiación por microondas con porcentajes de 55,52 y 54,25 % frente a 51,86 y 52,96 % respectivamente. Al considerar el método de síntesis por radiación microondas para obtener los soportes para la síntesis de catalizadores, representan una alternativa ambiental atractiva por la reducción en los tiempos de preparación, ahorro energético y rendimientos competitivos para lograr disminuir la contaminación del aire por mejoramiento de la calidad del LCO.

Palabras claves: hidrotalcitas: CoAl; NiAl; NiFe, hidrodesulfuración, hidrogenación, LCO, hidrotratamiento.

SUMMARY
EVALUATION OF MIXED OXIDES FROM BINARY HYDROTALCYTES: Co-Al, Ni-Al, Ni-Fe LIKE SUPPORT OF CATALYSTS FOR HYDROTREATMENT

Autora: Ing. Viky C, Mujica F, MSc
Tutor: Dr. Carlos Felipe Linares

Double layered hydroxides (HDLs) CoAl, NiAl and NiFe were synthesized using the methods of co-precipitation (CP) and microwave radiation (M). These HDLs were calcined and impregnated with Mo as the active phase and the metals: Co, Ni and Nb as promoters, to form the catalytic precursors (PC) active to the reactions of hydrodesulfurization (HDS) of thiophene, hydrogenation (HID) of cyclohexene and Hydrotreating (HDT) of a load of light cycle oil (Light Cycle Oil, LCO) at 50% v/v in decalin. The effect of Na-EDTA, as a complexing agent, was also investigated for the solids impregnated with Co that showed satisfactory results in the previous reactions of HDS and HID. The solids were characterized by infrared spectroscopy with Fourier transform (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance spectroscopy (DR-UV) and textural measurements: surface (BET), pore volume (Vp) and pore diameter (DBJH). In the HDLs the network parameters were estimated: average distance between cations (a), distance between the sheets of brucite (c), percentage of relative crystallinity (% CR) and size of the crystal (ϵ), establishing the incidence of the variables of synthesis: metal or molar ratio, pH, temperature of precipitation and time of crystallization or radiation. Applying a fractional factorial experimental design 2^{4-1} and comparing the properties of the HDLs, using the Fisher Factor for each of the aforementioned variables. The Fisher Factor revealed in the synthesis by the CP method for the HDLs CoAl and NiAl, that the variables studied significantly affect: a, c, ϵ and % CR. With the synthesis by the M method, more versatility was obtained and the evaluated characteristics were not significantly affected. The DRX suggest the presence in the PC of different phases, verified from the DR-UV spectrums by the parameterization of the SD of the Kubelka-Munch function, where the bands assigned to octahedral (Oh) and tetrahedral configurations (Td) were identified of the metals present. All the PCs designed were active in the HDS reactions of thiophene and HID of cyclohexene, the following order being found with respect to the impregnation metal: Co > Ni > Fe > Nb independently of the support and its preparation form (M and CP). The Na-EDTA, as a complexing agent, did not lead to improve the conversion percentages in the aforementioned reactions. It was evidenced that the method of synthesis, molar ratio and pH in the synthesis of the HDLs, affect the characteristics of the supports promoting in the PC metal-support interactions, configurations of species Co^{2+} (Oh) and Ni^{2+} (Oh), differences in area specific (SBET) that affect the conversion. The most active catalysts for the HDS reactions of thiophene and HID of cyclohexene were tested in the hydrotreating of an LCO load. The results showed that the CoMo and NiMo catalysts supported on calcined NiAl HDLs synthesized by microwave radiation, were more active than those catalysts supported on CoAl hydrotalcites synthesized by co-precipitation or microwave radiation with percentages of 55.52 and 54.25 % versus 51.86 and 52.96 % respectively. When considering the method of synthesis by microwave radiation to obtain the supports for the synthesis of catalysts, they represent an attractive environmental alternative due to the reduction in the preparation times, energy saving and competitive yields in order to reduce the air pollution by improving the quality of the LCO.

Keywords: hydrotalcites: CoAl; NiAl; NiFe, hydrodesulphurisation, hydrogenation, LCO, hydrotreatment.

ÍNDICE GENERAL

	Páginas
DEDICATORIA	v
AGRADECIMIENTOS	vi
PRODUCTIVIDAD ACADÉMICA	x
RESUMEN	xi
ÍNDICE GENERAL	xii
ÍNDICE DE FIGURAS	xiv
ÍNDICE DE TABLAS	xxviii
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I. EL PROBLEMA	2
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	2
1.1 Objetivos de la investigación	6
1.1.1. Objetivo general	6
1.1.2. Objetivos específicos	6
1.2. Justificación	6
1.3. Alcances y limitaciones	7
Referencias bibliográficas	8
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO	10
2. LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA	10
2.1. Impacto ambiental: Lluvia ácida	11
2.2. Regulaciones ambientales	12
2.3. Hidrotratamiento (HDT)	14
2.3.1. Tratamientos de depuración	14
2.3.2. Catalizadores	17
2.4. Hidrotalcitas	20
2.4.1 Métodos de síntesis	24
2.5. Diseño de experimentos	26
2.5.1. Diseño factorial 2^k	26
2.5.2. Diseño factorial fraccionado 2^{k-p}	27
Referencias bibliográficas	28
CAPÍTULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	31
3. ETAPAS METODOLÓGICAS	31
3.1. Síntesis de las hidrotalcitas CoAl, NiAl y NiFe mediante un diseño de experimento, con variación en las relaciones molares de sus sales metálicas y diferentes métodos de preparación	31
3.1.1. Planificación del experimento y establecimiento de variables	31
3.1.2. Ejecución del experimento	31
3.2. Caracterización de las hidrotalcitas binarias sintetizadas mediante las técnicas FT-IR, DRX y DR-UV	35

	Páginas
3.2.1. Espectroscopia de absorción infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)	35
3.2.2. Difracción de rayos X (DRX)	36
3.2.2.1. Estimación de los parámetros de celda, a y c	36
3.2.2.2. Estimación del tamaño del cristal, ϵ	36
3.2.2.3. Estimación del porcentaje de cristalinidad relativa (% CR)	36
3.2.2.4. Identificación de fases presentes	37
3.2.3. Espectroscopia de reflectancia difusa ultravioleta-visible (DR-UV)	37
3.2.4. Variables significativas	38
3.2.5. Selección de hidrotalcitas	38
3.3. Impregnación con los pares: CoMo, NiMo, NbMo y el agente quelante (Na-EDTA) sobre los óxidos mixtos provenientes de las hidrotalcitas binarias	38
3.3.1. Calcinación de HDLs	38
3.3.2. Impregnación	39
3.3.2.1. Primer método de impregnación con los pares: CoMo, NiMo y NbMo	39
3.3.2.2. Segundo método co-impregnación con el agente quelante Na-EDTA.	40
3.4. Caracterización mediante las técnicas: FT-IR, DRX y DR-UV de óxidos mixtos de hidrotalcitas seleccionadas	41
3.5. Caracterización mediante las técnicas: FT-IR, DRX, DR-UV y superficie BET de los precursores catalíticos soportados en los óxidos mixtos de hidrotalcitas seleccionadas	41
3.6. Evaluación catalítica de los precursores catalíticos en las reacciones hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno e hidrogenación (HID) de ciclohexeno	41
3.6.1. Etapa de pre-tratamiento. Activación de los precursores catalíticos por sulfuración	42
3.6.2. Reacción de HDS de tiofeno	43
3.6.3. Reacción de HID de ciclohexeno	44
3.6.4. Procesamiento de datos obtenidos en el test catalítico	44
3.6.5. Reacción de hidrotratamiento (HDT) de una carga real aceite de ciclo ligero (Light cycle oil, LCO)	45
3.6.5.1. Test catalítico de LCO en un reactor por carga	45
3.6.5.2. Análisis elemental CHNS de las muestras de LCO	46
3.6.5.3. Análisis de densidad de las muestras de LCO	46
Referencias bibliográficas	47
CAPÍTULO IV. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN: Síntesis y caracterización de HDLs	49
4.1. Síntesis y caracterización de hidrotalcitas	49
4.1.1. Espectroscopia de absorción infrarrojo (FT-IR) en los HDLs CoAl, NiAl y NiFe	49

	Páginas
4.1.2. Difracción de rayos X (DRX) en los HDLs CoAl, NiAl y NiFe	59
4.1.2.1. Parámetros de la red cristalina a y c en los HDLs CoAl, NiAl y NiFe	68
4.1.2.2 Tamaño del cristal (ϵ) en los HDLs CoAl, NiAl, NiFe	72
4.1.2.3. Porcentaje de cristalinidad relativa (% CR) en los HDLs CoAl y NiAl	74
4.1.3. Espectroscopia de reflectancia difusa ultravioleta-visible (DR-UV)	77
4.1.3.1. DR-UV en HDLs CoAl	77
4.1.3.2. DR-UV de HDLs NiAl	81
4.1.3.3. DR-UV de HDLs NiFe	84
Conclusiones parciales	89
4.2. Caracterización de óxidos mixtos provenientes de los HDLs CoAl, NiAl y NiFe utilizados como soportes mediante las técnicas FT-IR, DRX y DR-UV	92
4.2.1. Espectroscopia de absorción infrarrojo (FT-IR) de los óxidos mixtos (OM)	92
4.2.1.1. Espectroscopia de absorción infrarrojo (FT-IR) de los óxidos mixtos CoAl	92
4.2.1.2. Espectroscopia de absorción infrarrojo (FT-IR) de los óxidos mixtos NiAl	93
4.2.1.3. Espectroscopia de absorción infrarrojo (FT-IR) de los óxidos mixtos NiFe	94
4.2.2. DRX hidrotalcitas calcinadas y óxidos mixtos (OM)	95
4.2.2.1. DRX hidrotalcitas calcinadas y óxidos mixtos CoAl	95
4.2.2.2. DRX hidrotalcitas calcinadas y óxidos mixtos NiAl	97
4.2.2.3. DRX hidrotalcitas calcinadas y óxidos mixtos NiFe	100
4.2.2.4. Parámetros de red y tamaños de cristal a partir de DRX de los óxidos mixtos seleccionados	102
4.2.3. Espectroscopia de reflectancia difusa ultravioleta-visible (DR-UV) de los óxidos mixtos (OM)	105
4.2.3.1. Espectroscopia de reflectancia difusa ultravioleta-visible (DR-UV) de los óxidos mixtos CoAl	105
4.2.3.2. Espectroscopia de reflectancia difusa ultravioleta-visible (DR-UV) de los óxidos mixtos NiAl	108
4.2.3.3. Espectroscopia de reflectancia difusa ultravioleta-visible (DR-UV) de los óxidos mixtos NiFe	110
Conclusiones parciales	113
4.3. Caracterización de los precursores catalíticos: CoMo, NiMo, NbMo y EDTA-CoMo, mediante las técnicas FT-IR, DRX Y DR-UV	115
4.3.1. Caracterización de los precursores catalíticos CoMo soportados en los óxidos mixtos CoAl, NiAl y NiFe	115
4.3.1.1. Sistema CoAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas	115
4.3.1.2. Sistema NiAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas	120

	Páginas
4.3.1.3. Sistema NiFe sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas	125
Conclusiones parciales	133
4.3.2. Caracterización de Los precursores catalíticos NiMo soportados en los óxidos mixtos CoAl y NiAl, mediante las técnicas FT-IR, DRX y DR-UV	135
4.3.2.1. Sistema CoAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas	135
4.3.2.2. Sistema NiAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas	141
Conclusiones parciales	143
4.3.3. Caracterización de catalizadores NbMo soportados en los óxidos mixtos seleccionados obtenidos de HDLs CoAl y NiAl mediante las técnicas FT-IR, DRX y DR-UV	146
4.3.3.1. Sistema NbMo sobre óxidos mixtos CoAl sintetizado por el método de radiación en horno microondas	146
4.3.3.2. Sistema NbMo sobre óxidos mixtos NiAl, sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas	150
Conclusiones parciales	154
4.3.4. Caracterización de catalizadores CoMo soportados en los óxidos mixtos seleccionados obtenidos de HDLs CoAl y NiAl mediante las técnicas FT-IR y DR-UV. Efecto del EDTA	156
4.3.4.1. Sistema EDTA-CoMo/OM4-CoAl-3M	156
4.3.4.2. Sistema EDTA-NiMo/OM7-NiAl-6M	159
Conclusiones parciales	160
Referencias bibliográficas	161
CAPÍTULO V. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN. Evaluación catalítica	170
5.1. Evaluación catalítica de los precursores CoMo soportados en los óxidos mixtos de HDLs CoAl, NiAl y NiFe en reacciones de hidrodesulfuración e hidrogenación de moléculas sonda	170
5.1.1. Reacción de HDS de tiofeno. Precursores catalíticos CoMo soportados sobre el sistema CoAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas	170
5.1.2. Reacción HID de ciclohexeno. Precursores catalíticos CoMo soportados sobre el sistema CoAl, sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas	175
5.1.3. Reacción de HDS de tiofeno. Precursores catalíticos CoMo soportados sobre el sistema NiAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas	184
5.1.4. Reacción de HID de ciclohexeno. Precursores catalíticos CoMo soportados en los óxidos mixtos NiAl	187

	Páginas
5.1.5. Reacción de HDS de tiofeno. Precursores catalíticos CoMo soportados sobre el sistema NiFe sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas	195
5.1.6. Reacción de HID de ciclohexeno. Precursores catalíticos CoMo soportados sobre el sistema NiFe sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas	199
Conclusiones parciales	202
5.2. Evaluación catalítica de los precursores NiMo soportados en los óxidos mixtos de HDLs CoAl y NiAl en reacciones de hidrodesulfuración e hidrogenación de moléculas sonda	207
5.2.1. Reacción de HDS de tiofeno. Precursores catalíticos NiMo soportados sobre el sistema CoAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas	207
5.2.2. Reacción de HID de ciclohexeno. Precursores catalíticos NiMo soportados sobre el sistema CoAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas	210
5.2.3. Reacción de HDS de tiofeno. Precursores catalíticos NiMo soportados sobre el sistema NiAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas	214
5.2.4. Reacción de HID de ciclohexeno. Precursores catalíticos NiMo soportados sobre el sistema NiAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas	216
Conclusiones Parciales	219
5.3. Evaluación catalítica de los precursores NbMo soportado en los óxidos mixtos de HDLs CoAl y NiAl en reacciones de hidrodesulfuración e hidrogenación de moléculas sonda	222
5.3.1. Reacción de HDS de tiofeno. Precursores catalíticos NbMo soportados sobre el sistema CoAl sintetizados el método de radiación en horno microondas	222
5.3.2. Reacción de HID de ciclohexeno. Precursor catalítico NbMo soportado en los óxidos mixtos de HDLs CoAl	224
5.3.3. Reacción de HDS de tiofeno. Precursores catalíticos NbMo soportados en los óxidos mixtos de HDLs NiAl	227
5.3.4. Reacción de HID de ciclohexeno. Precursores catalíticos NbMo soportados en los óxidos mixtos de HDLs NiAl	230
Conclusiones parciales	234
5.4. Evaluación catalítica de los precursores EDTA-CoMo soportado en los óxidos mixtos de HDLs CoAl y NiAl en reacciones de hidrodesulfuración e hidrogenación de moléculas sonda	236

	Páginas
5.4.1. Reacción de HDS de tiofeno. Precursores catalíticos EDTA-CoMo, soportados sobre el sistema CoAl sintetizados el método de radiación en horno microondas	236
5.4.2. Reacción de HID de ciclohexeno. Precursores catalíticos EDTA-CoMo, soportados sobre el sistema CoAl sintetizados el método de radiación en horno microondas	239
5.4.3. Reacción de HDS de tiofeno. Precursores catalíticos EDTA-CoMo, soportados sobre el sistema NiAl sintetizados los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas	240
5.4.4. Reacción de HID de ciclohexeno. Precursores catalíticos EDTA-CoMo, soportados sobre el sistema NiAl sintetizados los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas	242
Conclusiones parciales	244
5.5. Efecto del soporte en los precursores catalíticos CoMo, NiMo, NbMo y EDTA-CoMo durante las reacciones de hidrodesulfuración e hidrogenación de moléculas sonda	245
Conclusiones parciales	247
Referencias bibliográficas	248
CAPÍTULO VI. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN. Hidrotratamiento Aplicación: Aceite de ciclo ligero (Light CyCle Oil, LCO).	251
6.1. Evaluación catalítica de los precursores CoMo y NiMo soportados en los óxidos mixtos de HDLs CoAl y NiAl en el hidrotratamiento del LCO.	251
Conclusiones parciales	256
Referencias bibliográficas	257
CONCLUSIONES GENERALES	258
RECOMENDACIONES	259
APÉNDICE A: CÁLCULOS TÍPICOS	260
APÉNDICE B: DATOS EXPERIMENTALES	269
APÉNDICE C: REPORTES DE DIFRACTOGRAMAS: XPowder12, Match. Phase Analysis Report.	279

ÍNDICE DE FIGURAS

	Páginas
2.1. Fuentes de origen de la lluvia ácida	11
2.2. Contaminantes presentes en diferentes cortes de crudo	16
2.3. Mecanismos propuestos para el HDS de tiofeno	17
2.4. Estructura de una hidrotalcita	20
2.5. Actividad y selectividad de los catalizadores en la hidrodeshulfuración de gasolina proveniente de FCC	22
2.6. Ubicación de la radiación microondas en el espectro electromagnético	24
2.7. Tipos de interacción del campo magnético con los materiales	25
2.8. Comparación de la distribución de la temperatura durante un calentamiento microondas y uno convencional	26
3.1. Esquema general del sistema de reacción para la síntesis de las hidrotalcitas	35
3.2. Esquema del sistema empleado para el pre-tratamiento y las reacciones catalíticas de HDS	42
3.3. Cromatograma típico obtenido en la reacción de HDS de tiofeno	44
3.4. Cromatograma típico obtenido en la reacción de HID de ciclohexeno	45
3.5. Diagrama de flujo de la unidad de reacción	46
4.1. Espectros infrarrojos de los HDLs CoAl sintetizados por el método de co-precipitación	50
4.2. Espectros infrarrojos de los HDLs CoAl sintetizados por el método de radiación en horno microondas	53
4.3. Espectros infrarrojos de los HDLs NiAl sintetizados por el método de co-precipitación	55
4.4. Espectros infrarrojos de los HDLs NiAl sintetizados por el método de radiación en horno microondas	56
4.5. Espectros infrarrojos de los HDLs Ni-Fe sintetizados por el método de co-precipitación	58
4.6. Espectros infrarrojos de los HDLs Ni-Fe sintetizados por el método de radiación en horno microondas	60
4.7. Difractogramas de rayos X de los HDLs CoAl sintetizados por co-precipitación	61
4.8. Difractogramas de rayos X de los HDLs CoAl sintetizados por radiación de microondas	62
4.9. Difractogramas de rayos X de los HDLs NiAl sintetizados por co-precipitación	63
4.10. Difractogramas de rayos X de HDLs los NiAl sintetizados por radiación de microondas	64
4.11. Difractogramas de rayos X de los HDLs NiFe sintetizados por co-precipitación	65
4.12. Difractogramas de rayos X de los HDLs NiFe sintetizados por radiación de microondas	66

	Páginas
4.13. Variación de tamaño del cristal en el plano d(003) en función del porcentaje de cristalinidad relativa para las hidrotalcitas CoAl sintetizadas	75
4.14. Variación de tamaño del cristal en el plano d(003) en función del porcentaje de cristalinidad relativa para las hidrotalcitas NiAl sintetizadas	75
4.15. Espectros DR-UV de los HDLs CoAl sintetizados por co-precipitación	78
4.16. Espectros DR-UV de los HDLs CoAl sintetizados por radiación de microondas	78
4.17. SD función Kubelka-Munk de los HDLs CoAl sintetizados por co-precipitación	79
4.18. SD función Kubelka-Munk de los HDLs CoAl sintetizados por radiación de microondas	79
4.19. Espectros DR-UV de los HDLs NiAl sintetizados por co-precipitación	82
4.20. Espectros DR-UV de los HDLs NiAl sintetizados por radiación de microondas	82
4.21. SD función Kubelka-Munk de los HDLs NiAl obtenidos por co-precipitación	83
4.22. SD función Kubelka-Munk de los HDLs NiAl obtenidos por radiación de microondas	83
4.23. Espectros DR-UV de los HDLs NiFe sintetizados por co-precipitación	85
4.24. Espectros DR-UV de los HDLs NiFe sintetizados por radiación de microondas	85
4.25. SD función Kubelka-Munk de los HDLs NiFe sintetizados por co-precipitación	86
4.26. SD función Kubelka-Munk de los HDLs NiFe sintetizados por radiación de microondas	86
4.27. Espectros infrarrojos de óxidos mixtos provenientes de HDLs CoAl sintetizados por los método de co-precipitación y radiación en horno microondas	92
4.28. Espectros infrarrojos de óxidos mixtos provenientes de HDLs NiAl sintetizados por los método de co-precipitación y radiación en horno microondas	94
4.29. Espectros infrarrojos de óxidos mixtos provenientes de HDLs NiFe sintetizados por los método de co-precipitación y radiación en horno microondas	95
4.30. Difractogramas de rayos X de los óxidos mixtos provenientes de los HDLs CoAl sintetizadas por los método de co-precipitación y radiación en horno microondas	96
4.31. Difractogramas de rayos X de los óxidos mixtos provenientes de los HDLs NiAl sintetizadas por los método de co-precipitación y radiación en horno microondas	98
4.32. Difractogramas de rayos X de los óxidos mixtos provenientes de los HDLs NiFe sintetizadas por los método de co-precipitación y radiación en horno microondas	101
4.33. Espectros DR-UV de óxidos mixtos provenientes de HDLs CoAl sintetizadas por los método de co-precipitación y radiación en horno microondas	107

	Páginas
4.34. SD función Kubelka-Munk de óxidos mixtos provenientes de HDLs CoAl sintetizadas por los método de co-precipitación y radiación en horno microondas	107
4.35. Espectros DR-UV de óxidos mixtos provenientes de HDLs NiAl sintetizadas por los método de co-precipitación y radiación en horno microondas	109
4.36. SD función Kubelka-Munk de óxidos mixtos provenientes de HDLs NiAl sintetizadas por los método de co-precipitación y radiación en horno microondas	109
4.37. Espectros DR-UV de óxidos mixtos provenientes de HDLs NiFe sintetizadas por los método de co-precipitación y radiación en horno microondas	111
4.38. SD función Kubelka-Munk de óxidos mixtos provenientes de HDLs NiFe sintetizadas por los método de co-precipitación y radiación en horno microondas	111
4.39. Espectros infrarrojos de los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos CoAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas	115
4.40. Difractogramas de rayos X de los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos CoAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas	117
4.41. Espectros DR-UV de los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos CoAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas	119
4.42. SD función Kubelka-Munk de los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos CoAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas	119
4.43. Espectros infrarrojos de los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos NiAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas	121
4.44. Difractogramas de rayos X de los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos provenientes NiAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas.	122
4.45. Espectros DR-UV de los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos NiAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas	124
4.46. SD función Kubelka-Munk de los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos NiAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas	124
4.47. Espectros infrarrojos de los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos NiFe sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas	126

4.48. Difractogramas de rayos X de los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos NiFe sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas	127
4.49. Espectros DR-UV de los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos NiFe sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas	131
4.50. SD función Kubelka-Munk de los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos NiFe sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas	131
4.51. Espectros infrarrojos de los precursores catalíticos NiMo soportados sobre óxidos mixtos CoAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas	136
4.52. Difractogramas de rayos X de los precursores catalíticos NiMo soportados sobre óxidos mixtos provenientes de HDLs CoAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas	137
4.53. Espectros DR-UV de Catalizadores NiMo soportados sobre óxidos mixtos provenientes de HDLs CoAl sintetizados por radiación en horno microondas.	139
4.54. SD función Kubelka-Munk de los precursores catalíticos NiMo soportados sobre óxidos mixtos provenientes de HDLs CoAl sintetizados por radiación en horno microondas	139
4.55. Espectros infrarrojos de los precursores catalíticos NiMo soportados sobre óxidos mixtos NiAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas	141
4.56. Difractogramas de rayos X de los precursores catalíticos NiMo soportados sobre óxidos mixtos provenientes NiAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas	142
4.57. Espectros DR-UV de los precursores NiMo soportados sobre óxidos mixtos provenientes de HDLs NiAl sintetizados por co-precipitación y radiación en horno microondas	144
4.58. SD función Kubelka-Munk de los precursores NiMo soportados sobre óxidos mixtos provenientes de HDLs NiAl sintetizados por co-precipitación y radiación en horno microondas	144
4.59. Espectro infrarrojo del precursor catalítico NbMo soportado sobre óxidos mixtos CoAl sintetizados por los métodos de radiación en horno microondas.	146
4.60. Difractogramas de rayos X de los precursores catalíticos NbMo soportados sobre óxidos mixtos provenientes de HDLs CoAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas	147
4.61. Espectros DR-UV del precursor catalítico NbMo soportado sobre óxidos mixtos provenientes de HDLs CoAl sintetizados por radiación en horno microondas	149

	Páginas
4.62. SD función Kubelka-Munk del precursor catalítico NbMo soportado sobre óxidos mixtos provenientes de HDLs CoAl sintetizados por radiación en horno microondas	149
4.63. Espectros infrarrojos de los precursores catalíticos NbMo soportados sobre óxidos mixtos NiAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas	150
4.64. Difractogramas de rayos X de los precursores catalíticos NbMo soportados sobre óxidos mixtos provenientes de HDLs NiAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas	151
4.65. Espectros DR-UV del precursor catalítico NbMo soportado sobre óxidos mixtos provenientes de HDLs NiAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas	155
4.66. SD función Kubelka-Munk del precursor catalítico NbMo soportado sobre óxidos mixtos provenientes de HDLs NiAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microonda	155
4.67. Espectro infrarrojo del precursor EDTA-CoMo soportados sobre óxidos mixtos provenientes de HDLs CoAl sintetizados por radiación en horno microondas	156
4.68. Espectro DR-UV precursor CoMo-EDTA soportado sobre óxidos mixtos provenientes de HDLs CoAl sintetizados por radiación en horno microondas	157
4.69. SD función Kubelka-Munk del precursor CoMo-EDTA soportado sobre óxidos mixtos provenientes de HDLs CoAl sintetizados por radiación en horno microondas	157
4.70. Espectro infrarrojo del precursor CoMo-EDTA soportados sobre óxidos mixtos provenientes de HDLs NiAl sintetizados por radiación en horno microondas	158
4.71. Espectro DR-UV del precursor CoMo-EDTA soportado sobre óxidos mixtos provenientes de HDLs NiAl sintetizados por radiación en horno microondas	159
4.72. SD función Kubelka-Munk del precursor CoMo-EDTA soportado sobre óxidos mixtos provenientes de HDLs NiAl sintetizados por radiación en horno microondas	159
5.1. Conversión de los precursores catalíticos CoMo soportado sobre óxidos mixtos obtenidos de HDLs CoAl en la hidrodeshidrosulfuración de tiofeno	170
5.2. Conversión en el estado estacionario y rendimiento de los productos en la hidrodeshidrosulfuración de tiofeno de los precursores catalíticos CoMo soportado sobre óxidos mixtos CoAl	171
5.3. Esquema de reacción de la hidrodeshidrosulfuración de tiofeno	171
5.4. Dependencia de la conversión de tiofeno con la fracción de $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ en los precursores catalíticos CoMo soportado sobre óxidos mixtos CoAl	174
5.5. Conversión de los precursores catalíticos CoMo soportado sobre óxidos mixtos CoAl en la hidrogenación de ciclohexeno	176

	Páginas
5.6. Conversión en el estado estacionario y rendimiento de los productos en la hidrogenación de ciclohexeno de los precursores catalíticos CoMo soportado sobre óxidos mixtos CoAl	176
5.7. Dependencia de la conversión de ciclohexeno con la fracción de $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ en los precursores catalíticos CoMo soportado sobre óxidos mixtos CoAl	177
5.8. Esquema de reacción de la hidrogenación de ciclohexeno	177
5.9. Selectividad (HDS/HID) de los precursores catalíticos CoMo sobre óxidos mixtos CoAl obtenidos por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas, para la HDS de tiofeno e HID de ciclohexeno	178
5.10. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 y distribución porosa en las hidrotalcitas A: HDLs-CoAl-2CP, B: HDLs-CoAl-3M	181
5.11. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 y distribución porosa en los óxidos mixtos A: OM2-CoAl-2CP, B: OM4-CoAl-3M	182
5.12. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 y distribución porosa en los precursores catalíticos A: CoMo/OM2-CoAl-2CP, B: CoMo/OM4-CoAl-3M	183
5.13. Conversión de los precursores catalíticos CoMo soportado sobre óxidos mixtos NiAl en la hidrodesulfuración de tiofeno	184
5.14. Conversión en el estado estacionario y rendimiento de los productos en la hidrodesulfuración de tiofeno de los precursores catalíticos CoMo soportado sobre óxidos mixtos NiAl	185
5.15. Dependencia de la conversión de tiofeno con la fracción de $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})+\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ en los precursores catalíticos CoMo soportado sobre óxidos mixtos NiAl	187
5.16. Conversión de los precursores catalíticos CoMo soportado sobre óxidos mixtos NiAl en la hidrogenación de ciclohexeno	188
5.17. Conversión en el estado estacionario y rendimiento de los productos en la hidrogenación de ciclohexeno de los precursores catalíticos CoMo soportado sobre óxidos mixtos NiAl	188
5.18. Dependencia de la conversión de ciclohexeno con la fracción de $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})+\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ en los precursores catalíticos CoMo soportado sobre óxidos mixtos obtenidos de HDLs NiAl	189
5.19. Selectividad (HDS/HID) de los precursores catalíticos CoMo sobre óxidos mixtos NiAl obtenidos por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas, para la HDS de tiofeno e HID de ciclohexeno	190
5.20. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 y distribución porosa en las hidrotalcitas A: HDLs-NiAl-1CP, B: HDLs-NiAl-6M	192
5.21. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 y distribución porosa en los óxidos mixtos A: OM5-NiAl-1CP, B: OM6-NiAl-6M	193

	Páginas
5.22. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ y distribución porosa en los precursores catalíticos A: CoMo/OM5-NiAl-2CP, B: CoMo/OM6-NiAl-6M	194
5.23. Conversión de los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos NiFe en la hidrodesulfuración de tiofeno	195
5.24. Conversión en el estado estacionario y rendimiento de los productos en la hidrodesulfuración de tiofeno de los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos NiFe	196
5.25. Dependencia de la conversión de tiofeno con la fracción de Co ²⁺ (Oh)+Ni ²⁺ (Oh) en los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos NiFe	198
5.26. Conversión de los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos NiFe en la hidrogenación de ciclohexeno	199
5.27. Conversión en el estado estacionario y rendimiento de los productos en la hidrogenación de ciclohexeno de los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos NiFe	200
5.28. Dependencia de la conversión de ciclohexeno con la fracción de Co ²⁺ (Oh)+Ni ²⁺ (Oh) en los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos NiFe	200
5.29. Selectividad (HDS/HID) de los precursores catalíticos CoMo sobre óxidos mixtos NiFe obtenidos por los método de co-precipitación y radiación en horno microondas, para la HDS de tiofeno e HID de ciclohexeno	207
5.30. Conversión de los precursores catalíticos NiMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de HDLs CoAl en la hidrodesulfuración de tiofeno	207
5.31. Conversión en el estado estacionario y rendimiento de los productos en la hidrodesulfuración de tiofeno de los precursores catalíticos NiMo soportados sobre los óxidos mixtos obtenidos de HDLs CoAl	208
5.32. Dependencia de la conversión de tiofeno con la fracción de Co ²⁺ (Oh)+Ni ²⁺ (Oh) en los precursores catalíticos NiMo soportados sobre óxidos mixtos CoAl	209
5.33. Conversión de los precursores catalíticos NiMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de HDLs CoAl en la hidrogenación de ciclohexeno	210
5.34. Conversión en el estado estacionario y rendimiento de los productos en la hidrogenación de ciclohexeno de los precursores catalíticos NiMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de HDLs CoAl	210
5.35. Dependencia de la conversión de ciclohexeno con la fracción de Co ²⁺ (Oh)+Ni ²⁺ (Oh) en los precursores catalíticos NiMo soportados sobre óxidos mixtos CoAl	211
5.36. Selectividad (HDS/HID) de los precursores catalíticos NiMo sobre óxidos mixtos CoAl obtenidos por los método de co-precipitación y radiación en horno microondas, para la HDS de tiofeno e HID de ciclohexeno	212

	Páginas
5.37. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ y distribución porosa en los precursores catalíticos A: NiMo/OM2-CoAl-2CP, B: NiMo/OM4-CoAl-3M	213
5.38. Conversión de los precursores catalíticos NiMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de HDLs NiAl en la hidrodesulfuración de tiofeno	214
5.39. Conversión en el estado estacionario y rendimiento de los productos en la hidrodesulfuración de tiofeno de los precursores catalíticos NiMo soportados sobre los óxidos mixtos obtenidos de HDLs NiAl	215
5.40. Conversión de los precursores catalíticos NiMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de HDLs NiAl en la hidrogenación de ciclohexeno	216
5.41. Conversión en el estado estacionario y rendimiento de los productos en la hidrogenación de ciclohexeno de los precursores catalíticos NiMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de HDLs NiAl	217
5.42. Selectividad (HDS/HID) de los precursores catalíticos NiMo sobre óxidos mixtos NiAl obtenidos por los método de co-precipitación y radiación en horno microondas, para la HDS de tiofeno e HID de ciclohexeno	217
5.43. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ y distribución porosa en los precursores catalíticos A: NiMo/OM5-NiAl-1CP, B: NiMo/OM7-NiAl-6M	219
5.44. Conversión del precursor catalítico NbMo soportado sobre óxidos mixtos obtenidos de HDLs CoAl en la hidrodesulfuración de tiofeno	222
5.45. Conversión en el estado estacionario y rendimiento de los productos en la hidrodesulfuración de tiofeno de los precursores catalíticos NbMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de HDLs CoAl	223
4.46. Conversión de los precursores catalíticos NbMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de HDLs CoAl en la hidrogenación de ciclohexeno	225
5.47. Conversión en el estado estacionario y rendimiento de los productos en la hidrogenación de ciclohexeno de los precursores catalíticos NbMo soportados sobre los óxidos mixtos obtenidos de HDLs CoAl	225
5.48. Selectividad (HDS/HID) de los precursores catalíticos NbMo sobre óxidos mixtos CoAl obtenidos por el método de radiación en horno microondas, para la HDS de tiofeno e HID de ciclohexeno	226
5.49. Isoterma de adsorción-desorción de N ₂ y distribución porosa del precursor catalítico NbMo/OM4-CoAl-3M	227
5.50. Conversión de los precursores catalíticos NbMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de HDLs NiAl en la hidrodesulfuración de tiofeno	228
5.51. Conversión en el estado estacionario y rendimiento de los productos en la hidrodesulfuración de tiofeno de los precursores catalíticos NbMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de HDLs NiAl	228
5.52. Conversión de los precursores catalíticos NbMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de HDLs NiAl en la hidrogenación de ciclohexeno	230

	Páginas
5.53. Conversión en el estado estacionario y rendimiento de los productos en la hidrogenación de ciclohexeno de los precursores catalíticos NbMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de HDLs NiAl	231
5.54. Selectividad (HDS/HID) de los precursores catalíticos NbMo sobre óxidos mixtos NiAl obtenidos por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas, para la HDS de tiofeno e HID de ciclohexeno	232
5.55. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ y distribución porosa en los precursores catalíticos A: NbMo/OM5-NiAl-1CP, B: NbMo/OM7-NiAl-6M	233
5.56. Conversión de los precursores catalíticos EDTA-CoMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de HDLs CoAl en la hidrodeshidrosulfuración de tiofeno	236
5.57. Conversión en el estado estacionario y rendimiento de los productos en la hidrodeshidrosulfuración de tiofeno de los precursores catalíticos EDTA-CoMo soportados sobre los óxidos mixtos obtenidos de HDLs CoAl	237
5.58. Conversión de los precursores catalíticos EDTA-CoMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de HDLs CoAl en la hidrogenación de ciclohexeno	239
5.59. Conversión en el estado estacionario y rendimiento de los productos en la hidrogenación de ciclohexeno de los precursores catalíticos EDTA-CoMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de HDLs CoAl	240
5.60. Conversión de los precursores catalíticos EDTA-CoMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de HDLs NiAl en la hidrodeshidrosulfuración de tiofeno	241
5.61. Conversión en el estado estacionario y rendimiento de los productos en la hidrodeshidrosulfuración de tiofeno de los precursores catalíticos EDTA-CoMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de HDLs NiAl	241
5.62. Conversión de los precursores catalíticos EDTA-CoMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de HDLs NiAl en la hidrogenación de ciclohexeno	243
5.63. Conversión en el estado estacionario y rendimiento de los productos en la hidrogenación de ciclohexeno de los precursores catalíticos EDTA-CoMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de HDLs NiAl	243
5.64. Efecto del soporte en los precursores: CoMo, NiMo, NbMo, EDTA-CoMo evaluados en las reacciones de HDS de tiofeno y HID de ciclohexeno	246
6.1. Esquema del proceso típico de HDT	251
6.2..Comparación del contenido de azufre en el LCO después del hidrotratamiento utilizando los precursores diseñados CoMo y NiMo con respecto los precursores de referencia	255
B.1.Potencia del horno de microondas de acuerdo con los niveles del dispositivo	270

ÍNDICE DE TABLAS

	Páginas
1.1. Evolución de los límites legales de contenido de azufre en Europa	2
1.2. Características físicoquímicas de los crudos venezolanos	3
1.3. Propiedades del LCO provenientes de las refinerías venezolanas	5
2.1. Fuentes y efectos tóxicos de los principales contaminantes atmosféricos	10
2.2. Estándares nacionales e internacionales para algunas emisiones	13
2.3. Metas para la reducción de los NO _x en el aire para Europa.	14
2.4. Compuestos orgánicos más comunes presentes en las cargas de petróleo	15
2.5. Valores óptimos de x para obtener hidrotalcitas	21
3.1. Variables durante la síntesis de la hidrotalcita CoAl	32
3.2. Diseño de experimento para la síntesis de la hidrotalcita CoAl por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas	32
3.3. Variables durante la síntesis de la hidrotalcita NiAl	32
3.4. Diseño de experimento para la síntesis de la hidrotalcita NiAl por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas.	33
3.5. Variables durante la síntesis de la hidrotalcita NiFe.	33
3.6. Diseño de experimento para la síntesis de la hidrotalcita NiFe por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas.	33
3.7. Características de la columna cromatográfica	43
3.8. Condiciones del análisis cromatográfico	43
4.1. Distribución de fases en los HDLs NiFe	67
4.2. Variación de los parámetros de red en las hidrotalcitas sintetizadas CoAl, NiAl y NiFe	69
4.3. Factores de Fisher para los parámetros de red a y c en los HDLs CoAl	70
4.4. Factores de Fisher para los parámetros de red a y c en los HDLs NiAl	71
4.5. Factores de Fisher para los parámetros de red a y c en HDLs NiFe	72
4.6. Tamaños de cristal ϵ (nm) en plano de difracción $d(003)$ para HDLs	73
4.7. Factores de Fisher para (ϵ) en la síntesis de HDLs CoAl, NiAl y NiFe	74
4.8. Factores de Fisher para el porcentaje de cristalinidad (% CR) en la síntesis de HDLs CoAl y NiAl	76
4.9. HDLs seleccionados para obtención de los soportes catalíticos	77
4.10. Especies identificadas mediante la técnica DR-UV en HDLs CoAl	80
4.11 Especies identificadas mediante la técnica DR-UV en HDLs NiAl	81
4.12 Especies identificadas mediante la técnica DR-UV en HDLs NiFe	88
4.13. Porcentaje de las fases identificadas mediante la técnica DRX para los óxidos mixtos CoAl	97
4.14. Porcentaje de las fases identificadas mediante la técnica DRX para los óxidos mixtos NiAl	99
4.15. Porcentaje de las fases identificadas mediante la técnica DRX para los óxidos mixtos NiFe	102

	Páginas
4.16. Tamaños de cristal y parámetros de red a y c para las diferentes fases presentes en los óxidos mixtos	103
4.17. Fases identificadas mediante la técnica DR-UV en óxidos mixtos obtenidos de HDLs CoAl	106
4.18. Fases identificadas mediante la técnica DR-UV en óxidos mixtos provenientes de HDLs NiAl	110
4.19. Fases identificadas mediante la técnica DR-UV en HDLs NiFe	112
4.20. Porcentaje de las fases identificadas mediante la técnica DRX para los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos CoAl	118
4.21. Especies identificadas mediante la técnica DR-UV los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos CoAl	120
4.22. Porcentaje de las fases identificadas mediante la técnica DRX para los precursores catalíticos CoMo soportados sobre los óxidos mixtos NiAl.	123
4.23. Especies identificadas mediante la técnica DR-UV los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos NiAl	125
4.24. Porcentaje de las fases identificadas mediante la técnica DRX para los precursores catalíticos CoMo soportados sobre los óxidos mixtos NiFe	128
4.25. Especies identificadas mediante la técnica DR-UV los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de los HDLs NiFe	133
4.26. Porcentaje de las fases identificadas mediante la técnica DRX para los precursores catalíticos CoMo soportados sobre los óxidos mixtos CoAl	138
4.27. Especies identificadas mediante la técnica DR-UV los precursores catalíticos NiMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de los HDLs CoAl	140
4.28. Porcentaje de las fases identificadas mediante la técnica DRX para los precursores catalíticos NiMo soportados sobre los óxidos mixtos NiAl	142
4.29. Especies identificadas mediante la técnica DR-UV los precursores catalíticos NiMo soportados sobre óxidos mixtos NiAl	143
4.30. Porcentaje de las fases identificadas mediante la técnica DRX para los precursores catalíticos NbMo soportados sobre los óxidos mixtos CoAl	148
4.31. Especies identificadas mediante la técnica DR-UV los precursores catalíticos NbMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de los HDLs CoAl	148
4.32. Porcentaje de las fases identificadas mediante la técnica DRX para los precursores catalíticos NbMo soportados sobre los óxidos mixtos NiAl	152
4.33. Especies identificadas mediante la técnica DR-UV los precursores catalíticos NbMo soportados sobre óxidos mixtos NiAl	154
4.34. Especies identificadas mediante la técnica DR-UV los precursores catalíticos EDTA-CoMo soportados sobre óxidos mixtos CoAl	158
4.35. Especies identificadas mediante la técnica DR-UV los precursores catalíticos EDTA-CoMo soportados sobre óxidos mixtos NiAl	160

	Páginas
5.1. Fracciones de especies $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$, $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$ y $\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$ identificadas mediante la técnica DR-UV en los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos CoAl. Conversión de tiofeno en estado estacionario	172
5.2. Propiedades texturales de las hidrotalcitas, óxidos mixtos y precursores catalíticos seleccionados CoMo soportados sobre óxidos mixtos CoAl	179
5.3. Fracciones de especies $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ y $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$, identificadas mediante la técnica DR-UV en los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos NiAl. Conversión de tiofeno en estado estacionario	186
5.4. Propiedades texturales de las hidrotalcitas, óxidos mixtos y precursores catalíticos seleccionados CoMo soportados sobre óxidos mixtos NiAl	191
5.5. Intensidades de especies $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ y $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$, identificadas mediante la técnica DR-UV en los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos NiFe. Conversión de tiofeno en estado estacionario	197
5.6 Fracción de las especies $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})+\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ identificadas mediante la técnica DR-UV en los precursores catalíticos NiMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de los HDLs CoAl. Conversión de tiofeno en estado estacionario	203
5.7. Propiedades texturales de las hidrotalcitas, óxidos mixtos y precursores catalíticos seleccionados NiMo soportados sobre óxidos mixtos CoAl	212
5.8. Propiedades texturales de las hidrotalcitas, óxidos mixtos y precursores catalíticos seleccionados NiMo soportados sobre óxidos mixtos NiAl	218
5.9. Fracción de las especies $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ identificadas mediante la técnica DR-UV en los precursores catalíticos NbMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de los HDLs CoAl. Conversión de tiofeno en estado estacionario	224
5.10. Propiedades texturales de las hidrotalcitas, óxidos mixtos y precursores catalíticos seleccionados NbMo soportados sobre óxidos mixtos CoAl	226
5.11. Propiedades texturales de las hidrotalcitas, óxidos mixtos y precursores catalíticos seleccionados NbMo soportados sobre óxidos mixtos NiAl	232
5.12. Fracción de las especies $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ identificadas mediante la técnica DR-UV en los precursores catalíticos EDTA-CoMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de los HDLs CoAl. Conversión de tiofeno en estado estacionario	238
5.13. Fracción de las especies $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ identificadas mediante la técnica DR-UV en los precursores catalíticos EDTA-CoMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de los HDLs NiAl. Conversión de tiofeno en estado estacionario	242
6.1. Propiedades de la muestra de LCO	252
6.2. Distribución de los componentes mayoritarios en el LCO	252
6.3. Hidrotratamiento de las muestras de LCO	253
B.1. Masas requeridas para la síntesis de las hidrotalcitas CoAl por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas	269
B.2. Masas requeridas para la síntesis de las hidrotalcitas NiAl por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas	269

	Páginas
B.3. Masas requeridas para la síntesis de las hidrotalcitas NiFe por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas	269
B.4. Datos necesarios para la construcción de la curva de calibración del horno microondas	270
B.5. Datos necesarios para la estimación de los parámetros de red a y c de las HDLs sintetizada por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas	271
B.6. Datos necesarios para la estimación de del porcentaje de cristalinidad relativa HDLs CoAl, NiAl sintetizada por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas	271
B.7. Datos necesarios para la estimación del factor de Fischer experimental en las HDLs CoAl sintetizada por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas	272
B.8. Datos necesarios para la estimación del factor de Fischer experimental en las HDLs NiAl sintetizada por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas	273
B.9. Datos necesarios para la estimación del factor de Fischer experimental en las HDLs NiFe sintetizada por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas	274
B.10. Función de probabilidad F porcentual para una confianza de 0,05	275
B.11. Volumen de poros por humedad incipiente utilizados para la preparación de los precursores catalíticos	276
B.12. Masas requeridas para la preparación de 10 mL de las soluciones de impregnación de los precursores catalíticos	276
B.13. Masas del picnómetro lleno para la determinación de la densidad de las muestras de LCO hidrotratadas a 27 ± 1 °C	276
B.14. Intensidades de bandas identificadas mediante la técnica DR-UV en los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de los HDLs CoAl, asociados a las especies $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$, $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$ y $\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$	277
B.15. Intensidades de bandas identificadas mediante la técnica DR-UV en los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de los HDLs NiAl, asociadas a las especies $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ y $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$	277
B.16. Intensidades de bandas identificadas mediante la técnica DR-UV en los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de los HDLs NiFe, asociadas a las especies $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$, $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$, $\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$, $\text{Fe}^{2+}(\text{Oh})$	277

INTRODUCCIÓN

En los últimos años la contaminación atmosférica se ha convertido en uno de los principales problemas mundiales. La quema de combustibles fósiles sigue siendo la principal fuente de energía, dando como resultado emisiones de gases tóxicos con efecto invernadero y lluvia ácida (Tavizón, 2011). Entre estos gases se encuentran los óxidos de azufre SO_2 y SO_3 , comúnmente el SO_x contribuye a la formación de la lluvia ácida. La mayor parte de la emisión mundial de óxidos de azufre proviene de las centrales de energía en un 65 % y del fluido de craqueo catalítico (FCC) en un 7 % en los procesos de refinerías (Sánchez-Cantú *et al.*, 2010). El respeto al medio ambiente ha tenido una influencia creciente en la industria petrolera venezolana, a través de los requerimientos en el cumplimiento de las normativas legales cada vez más exigentes, al mismo tiempo que los crudos son más pesados y con mayores concentraciones de contaminantes (Acevedo *et al.*, 2010). El problema del azufre en el “pool” de gasolinas va más allá de la contaminación por SO_x , sino que también propicia el envenenamiento de los metales y la desactivación de los convertidores catalíticos en automóviles. Las regulaciones ambientales están exigiendo que el contenido azufre en los productos de petróleo en los vehículos de motor se reduzcan aún más durante la próxima década, a fin de satisfacer las especificaciones futuras para combustibles con ultra bajo contenido en azufre en gasolina con 10 ppm (ultra low sulphur gasolina, ULSG); así como también ultra bajo contenido en azufre en diésel con 15 ppm (ultra low sulphur diésel, ULSD) (Mohan *et al.*, 2007). El desarrollo de tecnologías para la refinación del petróleo, para satisfacer las demandas ambientales cada vez más estrictas incluye el hidrotratamiento que 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 convierta las moléculas complejas y de poco interés comercial, en hidrocarburos de mayor beneficio y aplicación (Salazar-Soteldo *et al.*, 2004). Muchos esfuerzos se han realizado para mejorar la calidad del crudo, que implica nuevas tecnologías, síntesis de nuevos catalizadores o soportes. Entre los soportes atractivos para tal fin se encuentran los óxidos mixtos provenientes de hidróxidos dobles laminares (HDLs). Sus excelentes propiedades fisicoquímicas y potenciales aplicaciones en la catálisis heterogénea en las diferentes combinaciones que pueden darse entre sus cationes y aniones, para conformar la capa de brucita con características de tipo estructural y fisicoquímicas las hacen atractivas como catalizadores y soporte de catalizadores (Raghavendera *et al.*, 2007). En consecuencia, la presente investigación reporta la síntesis hidrotalcitas CoAl , NiAl y NiFe mediante dos métodos: co-precipitación (CP) y radiación en horno microondas (RM) y su posterior caracterización. Además, se evalúa el desempeño de los óxidos mixtos provenientes de HDLs como soporte de catalizadores CoMo , NiMo , NbMo y EDTA-CoMo en reacciones HDS de tiofeno e HID de ciclohexeno a presión atmosférica. Los precursores que presentaron las mejores perspectivas en el tratamiento de las moléculas sondas tiofeno y ciclohexeno, fueron utilizados en una reacción de hidrotratamiento del aceite de ciclo ligero (Light CyCle Oil, LCO).

Esta investigación se encuentra estructurada en seis capítulos: el Capítulo I se refiere al planteamiento del problema, el objetivo general, los objetivos específicos y los argumentos que permitieron ratificar la importancia del tema tratado. En el Capítulo II, se expone el marco teórico que sustentó el estudio. El Capítulo III se muestra la metodología detallada que permitió el logro de los objetivos propuestos, el Capítulo IV contiene el análisis y discusión de los resultados obtenidos sobre la síntesis y caracterización de los HDLs, caracterización de óxidos mixtos y precursores catalíticos. Seguidamente el capítulo V informa sobre la actividad catalítica de los precursores diseñados en las reacciones de HDS de tiofeno y HID de ciclohexeno. Posteriormente, el capítulo VI reporta la actividad catalítica de los precursores seleccionados en reacciones de hidrotratamiento para una muestra de aceite de ciclo ligero (Light CyCle Oil, LCO). Por último, se presentan las conclusiones y las recomendaciones que se desprenden del desarrollo de la presente Tesis Doctoral.

CAPÍTULO I

EL PROBLEMA

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los óxidos de azufre (SOx) son unos de los principales contaminantes atmosféricos que contribuyen a la formación de la lluvia ácida. Las estaciones de generación de energía producen un 60 % de las emisiones de SOx. Otra contribución a las emisiones de SOx proviene de plantas petroquímicas y en específico de las unidades de craqueo catalítico fluidizado (FCC). Para Cuevas *et al.*, (2003) la tendencia actual es establecer niveles aún menores para estas unidades. En las unidades FCC entre el 45-55 % del azufre presente en la alimentación (especialmente los compuestos no-tiofénicos) se convierte a H₂S, un total de 35-45 % permanece en los productos líquidos y el azufre restante entre 5-10 % se deposita en el coque sobre el catalizador. Este azufre durante la regeneración del catalizador, se desprende como SO₂ y SO₃.

La legislación de distintos países incluyendo el nuestro, revela una tendencia a nivel mundial en la reducción progresiva del contenido de azufre en los combustibles líquidos, ya sea en naftas como en diésel. De hecho, el objetivo de más largo plazo es alcanzar las 10 ppm en peso para dar lugar a los denominados combustibles *ultra low sulphur gasoline* (ULSG) y *ultra low sulphur diésel* (ULSD).

La regulación ambiental venezolana en su Decreto N° 638 establece como límites de calidad del aire para el SO₂ de 80 µg/m³ y H₂S de 20 µg/m³ para las emisiones de contaminantes al aire por fuentes fijas de contaminación. En la actividad de refinación de petróleo se establece también el límite máximo para el SO₂ en 4200 µg/m³ en procesos de craqueo catalítico y para el H₂S es 5 µg/m³ en productos provenientes de conversión profunda. Por otra parte, La Comisión Venezolana de Normas Industriales COVENIN 662:1998, conviene que el contenido en los valores máximos de azufre, deben ser alrededor de 0,5 y 1,5 % peso para diésel mediano y pesado respectivamente y en la norma COVENIN 3457:1999 se exige un máximo de 0,06 % peso para la gasolina sin plomo en motores de combustión interna.

La evolución de los límites del contenido de azufre para el diésel y la gasolina en Europa se presentan en la Tabla 1.1, se puede observar que las restricciones son mucho más severas y por ende el diseño de tecnologías puedan satisfacer estas exigencias se hace cada vez más importante.

Tabla 1.1. Evolución de los límites legales de contenido de azufre en Europa

Combustible/Año	1993	1996	2000	2005	2010
Diésel (S, ppm)	2000	500	350	50	10
Gasolina (S, ppm)	500	500	150	50	30

Directiva 93/12/CEE del Consejo (DOCE n° L 350, 1993), CONSEJO D.9., (1998), CONSEJO D.2., (2003).

Esta evolución hacia combustibles con menor contenido de contaminantes ambientales se ha dado en forma simultánea con el desarrollo de los motores, en particular los diésel clasificados como Euro IV en la legislación Europea (Passini, 2010).

En años recientes, debido a la disminución de crudo liviano en los yacimientos por la demanda de hidrocarburos a nivel mundial, se ha incrementado la utilización de fracciones pesadas del crudo en las refinerías para la obtención de gasolina y otros destilados de mayor valor comercial (Cecilia *et al.*, 2009). Al quemar estos compuestos, se generan gases nocivos, como dióxido de azufre (SO₂) y óxidos de nitrógeno (NOx), capaces de producir efectos adversos al ambiente como el efecto invernadero y las lluvias ácidas (Martí, 2002)

En Venezuela, el petróleo existente en Cuenca Oriental de Venezuela, al sur de los Estados, Guárico, Anzoátegui, Monagas y Delta Amacuro concentra la mayor reserva mundial de crudos pesados y

extra-pesados. Poseen cantidades relativamente grandes de asfáltenos, compuestos aromáticos condensados, nitrógeno, oxígeno, azufre y metales pesados, con alto contenido de vanadio, tales características fisicoquímicas se muestran en la Tabla 1.2.

Las nuevas regulaciones ambientales mundiales sobre combustibles más limpios implican una disminución drástica del azufre y de los compuestos aromáticos con respecto a los valores actuales, que contribuirán más a la disminución de emisiones nocivas de SO_x, NO_x, CO y de compuestos poliaromáticos.

Tabla 1.2. Características fisicoquímicas de los crudos venezolanos

Características	Carabobo (Cerro Negro)	Morichal	Ayacucho (Hamaca)	Boscán	Tía Juana
°API	8,9	9,0	9,0	10,1	11,1
G.E (60/60 °F)	1,0078	1,0071	1,0080	0,9993	0,9920
C, %p	15,2	11,8	19,7	15,0	12,3
Vanadio, ppm	430	390	450	1220	397
Azufre, %p	3,99	3,92	3,75	5,66	2,53
Nitrógeno, %p	0,76	0,52	0,75	0,44	0,30
Asfáltenos, %p	10,1	8,6	14,3	15,2	7,5

Fuente: Lippolis, (2011).

Durante la investigación de Costa (2001), se ha llegado a la conclusión que la contaminación del aire está directamente relacionada con la pureza del combustible utilizado, incrementándose la preocupación por la contaminación ambiental, siendo las organizaciones ambientalistas los reguladores, fijando por ley, parámetros mínimos de calidad para el combustible. Debido a esto, se deben tratar las fracciones del petróleo en algunos procesos en la refinería, los cuales son de vital importancia.

Con este enfoque para reducir el contenido de sulfurados y aromáticos en los combustibles, el proceso de hidrotratamiento de destilados medios se hace cada día más importante en las refinerías. Las tendencias en el hidrotratamiento incluyen mejoras de la actividad del catalizador, a través de la formulación de nuevos catalizadores; adaptación de la reacción y de las condiciones del proceso; diseño de nuevas configuraciones de reactores y desarrollo de nuevos procesos. Por esta razón, muchos esfuerzos se han llevado a cabo para mejorar la calidad del crudo, que implica nuevas tecnologías, síntesis de nuevos catalizadores o soportes.

Para Klimova *et al.*, (2003), nuevos materiales mesoporosos, carbones, hidrotalcitas o hidroxipatitas son prometedores, de resultados interesantes que permitirán lograr niveles de azufre en los productos finales de refinación acorde a las exigencias mundiales.

Los catalizadores comerciales utilizados actualmente en los procesos de hidrotratamiento (CoMo/ γ -Al₂O₃ y NiMo/ γ -Al₂O₃) están enfrentando fuertes desafíos debido a las severas leyes medioambientales y especificaciones cada vez más rigurosas implementadas en los combustibles, por ejemplo, reducción del contenido de azufre en gasolinas de 300 a 30 ppm para el año 2006 (Li *et al.*, 1999). Esto puede incidir en un aumento sustancial en la cantidad de catalizador requerido, la disminución de rendimientos de procesamiento, el aumento del consumo de H₂, entre otros factores adversos. El costo adicional de estas modificaciones podría ser compensado con nuevos pre-tratamientos y/o catalizadores (Chu *et al.*, 1999).

Actualmente, los trabajos en hidrotratamiento están orientados a modificar el soporte utilizado de γ -Al₂O₃ (Alvez *et al.*, 2001), con la finalidad de mejorar el desempeño de estos catalizadores.

Entre los soportes atractivos para ser empleados en los catalizadores de hidrotratamiento están las hidrotalcitas, por sus excelentes propiedades físicas y químicas. Las hidrotalcitas son arcillas aniónicas formadas por hidróxidos mixtos laminares, cuyos espacios contienen aniones intercambiables.

Sus óxidos básicos mesoporosos por descomposición térmica que constituyen una clase especial de materiales inorgánicos, los cuales tienen potenciales aplicaciones en muchos campos en la catálisis heterogénea y soportes catalíticos (Raghavendera, 2007).

Los materiales tipo hidrotalcita despiertan en la actualidad un interés elevado debido a sus aplicaciones como catalizadores, precursores de catalizadores, adsorbentes e intercambiadores iónicos. Para Di Cosimo *et al.*, (1998) el estudio de reacciones catalizadas por hidrotalcitas ha atraído especial atención porque presenta ventajas importantes como son: fácil modificación de la estructura porosa y superficial, fácil separación del medio de reacción, catalizador reutilizable, dispersión homogénea de sus elementos, efectos sinérgicos entre los elementos que la componen lo que favorece sus propiedades básicas y efecto de memoria, lo que permite la reconstrucción del material.

Además, la calcinación de estos materiales permite obtener catalizadores específicos para cada reacción, con propiedades de área superficial y tamaño de poro (mesoporosos) que le permiten reaccionar con moléculas orgánicas de gran tamaño tales como: benzotiofeno, dibenzotiofeno y benzonatotiofeno presentes en los cortes de crudo a procesar, evitándose así el impedimento estérico, inevitable en sólidos microporosos aumentando la efectividad durante el proceso de hidrotratamiento.

Durante la síntesis de las hidrotalcitas se puede establecer y ajustar la composición metálica en función de los precursores, a fin de obtener materiales para el desarrollo de catalizadores básicos. Los parámetros que influyen en las propiedades de un catalizador proveniente de los óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas son: la naturaleza y la relación de cationes en las capas catiónicas y la naturaleza de aniones en la región intermedia del precursor de hidrotalcita así como la temperatura de descomposición térmica (Kustrowski *et al.*, 2005 y Macala *et al.*, 2008).

La presente investigación, es una consecuencia de la investigación desarrollada por Álvarez *et al.*, (2010), donde se sintetizaron nuevos catalizadores tipo hidrotalcita CoMo/Zn-Al utilizados en reacciones de HDS de tiofeno. Los soportes provenientes de las hidrotalcitas Zn-Al fueron sintetizados variando la relación Al/Zn-Al; estos soportes catalíticos se calcinaron a 450 °C y finalmente se impregnaron con Mo y Co. Los resultados mostraron para la reacción de HDS tiofeno una actividad catalítica del 25 %, que disminuía al aumentar el contenido de aluminio. Al comparar con las actividades del catalizador comercial (Co(Ni)-Mo/ γ -Al₂O₃) estos resultados se encuentran por debajo. En atención a los resultados obtenidos, se pretende utilizar otros metales de transición tales como: Co, Al, Ni y Fe, para efectuar distintas síntesis de las hidrotalcitas bajo diferentes condiciones de preparación y método de síntesis (co-precipitación y radiación en horno microondas) a través de un diseño de experimento factorial que involucre entre sus variables: relaciones molares entre metales, pH, temperatura de precipitación y tiempo de reacción, con el fin de observar su efecto sobre la actividad catalítica en reacciones de hidrotratamiento. Se calcinarán para ser utilizadas como soporte del catalizador, se impregnarán con los pares: Co-Mo, Ni-Mo, Nb-Mo, EDTA-CoMo con el objeto de mejorar la actividad de los catalizadores convencionales de tipo Co(Ni)-Mo/ γ -Al₂O₃.

Según las investigaciones de Weissman (1996), en la última década ha tomado importancia el estudio de la incorporación de Nb en catalizadores para reacciones de hidrotratamiento debido a sus propiedades catalíticas, las cuales representan una alternativa para el mejoramiento de los procesos de hidrodesulfuración (HDS). Una característica importante es el incremento en el número y fuerza de sitios ácidos de Lewis, así como la formación de sitios ácidos de Bronsted al adicionar óxido de niobio a la alúmina. Al preparar catalizadores para hidrotratamiento (HDT) de NiMo soportado en niobio/alúmina se encontró que para la HDS de gasóleos, la remoción de azufre se incrementa cuando se aumenta la cantidad de niobio, pero empieza a disminuir cuando se tiene más de un 5 % peso de Nb₂O₅. Estos cambios en la actividad son atribuibles a una interacción fuerte niobio-alúmina, así como a los cambios de acidez del soporte cuando se agrega niobio, específicamente al incremento en la acidez de Bronsted.

Autores como Ancheyta *et al.*, (2008) han estudiado el efecto de agentes quelantes como el EDTA en la preparación de catalizadores CoMo/ γ -Al₂O₃ y su efecto en reacciones de hidrotratamiento. Se

encontró que los cambios en la actividad de HDS con el tipo de soporte están relacionados con diferentes niveles de promoción de Mo por Co, y por cambios en los patrones de sulfuración inducidos por diferentes interacciones de los precursores de la fase activa con cada soporte. En consecuencia, estos aditivos forman complejos con el promotor que limitan la interacción del cobalto o níquel con el molibdeno y los iones Al^{3+} de la alúmina. Esto retarda la sulfuración del níquel o cobalto, lo cual permite al promotor acomodarse en las láminas de MoS_2 que se encuentran bien ordenadas favoreciendo la formación de fases mixtas: CoMoS, NiMoS y NiWS mejorándose de esta forma el rendimiento de las reacciones de hidrotratamiento.

En la investigación que se presenta a continuación se realizarán reacciones de hidrotratamiento con las moléculas modelos de tiofeno y ciclohexeno, para evaluar la actividad y selectividad catalítica de los nuevos catalizadores. En función de esta información, se realizará una selección de los mejores catalizadores, a fin de hacer pruebas de HDS, en una carga real de aceite de ciclo ligero (Light Cycle Oil, LCO), el cual es un combustible de baja calidad, debido a su pobre desempeño en el encendido del motor y su alto contenido de azufre. El LCO contiene diversos compuestos tales como: metilbenzotiofenos, dimetilbenzotiofenos, y naftotiofenos que son relativamente resistentes a la hidrodesulfuración (HDS). En la industria del petróleo, las cargas de aceite de ciclo ligero (Light Cycle Oil) conocidas por sus siglas en inglés como LCO, son residuos líquidos generados en las refinerías cuando se utiliza el craqueo catalítico fluidizado (FCC) para convertir fracciones pesadas de hidrocarburos, provenientes de etapas anteriores de refinado, en productos livianos más valiosos (Betancourt *et al.*, 2013).

Con el fin de satisfacer la creciente demanda de combustible diésel y de disponer de excedentes de fuel-oil, las refinerías están aumentando la severidad de operación de las unidades FCC. Esto aumentaría la producción de aceite de ciclo ligero (Light Cycle Oil, LCO), que puede ser utilizado como componente de mezcla en el “pool” de diésel. El LCO, sin embargo, tiene un índice de cetano bajo, una mayor densidad y altos contenidos de azufre, insaturados y aromáticos que se muestran en la Tabla 1.3.

Estas propiedades afectan negativamente la calidad del combustible diésel que se produce, lo que limita su proporción en la mezcla (Rege *et al.*, 1991). Se ha establecido un índice de cetano mínimo de 40 para mantener el contenido de aromáticos del diésel en su nivel actual del 31-34 %. Al mismo tiempo, la demanda de destilados medios de alta calidad, diésel para transporte y combustible de aviación está creciendo de forma significativa. Las refinerías están en busca de una estrategia de hidrotratamiento que permita, en el corto plazo, la reducción en los niveles de azufre, así como adaptarse a las especificaciones de aromáticos. Esto requiere una investigación activa en el desarrollo de catalizadores selectivos para la desulfuración profunda, la saturación de aromáticos y la mejora en el número de cetano (Betancourt-Figueroa *et al.*, 2012).

Tabla 1.3. Propiedades del LCO provenientes de las refinerías venezolanas

Parámetro	Valor
Densidad, g/mL ³	0,9125
Azufre, S (%peso)	1,2
Nitrógeno, N (%peso)	0,2
Aromáticos (%peso)	33
Destilación ASTM, °C	
Punto de ebullición inicial	215,5
5%	246,6
50%	276,5
95%	325,9
Punto de ebullición final	359,0

Fuente: Betancourt *et al.*, (2013).

En algunos casos, el LCO como subproducto del craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC), se ha vendido como combustible de calefacción a un bajo valor. En tal sentido, se propone una novedosa opción de mejoramiento con esta nueva serie de catalizadores utilizando como soporte los óxidos mixtos provenientes de hidrotalcitas en estudio, para lograr un hidrotratado del LCO, a fin de asegurar un alto grado de saturación de aromáticos junto a niveles ultra-bajos de azufre y nitrógeno. Resultando en un producto con un valor mejorado de número de cetanos, sin reducción significativa del peso molecular, permitiendo obtener un combustible diésel de mayor valor comercial que cumpla con los requerimientos de tipo ambiental para este tipo de derivado del crudo.

1.1. Objetivos de la investigación

A continuación se expone el objetivo general y los objetivos específicos de esta investigación.

1.1.1. Objetivo general

Evaluar óxidos mixtos provenientes de hidrotalcitas binarias: CoAl, NiAl y NiFe como soporte de catalizadores para hidrotratamiento.

1.1.2. Objetivos específicos

1. Sintetizar las hidrotalcitas binarias CoAl, NiAl y NiFe mediante un diseño de experimento con variación en las relaciones molares de sus sales metálicas y diferentes métodos de preparación.
2. Caracterizar mediante las técnicas FT-IR, DRX y DR-UV las hidrotalcitas binarias sintetizadas, a fin de conocer sus propiedades fisicoquímicas y estructurales que conlleve realizar una selección de acuerdo a estas propiedades.
3. Impregnar, bajo diversos métodos, los óxidos mixtos provenientes de las hidrotalcitas binarias seleccionadas con los pares: CoMo, NiMo, NbMo y el agente quelante (EDTA) para ser utilizados en reacciones de hidrotratamiento.
4. Caracterizar mediante las técnicas FT-IR, DRX, DR-UV y superficie BET a los catalizadores soportados en los óxidos mixtos de hidrotalcitas seleccionadas con el objeto de conocer sus propiedades.
5. Determinar la actividad catalítica de los catalizadores en la reacción de hidrotratamiento de moléculas sondas y cargas reales.

1.2. Justificación

En los últimos años, se ha generado una mayor conciencia ambientalista, de la cual ha emergido una nueva generación de científicos, tecnólogos e inclusive políticos, que enfatizan la necesidad de un cambio tecnológico en referencia a la decisión de los modelos de crecimiento de los países en vías de desarrollo, intentando con esto disminuir las emisiones de contaminantes por el uso indiscriminado de combustibles fósiles, las cuales afectan el ambiente y son las causantes de los cambios climáticos recientes.

Sin embargo, la contaminación ambiental no es un problema exclusivo de países en vías de desarrollo sino que también afecta a los países altamente desarrollados, que finalmente son los que generan la mayor cantidad de contaminantes. Es, por tanto, que en los últimos años se han realizado esfuerzos para desarrollar tecnologías que reduzcan el contenido de este tipo de compuestos en los combustibles. El proceso de hidrotratamiento es de gran relevancia ya que mediante éste se reduce el

contenido de O, N y S, familias de hidrocarburos insaturados y metales como Ni y V, principales contaminantes que contiene el crudo. En los últimos años se han realizado diversos estudios para desarrollar catalizadores que posean características particulares, que favorezcan la eliminación de los contaminantes antes mencionados, resistan las condiciones de operación requeridas para el procesamiento de cortes cada vez más pesados y que logren disminuir a los valores previstos la concentración de las fracciones más refractarias de los compuestos de azufre contenidos en el petróleo.

La legislación ambiental cada vez más estricta sobre las concentraciones permisibles de compuestos de azufre y nitrógeno, así como la disminución en la producción de petróleo liviano en Venezuela, ha hecho necesario el procesamiento de fracciones pesadas de petróleo provenientes de crudos pesados, tales como los provenientes de la Faja Petrolífera del Orinoco. Esta tendencia hace que los procesos de hidrotratamiento sean de considerable importancia debido a que los compuestos organosulfurados y organonitrogenados conforman las impurezas principales y su eliminación es esencial para cumplir con las especificaciones de los nuevos combustibles.

1.3. Alcances y limitaciones

La realización de este trabajo se limita al estudio de óxidos mixtos provenientes de hidrotalcitas binarias como soporte de catalizadores de hidrotratamiento. Se ensayará con un número reducido de sales metálicas tales como: CoAl, NiAl y NiFe en función de la disponibilidad de las mismas considerando las siguientes variables durante su síntesis: relación de metales, temperatura de adición, tiempo de cristalización, pH y otros. Todo ello en función de los rangos establecidos en la bibliografía consultada, a fin de poder especificar un diseño de experimento en la síntesis de las hidrotalcitas y establecer los efectos de dichas variables en las características estructurales y químicas de los materiales obtenidos.

En cuanto a las caracterizaciones por las diferentes técnicas: FT-IR, DRX, DR-UV y superficie BET que se emplearon en la investigación, para el caso de FT-IR y DR-UV se repetían in-situ los ensayos hasta obtener las bandas características para los materiales en estudio. Los análisis de DRX y Superficie BET estaban condicionados a un presupuesto. Sin embargo, se pudieron realizar repeticiones de los ensayos para aquellos materiales con valores considerados sospechosos.

Durante la investigación se analizará la hidrodeshidrosulfuración de moléculas sondas y luego se realizará la HDS profunda de LCO, los resultados del análisis específico de los compuestos formados se realizará mediante un análisis cromatográfico para las reacciones de HDS y HID, mientras que los productos de reacción para la muestra de LCO hidrotratadas se realizó un análisis elemental de C,H,N y S.

Para las reacciones de hidrotratamiento a escala laboratorio, se ajustarán las condiciones para llevar a cabo dicha reacción, realizando un pretratamiento (proceso de sulfuración con $\text{CS}_2\text{-H}_2$) ó activación de los catalizadores por espacio de 2 h. Esta etapa tiene como finalidad promover la fase activa formando el sulfuro de ésta y evitar el ambiente oxidante sobre la superficie del catalizador.

El número de ensayos se registrará en la Unidad de Síntesis de Materiales y Metales de Transición (SIMMET) de la Facultad de Ciencia y Tecnología (FACYT) de la Universidad de Carabobo, los mismos se realizarán a escala laboratorio en un micro reactor. El sistema de control de las reacciones será según las bondades que ofrezca el equipo de reacción a emplear. Las mejores condiciones operacionales estarán restringidas por el equipo de reacción, establecidas según investigaciones previas realizadas por Linares *et al.*, (2005).

Referencias bibliográficas

- Acevedo, Y., Niño, Z., Ramos, A. (2010). Riesgos ambientales por emisiones atmosféricas en una refinería de petróleo. *Revista Ingeniería UC*. 17 (3), 85-91.
- Ancheyta, J., Cedeño, L., Gutiérrez, A., Maity, SK., Ramírez, J., Rana, M. (2008). Support effects in CoMo hydrodesulfurization catalysts prepared with EDTA as a chelating agent. *Journal of Catalysis*. 246, 100-108.
- Álvarez, R., Tóffolo, A., Pérez, V., Linares, C. F. (2010). Synthesis and characterization of CoMo/Zn-Al mixed oxide catalysts for hydrodesulphuration of thiophene. *Catalysis Letters*. 137, 150-155.
- Alvez, G., García, R., Cid, R., Escalona, R., Gil-Llambias, N., Bol, F. (2001). hidrodesulfuración de tiofeno sobre catalizadores Ni-W y Ni-Re. Efecto del soporte. *Sociedad Chilena de Química*. 46 (3), 363-372.
- Betancourt-Figueroa, P.J., Cabrera, J., Hernández, A., Ron, A., Pinto-Castilla, S. (2012). Hidrodesulfuración catalítica de LCO con un catalizador de V-NiMo: Cinética de los componentes Organosulfurados. *Catalisis* 1, 112-120.
- Betancourt, P., Marrero, S., Pinto-Castilla, S. (2013). V\Ni\Mo sulfide supported on Al₂O₃: Preparation, characterization. *Fuel Processing Technology*. 114, 21-25.
- Cecilia, J. A., Infantes-Molina, A., Rodríguez-Castellón, E., Jiménez-López, A. (2009). A novel method for preparing an active nickel phosphide catalyst for HDS of dibenzothiophene. *Journal of Catalysis*. 263, 4-15.
- Chu, Y., Wei, Z., Yang, S., Li, C., Xin, Q., Min, E. (1999). NiMoNx/γ-Al₂O₃ catalyst for HDN of pyridine. *Applied Catalysis A: General*. 176, 17-26.
- Consejo, D.2. (03 de Marzo de 2003). *EUROPA. Síntesis de la legislación de la UE*. Recuperado el 12 de Agosto de 2013, de <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:076:0010:0019:ES:PDF>.
- Consejo, D.9. (13 de Octubre de 1998). *EUROPA. Síntesis de la legislación de la UE*. Recuperado el 12 de Agosto de 2013, de <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:1998L0070:20031120:ES:PDF>.
- Costa, A. (2001). *Estudio del sulfuro de niobio soportados para la hidrodesulfuración del tiofeno*. Trabajo de Grado, Universidad Simón Bolívar, Coordinación de Licenciatura en Química, Caracas.
- Cuevas, R., Bueno, M. T., Ramírez, J., Salcedo, C., Mar, B., Pedraza, F. (2003). Hidrotalcitas como precursores de óxidos Mg-Al sobre arcilla usados en la reducción de emisiones SO_x. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. 2, 13-25.
- Decreto N° 638. Norma sobre calidad del aire y control de la contaminación atmosférica. Gaceta Oficial de la República Bolivariana de Venezuela N° 4.899 (Extraordinario), 19 de mayo de 1999.
- COVENIN 3457:1999. Norma sobre productos derivados del petróleo, gasolinas sin plomo para motores de combustión interna, 14 de julio de 1999.
- COVENIN 662:1998. Norma sobre productos derivados del petróleo, combustible para motores diésel y gasóleo industrial, 15 de abril de 1998.
- Di Cosimo, J., Díez, I., Xu, V.K., Iglesia, M., Apesteguía, E. (1998). Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides. *Journal of Catalysis*. 178, 499-510.
- Directiva 93/12/CEE del Consejo (DOCE n° L 350, d.2. (28 de Diciembre de 1993). *EUROPA. Síntesis de la legislación de la UE*. Recuperado el 12 de Agosto de 2013, de <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1993:074:0081:0083:ES:PDF>.
- Klimova, M., Calderón, M., Ramírez, J. (2003). Ni and Mo interaction with Al-containing MCM-41 support and its effect on the catalytic behavior in DBT hydrodesulfurization. *Applied Catalysis A*. 240, 29-40.
- Kustrowski, P., Sulkowska, D., Chmielarz, L., Rafalska-Lasocha, A., Dudek, B., Dziembaj, R. (2005). Influence of thermal treatment conditions on the activity of hydrotalcite-derived Mg-Al oxides in the aldol condensation of acetone. *Microporous and Mesoporous Materials*. 78, 11-22.
- Li, S., Lee, J., Hyeon, S., Suslick, T. (1999). Catalytic hydrodenitrogenation of indole over molybdenum nitride and carbides with different structures. *Applied Catalysis A*. 184, 1-9.
- Linares, C., López, J., Scaffidi, A., Scott, C. (2005). Preparation of ZnNiMo/γ-alúmina catalysts from recycled Ni for hydrotreating reactions. *Applied Catalysis*, 292, 113-117.
- Lippolis, L. (2011). *Síntesis sonoquímica de sulfuros bimetálicos para ser empleadas como catalizadores de hidrotratamiento*. Tesis Doctoral, Universidad Central de Venezuela, Caracas.

- Macala, G.S., Robertson, A.W., Johnson, C.L., Day, Z.B., Lewis, R.S., White, M.G. (2008). Transesterification catalysts from iron doped hydrotalcite-like precursors: Solid bases for biodiesel production. *Catalysis Letters*. 122, 205-209.
- Martí, A. (2002). *Desarrollo de catalizadores carburados mágicos bimetálicos a diferentes tiempos de carburación utilizados en el proceso de HDS de tiofeno*. Recuperado el 10 de Agosto de 2013, de http://biblioteca.unefm.edu.ve/cgi-win/be_alex.exe?Acceso=T0 80000016290/0&Nombrebd=bcfmiran.
- Mohan, S., Gutiérrez-Aleandre, R., Ancheita, J.A., Cedeño, L., Maitya, S.K. (2007). Support effects in CoMo hydrodesulfurization catalysts prepared with EDTA as a chelating agent. *Journal of Catalysis*. 246 (1), 100-108.
- Passini, M.V. (Abril de 2010). *Hidrotratamiento de nafta y diésel en refinería Bahía Blanca*. Recuperado el 10 de Agosto de 2013, de <http://www.petrotecnica.com.ar/abril10/Sin/Hidrotratamiento.pdf>.
- Raghavendera, D.P. (2007). Synthesis and magnetic properties of NiFe₂-x, Al_xO₄ nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 316, 1-7.
- Rege, M., Bhojani, S., Tock, R., Narayan, R. (1991). Effects of catalytic hydrotreating on light cycle oil fuel quality. *Journal of the American Chemical Society*. 12 (30), 2586-2592.
- Sánchez-Cantú, M., Pérez-Díaz, L.M., Maubert, A.M., Valente, J.S. (2010). Dependence of chemical composition of calcined hydrotalcite-like compounds for SO_x reduction. *Catalysis Today*. 150, 332-339.
- Salazar-Soteldo, D., Maya-Yescas, R., Mariaca-Domínguez, E., Rodríguez-Salomón, S., y Aguilera-López, M. (2004). Effect of hydrotreating FCC feedstock on product distribution. *Catalysis Today*. 98 (1), 273-280.
- Tavizón, J.Á. (2011). Evaluación catalítica y caracterización de sistemas de NiW/Al₂O₃-TiO₂ para hidrodesulfuración profunda. Recuperado el 10 de Agosto de 2013, de <http://tesiuami.izt.uam.mx/uam/aspuam/presentatesis.php?recno=15572&docs=UAMI15572.pdf>.
- Weissman, J.G. (1996). Niobia-alumina supported hydroprocessing catalysts: Relationship between activity and support surface acidity. *Catalysis Today*. 28, 159-166.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2. LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA

Las causas de las emisiones de compuestos contaminantes a la atmósfera son cada día más elevadas y diversas. El incremento demográfico y la concentración en zonas urbanas de la población, el correspondiente aumento de la demanda energética, el aumento exponencial de la producción y el modelo de organización de la actividad industrial y la utilización de tecnologías productivas son los principales motivos. En la Tabla 2.1 se muestran los principales contaminantes atmosféricos, sus principales fuentes de producción y los efectos sobre la salud humana más importantes. Entre los cuales es de hacer notar que el plomo, como aditivo en la gasolina vehicular, ha sido eliminado.

Tabla 2.1. Fuentes y efectos tóxicos de los principales contaminantes atmosféricos

Compuesto	Fuente	Toxicidad
CO	Transporte	Envenenamiento en la sangre
NO _x	Combustión a alta temperatura	Irritante
COV	Smog fotoquímico en presencia de NO ₂ y O ₃	Carcinógeno
SO _x	Combustión de compuestos azufrados	Diversos, embolia pulmonar
O ₃	Formación en presencia de NO ₂ , O ₂ y radiación solar	Congestión pulmonar
Pb	Vehículos de gasolina	Daños al sistema nervioso, anemia
NH ₃	Agricultura, ganadería, pesca y fuentes naturales	Daños vías respiratorias
Gases de efecto invernadero	Combustión, transporte, tratamiento de residuos, agricultura y ganadería	Calentamiento atmosférico, desequilibrio climático

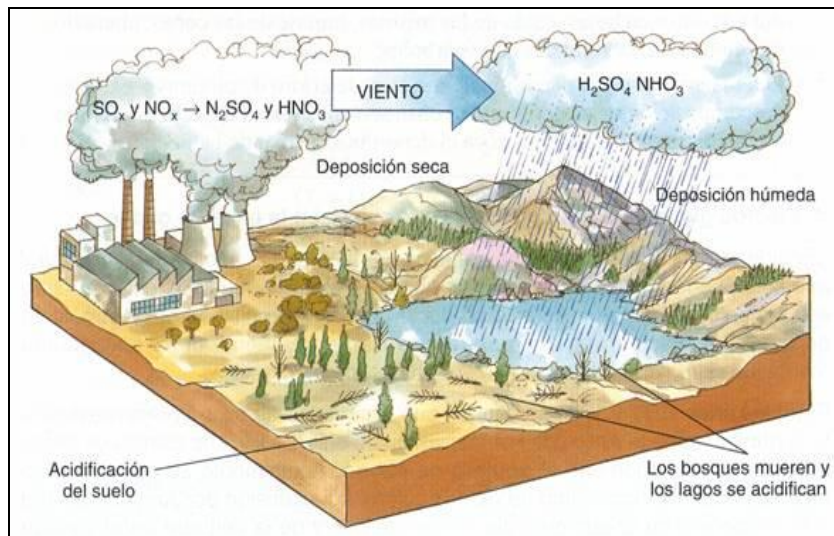
Fuente: Kiely (1999).

En los ecosistemas, la variada contaminación afecta a la vegetación, ya que lesiona cada hoja, reduce la fotosíntesis, y contribuye a la acidificación del suelo con las consecuentes pérdidas de la agricultura. Es especialmente dañina para los ecosistemas acuáticos, al contribuir a la acidificación de los cuerpos de agua, así como mermar los recursos pesqueros. Por otra parte, genera pérdidas económicas por su efecto en los materiales, ya que corroe los metales, deteriora cables eléctricos, el papel, los textiles, las pinturas, los materiales de construcción y los monumentos históricos. En ocasiones se obtienen beneficios en algunas cosechas agrícolas que, al exponerse a un incremento en las concentraciones de SO_x y NO_x, necesitan menos fertilizante (European Commission, 2005). Estos beneficios, sin embargo, dependen considerablemente de los niveles de su concentración en la atmósfera. La exposición crónica a contaminantes tales como el ozono (O₃) y el dióxido de azufre (SO₂), puede retrasar el comienzo del desarrollo primaveral de los árboles, dando como consecuencia un proceso de senectud prematura y de defoliación durante el otoño. Estos procesos conllevan a un desarrollo anual reducido y finalmente la pérdida del vigor de los árboles y su declinación. Dicho impacto es precedido por una falta de retención de las acículas (hojas, largas y muy delgadas, puntiagudas, como

las de los pinos, cedros, y otras especies) más viejas de los árboles (Instituto Nacional de Ecología, 2003).

2.1. Impacto ambiental: Lluvia ácida

Aún en nuestros días, el petróleo cubre casi el 40 % de la demanda mundial de energías primarias, todos los aspectos relativos a su explotación incurren en numerosos impactos ambientales. Después del carbono y el hidrógeno, el azufre es el elemento químico más abundante en el crudo, oscilando entre el 0,05 y 5 % en peso. La calidad del crudo está disminuyendo, a medida que se van agotando los mejores yacimientos, extrayéndose crudos con mayores contenido en azufre. Ese azufre se encuentra en compuestos orgánicos, tales como mercaptanos, disulfuros, sulfuros y tiofenos. Durante la combustión del crudo se produce la emisión de productos sulfurados a la atmósfera, especialmente en las actividades industriales y en el transporte. El azufre se emite directamente como óxidos de azufre, o indirectamente como ácido sulfhídrico procedente del refinado del crudo o de la limpieza del gas natural antes de su distribución. Estos óxidos de azufre en la atmósfera, en contacto con vapor de agua, se convierten en ácido sulfúrico, regresando a la superficie dando lugar a lo que se conoce como: lluvia ácida, comprendiendo este término también la niebla y la nieve ácida (Figura 2.1).



Fuente: Garcés y Hernández., (2004)

Figura 2.1. Fuentes de origen de la lluvia ácida.

La lluvia ácida se refiere a la precipitación pluvial con un pH menor que 5,6 mientras que la precipitación neutral debería tener un pH de 7. Los principales componentes de la lluvia ácida típicamente incluyen los ácidos nítrico y sulfúrico, que pueden formarse por la combinación de óxidos de nitrógeno y de azufre con el vapor de agua en la atmósfera. Adicionalmente, el tamaño de las partículas de sulfato también tiende a ser pequeño (diámetros de 0,2-0,9 μm); en consecuencia, pueden ser un componente significativo de las partículas finas y afectar adversamente la visibilidad.

El SO_2 puede producir SO_3 y H_2SO_4 y sales del ácido sulfúrico tal como se muestran las siguientes reacciones según Garcés y Hernández (2004), donde los carbonatos son reemplazados por sulfatos, los cuales son más solubles en agua.



En general, la lluvia ácida precipita lejos de la fuente de contaminación primaria, originando además un problema transfronterizo. Sin embargo, éste no es el único problema, dado que el alto contenido en azufre también genera problemas técnicos, como el envenenamiento de catalizadores, corrosión, etc. En relación con la salud, la combustión del azufre induce la formación de aerosoles de sulfato. Estudios epidemiológicos de la Agencia de Protección Ambiental Americana (EPA) han reportado que el tamaño medio de tales aerosoles ronda valores de 2,5 μm , ocasionando severos problemas en el sistema respiratorio. En términos de salud pública, la introducción de combustibles de bajo contenido de azufre significaría, para el periodo 2006-2030, que se evitarán 56.000 muertes, 166.000 casos de bronquitis crónica y 78.371.000 días perdidos de trabajo y de actividad restringida, representando un beneficio monetario presente de 11,4 miles de millones de dólares norteamericanos (Alcántar y Cruz, 2011).

En consecuencia, los contaminantes atmosféricos pueden ejercer una amplia gama de efectos adversos para la salud humana, que pueden ser agudos y, más frecuentemente, crónicos. Entre ellos es posible mencionar: la disminución del flujo de aire en las vías respiratorias a nivel sub-clínico en los niños y en la población general, deterioro del rendimiento físico aun en personas sanas irritación de las mucosas oculares y del tracto respiratorio superior; disminución de la resistencia a las infecciones del aparato respiratorio; menoscabo de la función pulmonar en los niños y en la población sana (Schindler *et al.*, 1998; Mena, 2011).

2.2. Regulaciones ambientales

En Venezuela el soporte legal lo comprende principalmente la Constitución de la República Bolivariana de Venezuela (1999), en su artículo 127 se hace énfasis sobre la preservación del ambiente y conservación del equilibrio ecológico, como instrumento para impulsar el desarrollo sustentable del país. También, la Ley Orgánica del Ambiente (2006) en su artículo 12, enfatiza el trabajo conjunto entre el Estado y la sociedad para lograr una adecuada calidad ambiental que beneficie el desarrollo y bienestar tanto de los seres humanos como de los demás elementos del ambiente.

El Decreto Nº 638 (1999) tiene como objetivo establecer las normas para el mejoramiento de la calidad del aire y la prevención y control de la contaminación atmosférica, producidas por fuentes fijas y móviles capaces de generar emisiones gaseosas y partículas, los estándares de la USEPA para determinar grado de peligrosidad o impacto que esto pueden causar (Tabla 2.2). Sólo se establecen límites de exposición de emisiones de contaminantes para fuentes fijas. Mientras que, los combustibles venezolanos usados en motores de combustión interna tanto de gasolina como diésel cumplen las especificaciones dictadas por la Comisión Venezolana de Normas Industriales en COVENIN 3457:1999 (máximo de 0,06 % p/p de azufre en la gasolina) y COVENIN 662:1998 (máximos 0,5 y 1,5 % p/p de azufre para el diésel mediano y pesado respectivamente).

A nivel internacional específicamente en el caso de Estados Unidos, la Agencia de Protección al Ambiente determinó que los beneficios en la salud humana y en el ambiente por la reducción del azufre eran 10 veces mayores que los costos, con beneficios netos de U\$86 mil millones de dólares (EPA, 1999), (EPA, 2000).

Por otra parte, las modificaciones aprobadas en 1990 en el Acta del Aire Limpio (CAA) en los límites máximos de contaminantes permitidos en los combustibles, hacen prever una drástica reducción de las cantidades máximas de estos contaminantes en gasolina, diésel y combustibles en general en un corto plazo (Rodríguez, 2012).

Tabla 2.2. Estándares nacionales e internacionales para algunas emisiones

Contaminante de Aire	Regulación Venezolana (Decreto 638. Art.10)		Estándares USEPA (40 CFR parte 50)
SO ₂	Refinación de petróleo	4200 mg/m ³	
	Centrales térmicas de fuel oil	3000 mg/m ³	70
	Instalaciones que utilizan fuel oil	3400 mg/m ³	
PM ₁₀	Calderas y hornos	120 mg/m ³	
	Refinación de petróleo	Regeneración de unidades de craqueo 50 mg/m ³	50
NO ₂		n/a	100

Fuente: Acevedo *et al.*, (2010) y Decreto 638 (1995).

En Europa, los combustibles de ultra bajo azufre fueron considerados por sí solos, sin el beneficio adicional de normas de emisiones más estrictas. Ahí, el incremento en el rendimiento energético fue el principal beneficio, siendo éste de 2 mil millones de dólares. Además el potencial para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero es un beneficio sustancial de los combustibles de bajo azufre (Blumberg *et al.*, 2003).

A inicios de los años 70 comenzó a desarrollarse una política en varios países, como Japón, Estados Unidos y Alemania, para establecer un programa que contribuyera a reducir los niveles de los agentes contaminantes en las emisiones de las fuentes fijas. Posteriormente la mayor parte de los países desarrollados y en vías de desarrollo adoptaron medidas similares. Producto de estas políticas, a comienzos de los años 80, las emisiones de contaminantes a la atmósfera habían disminuido en toda Europa. En la Tabla 2.3 aparecen los objetivos perseguidos para los NO_x en Europa (Erisman *et al.*, 2003).

Las disposiciones legales europeas actualmente según la Directiva del Consejo de la Unión Europea (1999) establecen como valor límite para la protección de la salud humana, 200 µg NO₂/m³ por hora y de 30 µg NO₂/m³ (año) para la protección de la vegetación (se mide NO y NO_x, expresando el valor como NO₂). Desde 1984 la Agencia de Regulaciones Ambientales (EPA) ha establecido un límite superior de 9,8 Kg de SO_x por 1000 Kg de coque quemado (300 ppm) en unidades de craqueo catalítico (FCC).

La tendencia actual es establecer niveles aún menores para estas unidades (Cuevas *et al.*, 2003). Los nuevos límites de nivel de azufre en gasolina y en gasóleo, que comenzaron a regir en la Comunidad Europea y en Estados Unidos a partir del primero de enero del 2005 se encuentran entre 30-50 ppm. De hecho, cero emisiones de azufre; por lo tanto, cero contenidos de azufre será la tendencia para los próximos 10 años. Esto hace que se requiera producir en las refinerías combustibles de ultra bajo azufre, por lo que el punto clave es lograr tecnologías de desulfuración eficientes (Babich y Moulijn, 2013).

Tabla 2.3. Metas para la reducción de los NOx en el aire para Europa

Política/Contaminante	Año base	Año Objetivo	Reducción (%)
UNECE-CLRTAP (UNECE, Comisión Económica de Naciones Unidas para Europa)			
NOx ^b	1987	1994	Estabilización
SOx ^a	1990	2010	50
NH ₃	1990	2010	12
5 ^{to} Plan Ambiental conocido como V Programa de Acción Ambiental de la Comunidad Europea	1990	2000	30
NOx			
Directiva Nacional de los Estándares de Emisiones (NECD)			
NOx	1990	2010	55
NH ₃	1990	2010	21

a: Meta del Protocolo de Gothenburg para multicontaminantes

b: Meta del 1er Protocolo de NOx

2.3. Hidrotratamiento (HDT)

2.3.1. Tratamientos de depuración

La eliminación de contaminantes en las emisiones se puede lograr de dos formas principalmente: sustrayendo los precursores de los contaminantes desde el combustible, o por medio del tratamiento de los gases residuales antes de ser liberados a la atmósfera con pre y post-combustión respectivamente. Algunos de los métodos de eliminación de los precursores contaminantes en la pre-combustión consisten en el cambio de los catalizadores de hidrotratamiento (HDT) por otros más activos, la modificación en las condiciones de operación de las refinerías y la alteración del esquema actual del proceso de hidrotratamiento. El cambio en las condiciones de operación en una refinería presenta como principal desventaja que los equipos poseen un límite de resistencia y el costo de operación se incrementa al trabajar en condiciones más severas.

El cambio en el esquema actual de los procesos de hidrotratamiento en más de una fase, incrementa el costo inicial debido a que actualmente las operaciones de HDT se llevan a cabo en una sola unidad. Eventualmente, cualquiera de estos dos métodos requerirá de catalizadores más activos, ya sea en una probable segunda unidad de proceso o porque el límite de operación de los equipos sea alcanzado.

Por tanto, los tratamientos de depuración se llevan a cabo tanto sobre los productos intermedios como sobre los productos finales del refino. El principal objetivo es la eliminación de los compuestos sulfurados. Los principales tratamientos de depuración pueden agruparse en refinación física y química.

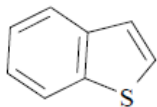
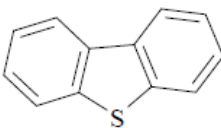
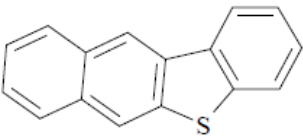
Refinación física: Aplicado generalmente sobre fracciones pesadas como aceites pesados y residuos de la destilación primaria. Los principales tratamientos son el desparafinado, el desasfaltado, la extracción con disolventes (sistema líquido-líquido) y la decoloración.

Refinación química: Aplicado sobre todo en las fracciones lubricantes, que se tratan bien con ácido sulfúrico, mediante lavado con álcali. Dentro del refino químico, uno de los principales procesos es el hidrotratamiento, que consiste en una hidrogenación catalítica a presión.

Este tratamiento actualmente tiende a aplicarse a varios tipos de gasóleos por las restricciones legales referentes a la emisión de compuestos azufrados a la atmósfera. En los casos en que el único propósito del hidrotratamiento es la eliminación del azufre, se denomina al tratamiento hidrodesulfuración. En la Tabla 2.4 se presentan los compuestos orgánicos sulfurados más comunes en las fracciones del petróleo.

Los procesos de hidrotratamiento tienen dos funciones básicas, una es mejorar las características de los productos terminados al alcanzar sus especificaciones, en términos de calidad y emisiones estándar (contenido de azufre en particular). El segundo, es preparar las alimentaciones a unidades de conversión en la refinería tales como: isomerización, reformación, craqueo catalítico e hidro craqueo cuyos catalizadores son sensibles a impurezas de azufre para catalizadores metálicos, nitrógeno para catalizadores ácidos y metales de todos los tipos (Tavizón, 2011).

Tabla 2.4. Compuestos orgánicos más comunes presentes en las cargas de petróleo

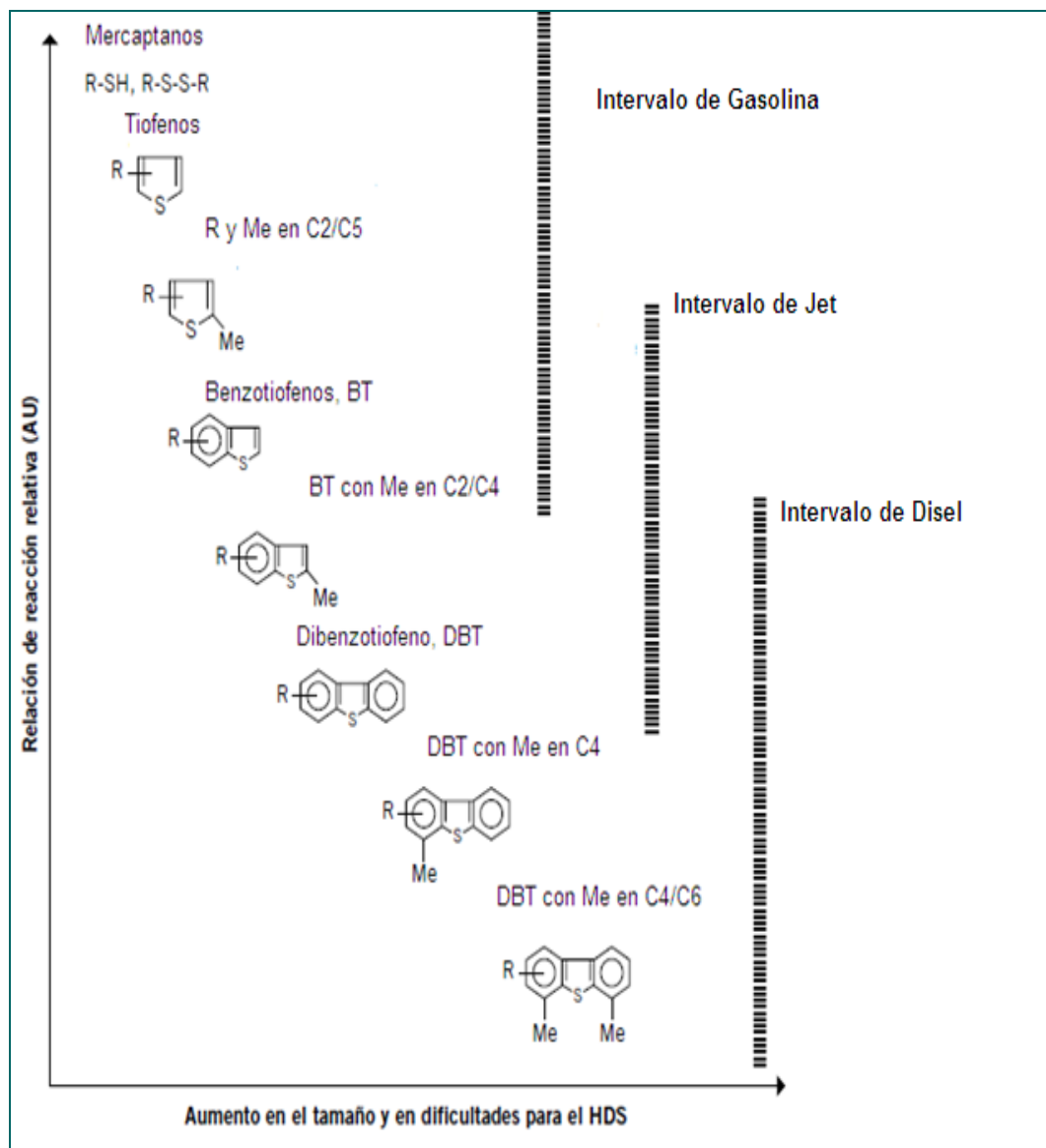
Tipos de compuesto	Estructura
Tioles	$R-SH$
Disulfuros	$R-S-S-R'$
Sulfuros	$R-S-R'$
Tiofenos	
Benzotiofeno	
Dibenzotiofeno	
Benzonatotiofeno	

Fuente: Tavizón (2011).

Las impurezas presentes en los derivados del petróleo son parte integral de compuestos heteroátomos en el crudo, que están conformados por átomos distintos al carbono e hidrógeno como: el azufre, nitrógeno, oxígeno, níquel, vanadio, hierro, sodio, calcio, y otros menos comunes. El tipo de compuesto que contiene la impureza, también depende del rango de destilación del corte de petróleo. Por ejemplo, destilados livianos, como nafta y kerosén, contienen azufre en forma de mercaptanos, sulfuros, polisulfuros, tiofenos y tiofenos sustituidos. Destilados medios, como el gasoil y el gasoil de vacío, pueden contener además moléculas más pesadas, tipo benzotiofeno y dibenzotiofeno (Figura 2.2). Los residuos contienen compuestos aún más pesados, como los benzonatotiofenos y poli-aromáticos heterocíclicos con uno o más anillos tiofénicos (Tavizón, 2011). Además de las impurezas, los cortes de petróleo a hidrotratar pueden contener productos insaturados, susceptibles de hidrogenarse. En primer lugar se encuentra los aromáticos y poli-aromáticos, cuyo número de anillos aromáticos se incrementa

con el rango de destilación; siguen en segundo lugar las olefinas compuestos originalmente ausentes en los cortes del petróleo, pero presentes en ciertas alimentaciones a los procesos de hidrotratamiento, debido a que provienen de unidades previas de craqueo.

La hidrodesulfuración de fracciones del petróleo es uno de los procesos de mayor relevancia en la industria petrolera para producir combustibles limpios, porque incide directamente en la reducción del contenido de azufre en los combustibles. Es importante destacar que a medida que el crudo es más pesado el contenido de contaminantes como el azufre es



Fuente: Passini (2010).

Figura 2.2. Contaminantes presentes en diferentes cortes de crudo.

mayor, generándose diversos estudios para disminuir su contenido usando catalizadores comerciales a base de Mo en el proceso de HDS. Además de su importancia ambiental, estos catalizadores tienen la capacidad de reducir la corrosión de los equipos y motores donde se usan estos hidrocarburos; esta clase de compuestos es catalíticamente activo para muchas reacciones de transferencia de hidrógeno (Ramanathan y Oyama, 1995).

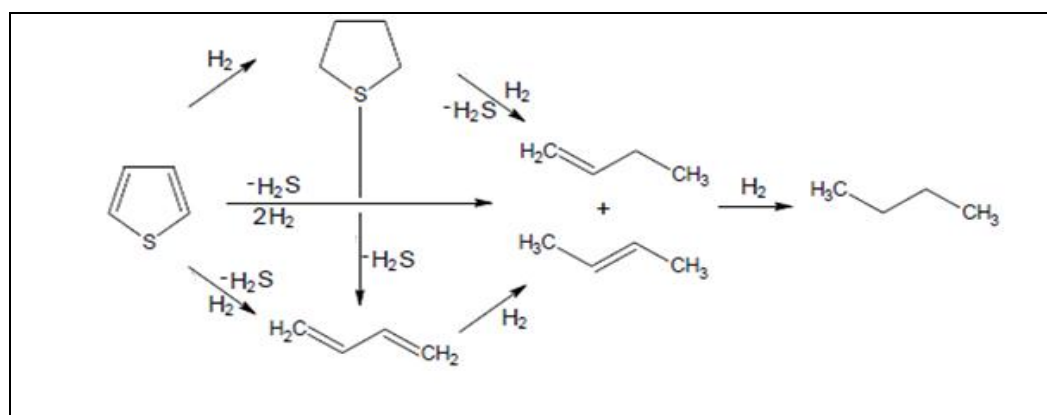
En la actualidad, tan sólo el proceso físico-químico conocido como hidrodesulfuración (HDS) resulta económicamente viable para la desulfuración de las principales fracciones destiladas y por tanto, es generalmente utilizado en las refinerías (Gary y Handwerk, 1980).

Hoy por hoy, 20 millones de barriles de crudo de petróleo son tratados diariamente en el mundo, usando temperaturas superiores a los 300 °C, y presiones que rondan las 100 atm. Pero a medida que se intentan reducir los contenidos de azufre en las fracciones del crudo, se hacen necesarias condiciones más drásticas de temperaturas y presión en el proceso de HDS, elevando por tanto los costes y riesgos en las instalaciones (Allan y Davis, 2007).

Las estructuras tiofénicas se han usado ampliamente en los estudios de desulfuración, ya que son representativas del tipo de compuestos de azufre que suelen encontrarse en las fracciones del petróleo. De estos compuestos modelos, el más ampliamente usado es el tiofeno.

El esquema de reacción, propuesto para la HDS de tiofeno tomado de Coulier, (2001), generalmente más aceptado se muestra en la Figura 2.3. En este esquema se considera que la reacción tiene lugar en tres etapas: Rotura del enlace C-S para dar 1,3 butadieno, hidrogenación del butadieno a 1 buteno con posterior isomerización de éste a cis y trans buteno e hidrogenación de las tres olefinas a butano.

En trabajos posteriores de los autores Desikan y Amberg (1963) y Owens y Amberg, (1962) se confirmaron estos resultados, viendo que la HDS de tetrahidrotiofeno (THT) daba lugar a productos distintos que la HDS de tiofeno. Los estudios cinéticos que se han realizado sobre la HDS de tiofeno han sido muy numerosos (Vrinat, 1983).



Fuente: Coulier (2001).

Figura 2.3. Mecanismos propuestos para el HDS de tiofeno.

2.3.2. Catalizadores

Los catalizadores están formados por varios componentes: agente activo, promotor y soporte. El agente activo es propiamente la sustancia catalítica que produce la aceleración de una reacción química específica. Como fase activa se utilizan metales del grupo 6. Los promotores son sustancias químicas que se agregan al agente activo con el objeto de mejorar sus principales cualidades, tales como actividad, selectividad y estabilidad. Dichas sustancias están constituidas por los metales de los grupos 8 al 10. Éstas son muy poco activas catalíticamente, pero adicionadas al agente activo, aumentan significativamente la eficiencia de éste, aunque, en general, se encuentran en una proporción muy inferior a la del agente activo. El soporte es un material inactivo en la reacción, posee gran área superficial, porosidad, y cuya función principal es extender el área del catalizador. Por ello, el área superficial y la porosidad del soporte son factores fundamentales a la hora de su escogencia (Klimova *et al.*, 2003).

Los catalizadores utilizados industrialmente para los procesos de hidrotratamiento se fabrican con base a molibdeno (Mo) o tungsteno (W), teniendo ambas actividades comparables. Sin embargo, el Mo es más económico y se utiliza preferentemente. El Mo se soporta en γ -alúmina, en forma de óxido, después de varias etapas de preparación y finalmente se activa, con una mezcla conteniendo azufre, pues los sitios activos se encuentran en las especies Mo_xS_y . También se utilizan promotores como el cobalto (Co) o níquel (Ni), siendo el catalizador de $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, más activo en reacciones de hidrodesulfuración (HDS) y el $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, en reacciones de hidrodesnitrogenación (HDN) e hidrogenación (HID) de compuestos insaturados. De cualquier forma, es necesario conocer las características de la alimentación para elegir el catalizador más adecuado ya que las reacciones de HDS, HDN se realizan en la misma unidad y el catalizador de NiMo puede ser utilizado en vez del de CoMo en reacciones de HDS.

Breysse *et al.*, (1991), analizaron el efecto de diversos soportes en la actividad y estructura de los sulfuros metálicos utilizados en los catalizadores comerciales de HDT (Co, Mo, W, Ni), comparando cada soporte con el soporte comercial de alúmina. Los catalizadores soportados en carbón presentan actividad catalítica superior a los de alúmina debido a una baja interacción metal-soporte y a un incremento en la dispersión; sin embargo, el carbón presenta desventajas debido a su baja resistencia mecánica, alta micro-porosidad y alto sinterizado de la fase activa. La sílica también presenta una baja interacción con la fase activa pero no presenta una mayor actividad que los catalizadores comerciales.

Vasudevan y Fierro (1996) analizaron también el efecto del soporte en reacciones de HDS. Estos autores señalan que los estudios en los últimos años se han centrado en soportes zeolíticos para estas reacciones, debido a la actividad catalítica de las propias zeolitas, y a la gran resistencia al envenenamiento por azufre y nitrógeno. Sin embargo, se presentan diversos problemas para su aplicación como son los inherentes al método de preparación, ya que no se puede incorporar adecuadamente el molibdeno a la estructura de la zeolita. También se presentan dificultades relativas a la difusión interna de reactivos y productos cuando la fase activa se encuentra dentro de las cavidades zeolíticas; o bien ocurren problemas por formación de coque y la rápida desactivación de los catalizadores con el incremento en la acidez de las zeolitas. Pero en general, se observa un incremento en la actividad inicial con el incremento de la acidez de los distintos soportes, sugiriendo un cierto efecto sinérgico entre la fase activa y los sitios ácidos del soporte. Si se lograra obtener un soporte con acidez moderada, la desactivación sería menor y la actividad sería mejorada (Welters *et al.*, 1994).

Reardon *et al.*, (1998) estudiaron al Mo soportado en γ -alúmina, titanio y γ -alúmina impregnadas por titanio, sugiriendo que la diferencia de actividades presentada por los diferentes soportes, se encuentra principalmente relacionada con la formación de especies inactivas cuando el Mo se soporta en γ -alúmina, y no a la morfología del MoS_2 . Esta inactividad del Mo se genera debido a que existe una fuerte interacción entre el Mo y el soporte de alúmina, por tanto el molibdeno no se sulfura y permanece inactivo en la HDS. Se indica que la impregnación de la γ -alúmina con titanio propicia que no se formen tales especies.

Recientemente se ha encontrado que el sulfuro de niobio es una fase activa interesante para hidrodesulfuración. Sin embargo, en soportes tradicionales como alúmina o sílice presentan una fuerte interacción que dificulta la sulfuración. Romero *et al.*, (2003) utilizaron el Nb como dopante del catalizador convencional para hidrotratamiento, $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La activación del catalizador fue realizada a presión atmosférica con dos mezclas sulfurantes: $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ y $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$. Durante la investigación se encontró que la actividad en HDS de tiofeno sobre $\text{Mo-Nb}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se incrementó cuando éste fue sulfurado con $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ a 400 °C. Los investigadores atribuyen los cambios en la actividad a la mejor dispersión del Mo por modificación de la superficie catalítica. En consecuencia, al incorporar Nb al catalizador de $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ la actividad en HDS de tiofeno se incrementa, debido a que el Nb promueve cambios en la dispersión del Mo presente, favoreciendo la formación de polimolibdatos y de especies activas más reducibles y sulfurables. Cuando el catalizador $\text{MoNb}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es activado con la mezcla $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ se obtiene

la mayor actividad catalítica, atribuible a un efecto sinérgico del Nb sobre el Mo, que promueve una mayor facilidad de generación de sitios activos para HDS.

Por otra parte, en los catalizadores industriales se ha utilizado una gran variedad de aditivos para promover la formación de la fase mixta CoMoS tipo II. Los aditivos en los catalizadores de HDT pretenden aumentar la dispersión de la fase activa, disminuir la interacción promotor-soporte, incrementar la interacción metal-promotor y finalmente aumentar la fase altamente activa CoMoS tipo II (Dugulan, 2008). Los aditivos clásicos en los catalizadores de hidrotratamiento son de tres tipos: moléculas carbonosas sulfuradas, agentes quelantes y aditivos catiónicos o aniónicos.

Las primeras publicaciones que mencionan la utilización de agentes quelantes sobre los catalizadores convencionales de HDT datan de la segunda mitad de los años ochenta. Una patente presentada por la compañía Shell describe, por ejemplo, el uso del ácido nitriloacético (NTA) para mejorar la actividad del NiMo o CoMo soportado en sílice. Las actividades en hidrogenación, hidrodeshidrogenación e hidrodeshidrosulfuración son de dos a cinco veces superiores que un catalizador típico comercial (Thompson, 1986). Posteriormente, se probaron otros aditivos sal di-amonio del ácido etileno diamino tetraacético (diA-EDTA), ácido 1,2-ciclohexanodiamina-N,N,N',N'-tetraacético (CyDTA) y etileno diamina (EN)-; sobre diversos sistemas catalíticos y en diferentes reacciones. El efecto de los aditivos quelantes se observa principalmente en catalizadores promovidos como NiMo/ γ -Al₂O₃, NiW/ γ -Al₂O₃ o CoMo/ γ -Al₂O₃ y no se observan modificaciones importantes sobre catalizadores tipo Mo/ γ -Al₂O₃ o W/ γ -Al₂O₃.

En general, estos aditivos forman complejos con el promotor que limitan la interacción del cobalto o níquel con el molibdeno y los iones Al³⁺ de la alúmina. Esto retarda la sulfuración del níquel o cobalto, lo cual permite al promotor acomodarse en las láminas de MoS₂ que se encuentran bien ordenadas favoreciendo la formación de una fase mixta: CoMoS, NiMoS y NiWS. Los aditivos quelantes tienen poco efecto sobre el molibdeno, excepto a altas concentraciones (Cattaneo *et al.*, 2001).

El EDTA en catalizadores CoMo/alúmina retarda la sulfuración del complejo Co-EDTA y esto favorece la creación de sitios promotores. El efecto del soporte es analizado por la HDS en catalizadores CoMo preparados con EDTA como agente quelante. Las diferentes secuencias de impregnación de EDTA, Co y Mo afectan la actividad catalítica cambiando el orden de adición Co, Mo, EDTA se produce un pequeño efecto en la actividad catalítica del catalizador para HDS. En contraste, cambiando el soporte se producen importantes aportes en la actividad catalítica con el orden de crecimiento siguiente: γ -Al₂O₃<SiO₂< γ -Al₂O₃-MgO (Mohan *et al.*, 2007).

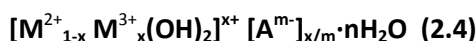
En los trabajos realizados por Takehiro *et al.*, (1998) sobre catalizadores de hidrotratamiento: CoMo/ γ -Al₂O₃, NiMo/ γ -Al₂O₃ y NiW/ γ -Al₂O₃ preparados por impregnación usando una solución acuosa que contiene los agentes quelantes: ácido nitrilotriacético (NTA), ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) o trans-1,2-ciclohexanodiamina-N,N,N',N'-tetraacético (CyDTA), observaron que los catalizadores CoMo/ γ -Al₂O₃ y NiW/ γ -Al₂O₃ promovían mayor actividad para hidrodeshidrosulfuración (HDS), así como para la hidrogenación (HID) a alta presión (5,1 Mpa), que para aquellos catalizadores preparados sin los agentes quelantes. Los catalizadores CoMo/ γ -Al₂O₃ preparados con CyDTA mostraron un 70 % mayor de actividad para HDS el benzotiofeno (BT) que el preparado sin ella. En la HID utilizando NiW/ γ -Al₂O₃ para o-xileno se obtuvo un porcentaje de 65 % mediante la adición de CyDTA. Los datos de FT-IR sugieren que el Co está altamente disperso sobre la superficie de los catalizadores cuando se prepararon con los agentes quelantes.

En conclusión, el uso de precursores quelados metálicos en la preparación de catalizadores heterogéneos ha contribuido de manera significativa a importantes acontecimientos catalíticos: reducción de contaminantes SO₂ responsables de la lluvia ácida, preparación de mejores catalizadores de hidrotratamiento y la elucidación del mecanismo donde el quelado es precursor directo de la formación de las fases catalíticamente activas y la preparación de una nueva clase de catalizadores con el apoyo de materiales mesoporosos (Jos van Dillen *et al.*, 2003).

Rana *et al.*, (2007), estudiaron reacciones de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en un reactor discontinuo a 3,3 Mpa y 340 °C. Preparando catalizadores CoMo soportados en: MgO, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃ utilizando los agentes quelantes: CyDTA, EDTA y urea. Los catalizadores CoMo preparados con urea proporcionan una actividad prometedora en comparación con otros agentes quelantes utilizados, con porcentajes de conversión de DBT del 70 % comparados con un 45 % para EDTA y 55 % para el CyDTA.

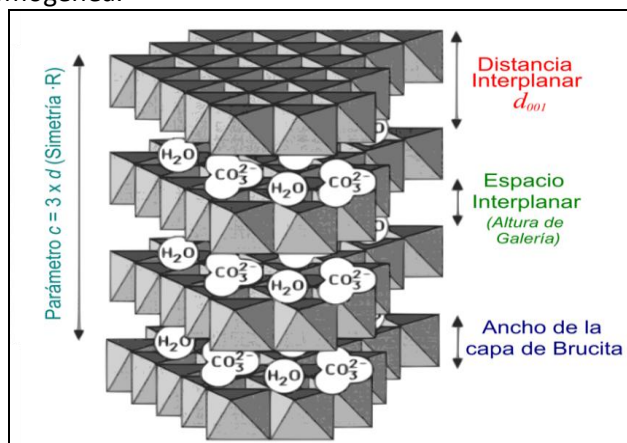
2.4. Hidrotalcitas

Las hidrotalcitas, como óxidos mixtos, son hidróxidos dobles laminares (HDLs) y presentan una estructura compuesta por láminas individuales de polihidroxicaciones bidimensionales con exceso de carga positiva (Figura 2.4), que es compensada por aniones hidratados que se sitúan en el espacio inter-laminar (Courson *et al.*, 2002). Las hidrotalcitas se pueden representar mediante la siguiente fórmula química:



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 $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$ y m representa la máxima cantidad de agua. Las láminas de estos materiales están compuestas por unidades estructurales constituidas por cationes divalentes (normalmente Mg^{2+} , proveniente de la brucita), coordinados octaédricamente por grupos OH^- . Cada unidad octaédrica comparte sus vértices con tres octaedros contiguos que forman a lo largo una lámina bidimensional infinita. La sustitución de un catión divalente por un catión trivalente (normalmente Al^{3+}) en la lámina crea un exceso de carga que ha de ser compensada por un anión intercambiable situado en espacio inter-laminar, que contiene además moléculas de agua. El anión que tiene mayor afinidad hacia las láminas debido a su densidad de carga y su tamaño es el ión carbonato, CO_3^{2-} . Los metales con las cargas divalentes y trivalentes, pueden acomodarse en la red cristalina rodeada de grupos OH^- en la estructura de brucita como capas. El valor de la relación x orientará el grado de pureza de la hidrotalcita sintetizada. En la Tabla 2.5 se presentan los valores de rango óptimo obtenidos por diferentes autores. También tiene una marcada influencia en el número de octaedros formados, densidad de los mismos, así como en el valor de "a" de los parámetros de red (Cavaní *et al.*, 1991).

Al someter las hidrotalcitas a tratamientos térmicos ocurren diversos cambios en el material (Parthasarathi *et al.*, 2000). El primer cambio conlleva al colapso de las láminas del material dando lugar a una mezcla de nivel atómico de óxidos metálicos, los cuales tienen entre sus propiedades alta área superficial y dispersión homogénea.



Fuente: Cavaní *et al.*, (1991)

Figura 2.4. Estructura de una hidrotalcita.

En este proceso de descomposición térmica se pueden observar dos principales transiciones endotérmicas: la primera correspondiente a la pérdida de agua inter-laminar en el intervalo de temperatura entre 77-297 °C y una segunda transición a mayores temperaturas producto del desprendimiento de los grupos hidroxilo de las láminas del material y del aniones inter-laminares.

Tabla 2.5. Valores óptimos de x para obtener hidrotalcitas

X	Compuesto	Referencia
0,25-0,44	MgAlOH-HTlc	Pausch et al, ref.23
0,23-0,33	MgAlOH-HTlc	Mascolo et al., ref 60
0,20-0,33	MgAlClO ₄ -HTlc	Brindley et al., ref 17
0,17-0,33	MgAlCO ₃ -HT	Gastuche et al., ref 9
0,20-0,337	MgAlCO ₃ -HT	Miyata, ref 19
0,10-0,34	MgAlCO ₃ -HT	Miyata, ref 11
0,15-0,33	MgAlCO ₃ -HT	Sato et al, ref 75
0,17(0,2)-0,33	NiAlCO ₃ -HTlc	Brindley et al., ref 17
0,25-0,34	NiAlCO ₃ -HTlc	Kruissink et al., ref 94
0,20-0,41	NiAlCO ₃ -HTlc	Sato et al, ref 75
0,25-0,35	ZnCrCO ₃ -HTlc	Del Piero et al., ref 140

Fuente: Cavaní *et al.*, (1991).

Para Ferreira *et al.*, (2004), al someter el material hidrotalcita a temperaturas más allá de las requeridas para efectuar su transición a óxido mixto, se llega a la formación de la fase espinela, la cual se caracteriza por su estructura meta-estable y baja cristalinidad.

Por otra parte, una de las características de los HDLs es el efecto memoria, consiste en la reconstrucción de la estructura laminar original (colapsada) durante el tratamiento térmico, al ser puestos en contacto con una solución conteniendo aniones, los cuales pueden ser iguales a los de su origen u otros. El efecto memoria los hace excelentes adsorbentes de compuestos aniónicos en solución acuosa. Las hidrotalcitas frescas poseen una basicidad que es mucho menor que la observada en los óxidos mixtos resultantes de su calcinación.

Una de las hipótesis de este comportamiento es que el agua presente en las hidrotalcitas frescas y que es eliminada durante el tratamiento térmico, inhibe el acceso a los sitios básicos en la superficie del material.

Los compuestos con estructuras tipo hidrotalcitas, tienen propiedades atractivas catalíticas como precursores catalíticos y soportes. Muchos de estos óxidos mixtos han sido preparados a partir de sus sales metálicas seguido de una descomposición térmica controlada. Poseen grandes áreas superficiales que van desde 100 a 300 m²/g y son de naturaleza básica (Howard *et al.*, s/f).

En general, las hidrotalcitas calcinadas generan óxidos mixtos deshidratados y deshidroxilados que se usan como catalizadores en reacciones tales como: condensación aldólica, reformación de hidrocarburos con vapor de agua, reacciones de hidrogenación, oxidación y soportes para catalizadores Ziegler-Natta entre otras más.

Se tienen estudios donde se prepararon hidrotalcitas MgAl, NiAl y CoAl mediante métodos convencionales y radiación de microondas, evaluando la actividad catalítica en reacciones de apertura nucleofílica de óxido de estireno usando cianuro de trimetilsilano y pirrolidina, obteniéndose fracciones de conversión del epóxido del 100 %. La reacción se lleva a cabo de forma más limpia evidenciándose la propiedad de adsorbente de impurezas propias de las hidrotalcitas (Negrón *et al.*, 2000).

Andersson *et al.*, (1999), en su investigación sobre nuevos catalizadores para disminuir el contenido de azufre en gasolina estudiaron el efecto de tres grupos entre los cuales se tiene: Zn soportado sobre alumina, titanio e hidrotalcita, el segundo constituido por diferentes metales Zn, Mn y

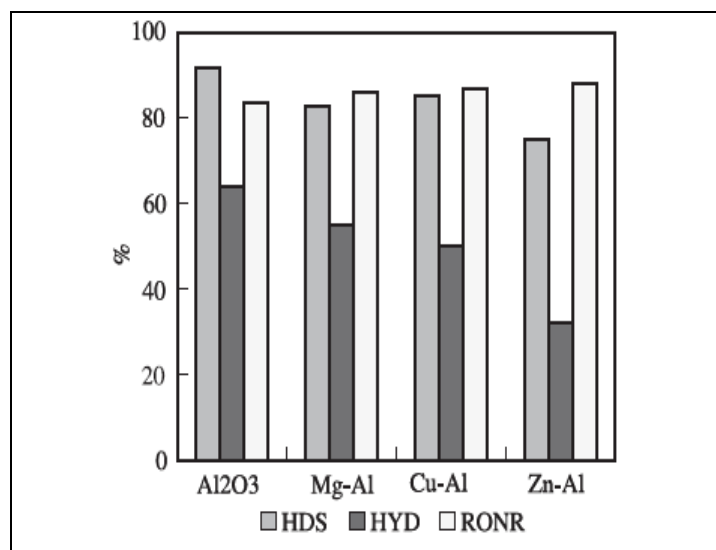
Zr sobre alúmina y por último Zn y Co sobre hidrotalcita. Para el primer grupo, el porcentaje en la reducción de azufre fue: 25, 50 y 75 % para el Zn soportado sobre alúmina, titanio e hidrotalcita respectivamente. En el segundo, los porcentajes fueron: 25, 50 y 70 % respectivamente y para el último grupo evaluado, los porcentajes fueron 75 y 30 %. La alta remoción de azufre es atribuida posiblemente a la poca cantidad de sitios ácidos existentes en los catalizadores, reportándose la siguiente actividad: Zn/hidrotalcita > Zr/alúmina > Zn/Titanio > Mn/alúmina.

Yin *et al.*, (2002) citado por Syed *et al.*, (s/f) utilizó el método de dispersión mono-capa para preparar varios catalizadores básicos soportados. Compara las reacciones de HDS y la selectividad en hidrogenación de olefinas para tres catalizadores: CoMo/ γ -Al₂O₃ tradicional, CoMo sobre el óxido de los compuestos tipo hidrotalcita y CoMo preparado por dispersión mono-capa. Ellos encontraron que la selectividad con el catalizador preparado mediante el método de dispersión mono-capa es la más alta.

Hidrotalcitas de MgAl y ZnCr han sido analizadas para el hidrotratamiento de sulfuro de difenilo (DDF), obteniéndose rendimientos de 82 % y 60 % respectivamente en la distribución de productos: benceno y benzenotriol (trazas). Al calcinar la hidrotalcitas los rendimientos bajan alrededor de 40 % pero sigue siendo mayor a los valores obtenidos sin catalizador alrededor de 1 % (Sharma *et al.*, 1990).

Ramesh y Olson, (1996) investigaron la hidrodesulfuración del bitumen venezolano que contiene una gran cantidad de compuestos azufrados y organometalicos como níquel y vanadio. Prepararon diferentes catalizadores entre los cuales se tienen: zeolita Y impregnada con níquel-molibdeno, hidrotalcita impregnada con molibdeno, zeolita Y impregnada con níquel-tungsteno, zeolita Y entre otras. Estos sólidos fueron evaluados en reacciones de HDS comparándola con un catalizador comercial (AMOCAT); los rendimientos para la reacción de hidrodesulfuración fueron de 32, 8, 22 y 39 % respectivamente para cada uno de los catalizadores mencionados anteriormente.

Ruiyu *et al.*, (2003), a partir de las hidrotalcitas: MgAl, Zn-Al y CuAl, prepararon los catalizadores: CoMo/ γ -Al₂O₃+MgAl; CoMo/ γ -Al₂O₃+ZnAl; CoMo/ γ -Al₂O₃+CuAl y CoMo/ γ -Al₂O₃. Con las hidrotalcitas se logró aumentar la selectividad de catalizadores para la hidrodesulfuración de compuestos que contienen azufre sobre hidrogenación de olefinas (Figura 2.5).



Fuente: Ruiyu *et al.*, (2003).

Figura 2.5. Actividad y selectividad de los catalizadores en la hidrodesulfuración de gasolina proveniente de FCC.

Lográndose los mejores resultados con MgAl, porque tiene mayor número de sitios básicos por unidad de área comparada con la alúmina. El orden creciente para la actividad catalítica en la reacción de

hidrodesulfuración fue la siguiente: $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{MgAl}(\text{HT}) > \text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{CuAl}(\text{HT}) > \text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{ZnAl}(\text{HT})$, mientras que para la reacción de hidrogenación de olefinas y reducción del número de octano se obtuvo lo siguiente: $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{ZnAl}(\text{HT}) < \text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{CuAl}(\text{HT}) < \text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{MgAl}(\text{HT}) < \text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Por otra parte, nuevos catalizadores de Pd/Pt con proporciones en el radio iónico de 3, 4 y 5,5 respectivamente fueron soportados sobre un óxido mixto básico de MgAl obtenido por calcinación de una hidrotalcita comercial (SASOL, D). Todas las muestras mostraron actividad de hidrogenación, destacando el papel de la acidez en las reacciones de apertura del anillo hacia la formación de productos de alto peso molecular (HMW), que tiene un efecto potenciador en el índice de cetano en la fracción obtenida. Estos catalizadores muestran porcentajes de conversión del naftaleno por encima del 93 %; y con cantidades crecientes de dibenzotiofeno (DBT) desde 1000 ppm hasta 3000 ppm en peso se obtienen porcentajes de conversión por encima del 98 %. El resultado se atribuye a una posible contribución de los sitios básicos provenientes de la hidrotalcita calcinada como precursor que promueve su alta actividad de hidrodesulfuración (HDS). Por lo tanto, los catalizadores de Pd/Pt sobre base de MgAl(O) pueden ser considerados una alternativa interesante para HDA, con una reducida, pero significativa, actividad en la síntesis de compuestos HMW por hidrogenólisis en reacciones catalizadas principalmente por Pt para altas relaciones de radio iónico (Albertazzi *et al.*, 2004).

Álvarez *et al.*, (2010), prepararon nuevos catalizadores a partir de óxidos mixtos de ZnAl, que fueron sintetizados, caracterizados y probados en la reacción de HDS de tiofeno. Cada soporte catalítico fue sintetizado utilizando relaciones molares de Al/(Al+Zn) entre 0,0 a 1,0. Los soportes se calcinaron a 450 °C y finalmente impregnado con Mo y Co calcinándose nuevamente a 450 °C. Antes de la impregnación, éstos sólidos se caracterizaron mediante DRX y FT-IR, después de la impregnación se realizaron mediciones de área de superficie por BET y temperatura programada reducción (TPR).

Los resultados mostraron que la fase hidrotalcita se forma entre relaciones Al/(Al+Zn) de 0,20 y 0,33. Al aumentar el contenido de Al, una fase de Al_2O_3 ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$) emerge junto con la fase de hidrotalcita que disminuye a medida que aumenta el contenido de Al. Los resultados correspondientes a la reacción de HDS tiofeno mostraron una actividad catalítica máxima para relaciones molares de 0,25; en este caso la actividad catalítica disminuyó con el contenido de Al. Los resultados señalaron que existe una composición ideal para la producción de la fase de hidrotalcita entre 0,20 a 0,33 y que finalmente, pueden ser utilizados con éxito en reacciones de HDS.

Durante la investigación realizada por Arias *et al.*, (2013), se prepararon catalizadores de hidrotratamiento para mejorar la calidad de los combustibles diésel y para satisfacer las regulaciones ambientales que son cada día más estrictas con respecto a contenido de azufre y compuestos aromáticos. Se utilizaron óxidos mixtos con áreas altas a partir de la síntesis de compuestos tipo hidrotalcita utilizando como anión tereftalato y relaciones metálicas Al/(Al+Ni) en el rango de 0,3-0,8 por intercambio iónico con heptamolibdato de amonio. Los óxidos mixtos calcinados tenían superficies comprendidas entre 26-221 m²/g, los catalizadores fueron sulfurados *in situ* y posteriormente probados en las reacciones de hidrogenación en forma simultánea con dibenzotiofeno (DBT) HDS y tetralina (THN) en un reactor discontinuo de alta presión a 613 K y 70 bar.

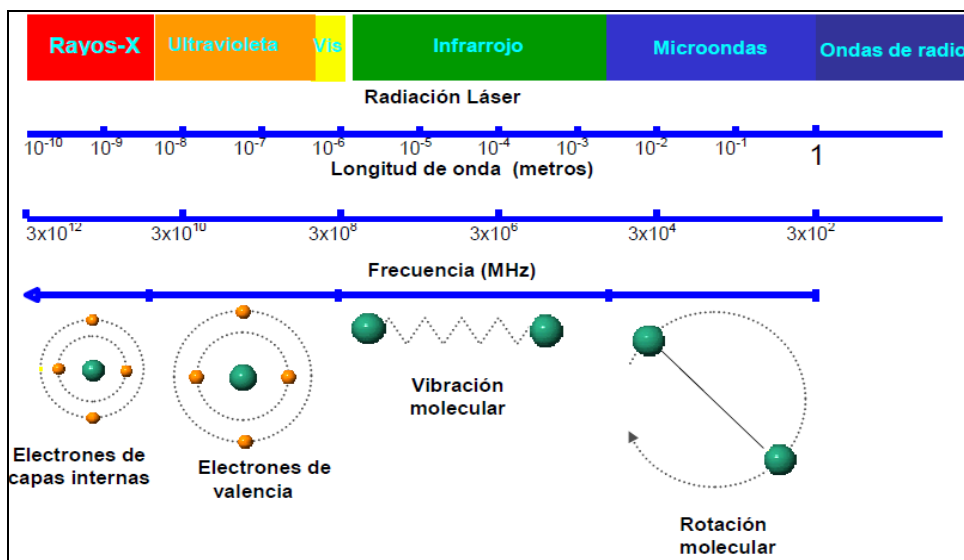
Los catalizadores presentaron mayor actividad específica, tanto para las HDS y las reacciones HDA y una alta selectividad para la hidrogenación ruta anillo (HID) en la HDS de DBT de un catalizador convencional NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Se obtuvieron valores de HDS para el DBT 0,30 a 0,43 y de 0,36 para el catalizador convencional. Las relaciones de formación obtenidas para el ciclohexilbenzeno (CHB) a a bifenil (BPH) están en el rango de 1,1 a 1,5 y al utilizar NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se obtiene 0,43.

2.4.1. Métodos de síntesis

La síntesis de estos materiales tipo hidrotalcita se llevan a cabo utilizando diferentes técnicas, a través de reacciones de precipitación tales como: sal-óxido, sal-base y sal-hidróxido. El método sal-base es el más utilizado para la preparación de HDLs. Este método es llamado síntesis de co-precipitación (CP) de las sales metálicas que van a formar parte de las láminas en la capa de brucita. La facilidad de este proceso ha propiciado que se hayan preparado gran cantidad de compuestos donde se varía la composición de las láminas y la región inter-laminar (Cavani *et al.*, 1991). Su síntesis consiste en preparar dos soluciones, una solución básica generalmente formada por hidróxido de sodio (NaOH) y carbonato de sodio (Na_2CO_3), y otra una mezcla de metales ($\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+}$) a partir de sus nitratos, para luego añadir la solución de NaOH/ Na_2CO_3 a la solución de los cationes.

Para los investigadores Klopogge *et al.*, (2004) y Miyata (1980) son muchos los factores importantes en la precipitación de compuestos tipo hidrotalcita, entre éstos se cuentan la naturaleza del catión y anión, su relación metálica, pH, temperatura de precipitación, tiempo de cristalización y el método de precipitación.

Una de las áreas de investigación de interés actual son los métodos no convencionales para la síntesis de los materiales antes citados, a fin de acelerar y promover el curso de las reacciones. Entre ellos, se encuentra el uso del calor controlado por radiación de microondas con el fin de acelerar las reacciones. El empleo de la radiación de microondas se ha incrementado como método de tratamiento de muestras de laboratorio. Se presenta como una alternativa limpia, barata y conveniente de calentamiento, que ofrece resultados con alto rendimiento y tiempos de reacción cortos. Una microonda (Figura 2.6) es una forma de energía electromagnética que se ubica en la zona de bajas frecuencias en el espectro electromagnético, localizada en la región de longitud de onda entre 1mm -1m y en frecuencias de 0,3-300 GHz (Martínez, 2007).



Fuente: Martínez (2007)

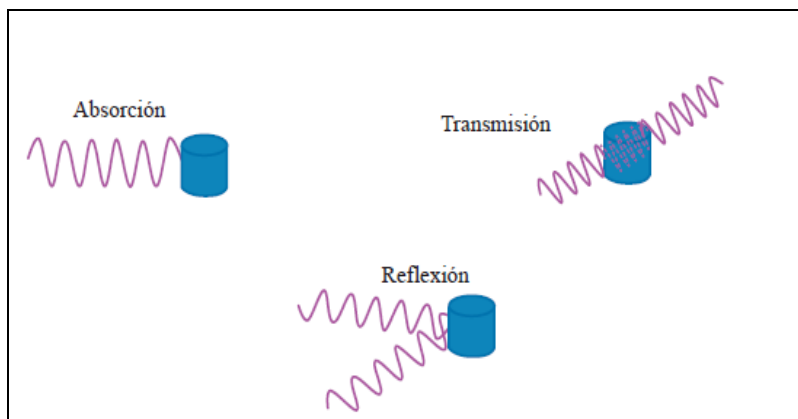
Figura 2.6. Ubicación de la radiación microondas en el espectro electromagnético

Una onda electromagnética tiene una componente eléctrica y una componente magnética. La componente eléctrica de una onda electromagnética puede ser reflejada, transmitida o absorbida por los materiales. En función de la interacción de las microondas con la materia encontramos los siguientes grupos (Figura 2.7):

Materiales reflectantes: Materiales conductores con electrones libres, como los metales, que reflejan la radiación y no permiten que la onda electromagnética atraviese el material.

Materiales transparentes: Materiales con una baja pérdida dieléctrica o aislantes, como el vidrio, que permiten que la onda atraviese el material con una pequeña atenuación.

Materiales absorbentes: Es el caso de los materiales dieléctricos, son capaces de absorber la onda electromagnética y transformarla en calor (Prado-Gonjal y Morán., 2011).



Fuente: Prado-Gonjal y Morán (2011)

Figura 2.7. Tipos de interacción del campo magnético con los materiales

Las principales características del calentamiento por microondas son las siguientes:

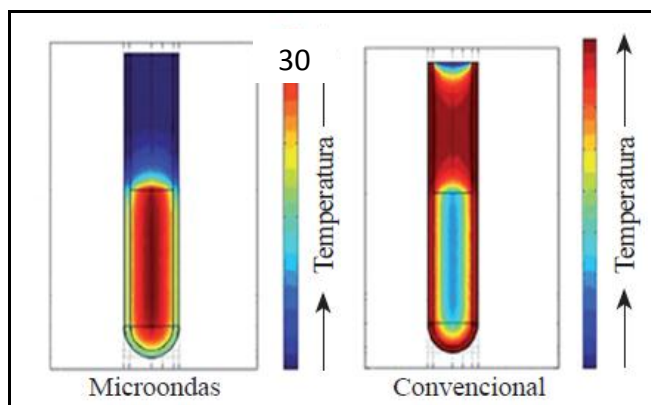
Radiación penetrante: En un tratamiento térmico convencional, la energía es transferida al material mediante conducción y convección creando gradientes térmicos. Sin embargo, en el caso del calentamiento por microondas, la energía se transfiere directamente al material mediante una interacción a nivel molecular con el campo electromagnético (Figura 2.8). La profundidad que alcanza la radiación varía en función del material y de otros factores como las propiedades dieléctricas y magnéticas, la frecuencia y potencia del microondas, la temperatura, la conductividad, el tamaño y la densidad del material.

Calentamiento rápido: El empleo de microondas reduce significativamente el tiempo de procesamiento respecto a las síntesis convencionales, manteniendo las propiedades e incluso muchas veces mejorándolas. Sin embargo, hay que tener cuidado para prevenir la creación de puntos calientes durante un calentamiento tan rápido; ya que las reacciones se aceleran entre 10 y 1.000 veces cuando se realizan asistidas por microondas.

Calentamiento selectivo de los materiales: Las microondas se pueden emplear para efectuar un calentamiento selectivo, algo que no es posible en los tratamientos convencionales. Dependiendo de las características del material empleado (propiedades dieléctricas, tamaño y estructura molecular) y su habilidad para acoplarse con el campo eléctrico y/o magnético de las microondas, el calentamiento se localiza en ciertas regiones.

Efectos no-térmicos: Incluyen todo aquello que es distinto al calentamiento de los métodos convencionales y que no puede ser predicho ni explicado fácilmente basándose en la diferencia de perfil de temperaturas entre el calentamiento por microondas y el convencional. El debate actual radica en la

presencia de algún tipo de efecto entre el campo eléctrico y las interfases de las partículas, la posible formación de un plasma causado por la radiación microondas o el aumento de la difusión en los sólidos por efectos de segundo orden.



Fuente: Prado-Gonjal y Morán (2011)

Figura 2.8. Comparación de la distribución de la temperatura durante un calentamiento microondas y uno convencional.

La aplicación de estas tecnologías es un tema de gran actualidad por las perspectivas de mejoras que suponen (Benito *et al.*, 2004 y Benito *et al.*, 2009). Durante la radiación por microondas se produce un calentamiento volumétrico, que permite mejorar las propiedades físicas, preparar nuevos materiales que no se pueden obtener por otros métodos, disminuir el tiempo de síntesis, tiempo de cristalización y ahorrar energía con un mayor rendimiento. Además, es un procedimiento económico y respetuoso con el medio ambiente, entre otros. El calentamiento se produce debido al campo eléctrico alterno que provoca un rápido movimiento de las especies polares que tratan de alinearse con ese campo. Por tanto, la resistencia a dicho movimiento genera calor que facilita el proceso de síntesis (Prado-Gonjal y Morán., 2011). Sin embargo, el control de la síntesis depende de parámetros como la relación molar o la potencia de la irradiación con microondas. Sólo el control de estas variables permitirá obtener hidrotalcitas con estructuras y morfologías adecuadas (Rivera *et al.*, 2006).

2.5. Diseño de experimentos

Montgomery (2004) indica que investigadores de prácticamente todos los campos de estudio llevan a cabo experimentos, por lo general para descubrir algo acerca de un proceso o sistema particular. En una perspectiva más formal, un experimento puede definirse como una prueba o serie de pruebas en las que se hacen cambios deliberados en las variables de entrada de un proceso o sistema para observar e identificar las razones de los cambios que pudieran observarse en la respuesta de salida.

En este mismo orden de ideas, el diseño estadístico de experimento es el proceso de planificarlo para obtener datos apropiados, que puedan ser analizados mediante métodos estadísticos, con objeto de producir conclusiones válidas y objetivas.

2.5.1. Diseño factorial 2^k

Este tipo de diseños factoriales son muy utilizados en experimentos donde intervienen varios factores, con el objeto de estimar el efecto conjunto de éstos sobre la respuesta. Es importante resaltar la existencia de varios casos especiales que son usados en los trabajos de investigación, además que son la base de otros diseños valiosos desde el punto de vista práctico (Montgomery 2004). El de mayor

importancia es aquel que tiene varios factores ("k"), y cada uno de ellos consta de dos niveles, denominado diseño factorial 2^k . Los niveles pueden ser cuantitativos (presión, temperatura o tiempo) o cualitativos (presencia o ausencia del factor, maquinas distintas, cambio de operador). Asimismo, este tipo de diseño es muy útil en las primeras fases de un trabajo experimental, donde probablemente existan muchas variables a investigar. La ventaja reside en la disminución del número de corridas a partir de un diseño factorial completo, implicando un ahorro de tiempo, dinero y además se reduce la posibilidad de error en los datos experimentales, por el menor número de corridas. De él se obtienen los factores que influyen significativamente a la variable respuesta.

El término diseño experimental describe las siguientes fases de un experimento: identificación de factores que afectan a los resultados de un experimento, minimización del efecto de los factores desconocidos o incontrolados, análisis estadístico para separar los efectos de cada factor y descubrir el de otros no conocido. A continuación se describe una terminología específica en el ámbito del diseño experimental:

Factor: Variable cuya influencia se considera significativa sobre la respuesta. Se debe previamente analizar cuáles son los factores clave que influyen en la respuesta para incorporarlos en el diseño de experimento.

Nivel: Valores que toman los factores en los distintos experimentos.

Respuesta: Variable cuyo valor viene determinado por una combinación predeterminada de factores con unos niveles establecidos.

Matriz: Conjunto de niveles codificados de los distintos factores que se utilizaran en la serie de experimentos.

Repeticiones: Indica el número de veces en que se repite un mismo experimento con el mismo valor para cada factor.

Efecto: Valor numérico que cuantifica la influencia que tienen un determinado factor sobre la respuesta.

Interacción: Evalúa el grado de dependencia que puede tener dos o más factores entre sí.

2.5.2. Diseño factorial fraccionado 2^{k-p}

Un diseño factorial fraccionado 2^{k-p} significa una fracción a la mitad del diseño factorial completo 2^k ; es decir, se debe escoger un bloque que sea una fracción de $1/p$ del total de combinaciones de tratamientos (con $p < k$). Se usa el símbolo 2^{k-p} para designar un experimento fraccionado a $1/2p$. En estos diseños lo que tendremos que hacer es elegir p generadores independientes o el número de fracciones. Hay k factores a 2 niveles cada uno. El número de combinaciones de tratamientos es 2^k , distribuidas en $2p$ bloques de 2^{k-p} combinaciones de tratamientos en cada una.

Se reducen el número de corridas experimentales y al mismo tiempo proporciona información de los efectos considerados relevantes por jerarquización de los mismos; es decir son más relevantes los efectos principales, seguidos por las interacciones dobles, luego las triples, cuádruples, etc. (Gutiérrez y De La Vara, 2005).

Referencias bibliográficas

- Acevedo, Y., Niño, Z., Ramos, A. (2010). Riesgos ambientales por emisiones atmosféricas en una refinería de petróleo. *Revista Ingeniería UC*. 17 (3), 85-91.
- Acta del aire limpio de California, (CAA). (2004). <http://www.epw.senate.gov/envlaws/cleanair.pdf>.
- Albertazzi, S., Busca, G., Finocchio, E., Glockler, R., Vaccari, A. (2004). New Pd/Pt on Mg/Al basic mixed oxides for the hydrogenation and hydrogenolysis of naphthalene. *Journal of Catalysis*. 223, 372-381.
- Alcántar F. S., Gómez, J. M. (2011). Análisis de la distribución de azufre en productos, emisiones de SOx y la recuperación del mismo en el sistema nacional de refinación. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 2 (27), 153-163.
- Álvarez, R., Tóffolo, A., Pérez, V., Linares, C. F. (2010). Synthesis and characterization of CoMo/Zn-Al mixed oxide catalysts for hydrodesulphuration of thiophene. *Catalysis Letters*. 137, 150-155.
- Allan, D., Davis, P.E. (2007). Revisión de las operaciones de refinación: Una mirada por detrás del cerco. *Oilfield Review*. 16-27.
- Andersson, P.-O.F., Pirjamali, M., Jaras, S.G., Boutonnet-Kizhing, M. (1999). Cracking catalyst additives for sulfur removal from FCC gasoline. *Catalysis Today*. 53, 565-573.
- Arias, S., Licea, Y.E., Palacio, L.A., Faro Jr., A.C. (2013). Unsupported NiMoAl hydrotreating catalysts prepared from. *Catalysis Today*. 213, 198-205.
- Babich, I.V., Moulijn, J.A. (2013). Science and technology of novel processes for deep desulfurization. *Fuel*. 82, 607-631.
- Benito, P., Labajos, F., Rives, V. (2004). Incidencia de la radiación microondas en la cristalinidad de materiales laminares. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 43 (1), 58-56.
- Benito, P., Labajos, F., Rives, V., (2009). Microwares and layered double hydroxides: A smooth understanding. *Pure and Applied Chemistry*. 81 (8), 1459-1471.
- Blumberg, K.O., Walsh, M.P., Pera, C. (2003). *The international council on clean transportation (ICCT)*. Recuperado el 28 de Septiembre de 2013, de http://www.theicct.org/sites/default/files/publications/LowSulfur_ICCT_2003.pdf.
- Breyse, M., Portefaix, J.L., Vrinat, M. (1991). Support effects on hydrotreating catalysts. *Catalysis Today*. 489-505.
- Cattaneo, R., Rota, F., Prins, R. (2001). An XAFS Study of the Different Influence of Chelating Ligands on the HDN and HDS of γ -Al₂O₃-Supported NiMo Catalysts. *Journal of Catalysis*. 199 (2), 318-327.
- Cavaní, F., Trifiro, F., Vaccari, A. (1991). Hidrotalcite-Type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today*. 11, 171-301.
- Constitución de la República Bolivariana de Venezuela. Gaceta Oficial de la República Bolivariana de Venezuela Nº 5.908 (Extraordinario), 12 de febrero de 1999.
- Coulier, L. Hydrotreating model catalysts from characterization to kinetics. (2001). Recuperado el 28 de Septiembre de 2013, de <http://alexandria.tue.nl/extra2/200113414.pdf>.
- Courson, C., Khalfi, A., Mahzoul, H., Hodjati, S., Moral, N., Kiennemann, A., (2002). Experimental study of the SO₂ removal over a NOx trap catalyst. *Catalysis Communications*. 3 (10), 471-477.
- COVENIN 3457:1999. Norma sobre productos derivados del petróleo, gasolinas sin plomo para motores de combustión interna, 14 de julio de 1999.
- COVENIN 662:1998. Norma sobre productos derivados del petróleo, combustible para motores diésel y gasóleo industrial, 15 de abril de 1998.
- Cuevas, R., Bueno, M.T., Ramírez, J., Salcedo, C., Mar, B., Pedraza, F. (2003). Hidrotalcitas como precursores de óxidos MgAl sobre arcilla usados en la reducción de emisiones SOx. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. 2, 13-25.
- Decreto Nº 638. Norma sobre calidad del aire y control de la contaminación atmosférica. Gaceta Oficial de la República Bolivariana de Venezuela Nº 4.899 (Extraordinario), 19 de mayo de 1999.
- Desikan, P., Amberg, C.H. (1963). Catalytic hydrodesulphurization of thiophene. IV. The methylthiophenes. *Canadian Journal of Chemistry*. 41, 1966-1971.
- Directiva 1999/30 del Consejo. (1999). Consejo de la Unión Europea. Recuperado el 28 de Septiembre de 2013, de <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1999:163:0041:0060:ES:PDF>.
- Dugulan, A. I., Hensen, E.J.M., van Veen, J.A.R.. (2008). High-pressure sulfidation of a calcined CoMo/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalyst. *Catalysis Today*. 130 (1), 1117-125.

- EPA. (1999). Environmental Protection Agency. *Washington, D.C. USA*. Recuperado el 28 de Septiembre de 2013, de http://lobby.la.psu.edu/024_Low_sulfur_Gasoline/Agency_Activities/EPA/EPA_Regulatory_Impact_Analysis.pdf.
- EPA. (2000). Environmental Protection Agency. *Washington, D.C. USA*. Recuperado el 28 de Septiembre de 2013, de <http://www.epa.gov/otaq/highway-diésel/regs/exec-sum.pdf>.
- Erisman, J.W. (2003). The European perspective on nitrogen emission and deposition. *Environment International*. 2-3, 311-325.
- European Commission. (2005). Recuperado el 27 de Septiembre de 2013, de http://ec.europa.eu/research/energy/pdf/kina_en.pdf.
- Ferreira, O. P., Alves, O.L., Gouveia, D.X., Souza, A.G., De Paiva, J.A., Mendes, J. (2004). Thermal decomposition and structural reconstruction effect. *Journal of Solid State Chemistry*. 177, 3058-3069.
- Gary, J. H., Handwerk, G.E. (1998). Refino de petróleo: tecnología y economía. Editorial Reverté. España.
- Garcés, G., Hernández, M.L. (2004). La Lluvia ácida: un fenómeno fisicoquímico de ocurrencia local. *Revista Lasallista de Investigación*. 1 (002), 67-72.
- Gutiérrez-Pulido, H., De la Vara Salazar, R. (2005). Análisis y Diseño de Experimentos. México, México: McGrawHill Interamericana
- Howard, B.H., Boff, J.J., Zarochak, M.P., McDonald, M.A. (s.f.). *U. S. Dept. of Energy-Pittsburgh Bnergy Technology Center P.O.* Recuperado el 28 de Septiembre de 2013, de http://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/40_1_ANAHEIM_0495_0196.pdf.
- Instituto Nacional de Ecología. (2003). Dirección general de investigación sobre la contaminación urbana, regional y global. *México*. Recuperado el 27 de Septiembre de 2013, de http://www.inecc.gob.mx/descargas/calair/rep_tuxpan_171203.pdf.
- Jos van Dillen, A., Terorde, R.J., Lensveld, D.J., Geus, J.W., de Jong, P.K. (2003). Synthesis of supported catalysts by impregnation and drying using. *Journal of Catalysis*. 216, 257-264.
- Kiely, G. (1999). *Ingeniería ambiental. Fundamentos, entornos, tecnologías y sistemas de Gestión* (Vols. II-III). Madrid, España: McGraw - Hill.
- Klimova, M., Calderón, M., Ramírez, J. (2003). Ni and Mo interaction with Al-containing MCM-41 support and its effect on the catalytic behavior in DBT hydrosulfurization. *Applied Catalysis A*. 240, 29-40.
- 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.
- Ley Orgánica del Ambiente. Gaceta oficial de la República Bolivariana de Venezuela Nº 5.833 (Extraordinario), 22 de diciembre de 2006.
- Martínez G. (2007). Análisis de parámetros microestructurales: Tamaño de cristalita y microdeformación de compuestos tipo hidrotalcita de cobalto, Tesis Maestro en Ciencias. México D.F: Instituto Politécnico Nacional.
- Mena, W. (2011). *Medicina Ecológica*. (U. T. Ecuador, Ed.) Recuperado el 28 de Septiembre de 2013, de www.medicinaecologica.org/archivos/GUIA_SAD.pdf.
- Miyata, S. (1980) Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition. *Clays and Clay Minerals*. 28, 50-56.
- Mohan S, R., Gutiérrez-Aleandre, A., Ancheyta, J., Cedeño, L., Maitya, S. K. (2007). Support effects in CoMo hydrosulfurization catalysts prepared with EDTA as a chelating agent. *Journal of Catalysis*. 246 (1), 100-108.
- Montgomery, D. (2004). Design and analysis of experiments. (5^{ta} ed). Jhon Wiley & Sons, INC. New York.
- Negrón, G., Soto, L., Guerra, A., Lomas, L., Méndez, J. (2000). Preparación de hidrotalcitas mediante radiación de microondas. *Revista de la Sociedad Química de Mexico* .44 (4), 251-256.
- Owens, P.J., Amberg, C.H. (1962). Hydrosulfurization of Thiophene II. Reactions over a Chromia Catalyst. *Canadian Journal of Chemistry*. 40, 941-946.
- Parthasarathi, B., Rajamathi, M., Hegde, M.S., Kamath, V.P. (2000). Thermal behaviour of hydroxides, hydroxysalts and hydrotalcites. *Bulletin of Materials Science*. 23(2), 141-145.
- Passini, M. V. (Abril de 2010). Hidrotratamiento de Nafta y Diésel en Refinería Bahía Blanca. Recuperado el 10 de Agosto de 2013, de <http://www.petrotecnia.com.ar/abril10/Sin/Hidrotratamiento.pdf>.
- Prado-Gonjal, J., Morán, E. (2011). Síntesis asistida por microondas de sólidos inorgánicos. *Anales de la Real Sociedad Española de Química*. 107(2), 129-136.
- Ramanathan, S., Oyama, S. (1995). New catalysts for hydroprocessing: Transition metal carbides and nitrides. *Journal of Physical Chemistry*. 99, 16365-16372.

- Ramesh, S., Olson, E.S. (1996). Hydrotreating technology for pollution control: catalysts, catalysis, and processes. Recuperado el 02 de Noviembre de 2013, de http://www.google.co.ve/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0CDgQFjAA&url=http%3A%2F%2Fweb.anl.gov%2FPCS%2Facsfuel%2Fpreprint%2520archive%2Ffiles%2F40_3_CHICAGO_0895_0604.pdf&ei=Z5Z1UsinDerksATy2YGIBA&usg=AFQjCNHjHyV8CziUw1YWKa5sDyOcEuSgig&sig2=.
- Rana, M.S., Capitaine, E.M., Leyva, C., Ancheyta, J. (2007). Effect of catalyst preparation and support composition on hydrodesulfurization of dibenzothiophene and Maya crude oil. *Fuel*. 86, 1254-1262.
- Reardon, J., Datye, A.K., Sault, A.G. (1998). Tailoring alumina surface chemistry for efficient use of supported MoS₂. *Journal Catalysis*. 173, 145-146.
- Rivera, J-A., Fetter, G., Bosch, P. (2006). Microwave power effect on hydrotalcite synthesis. *Microporous and Mesoporous Materials*. 89, 306-314.
- Rodríguez, N., (2012). Análisis de la reducción del azufre en el combustible diésel en El Salvador, Guatemala, Honduras y Nicaragua. Superando obstáculos en la integración energética en Centroamérica y Sudamérica (CEPAL-GIZ). México D.F.
- Romero, R.A., Ramírez, J., Cedeño, L. (2003). Estudio de la activación y caracterización de catalizadores de Mo soportados en alumina modificada con NB. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. 2, 75-81.
- Ruiyu, Z., Changlong, Y., Huiji, Z., Chenguang, L. (2003). Synthesis, characterization, and application of hydrotalcites in hydrodesulfurization of FCC gasolina. *Fuel Processing Technology*. 81, 201-209.
- Schindler, C.U., Ackermann-Liebrich, L., Monn, P.C. (1999). Associations between lung function and estimated average exposure to NO₂ in eight areas of Switzerland. *Epidemiology*. 9 (4), 405-411.
- Sharma, R.K., Diehl, J.W., Olson, E.S. (1990). Hydrodesulfurization with a new solid acid catalyst, processing and utilization of high-sulfur CoAl III. Markuszewski, R. Wheelock, T.D. Eds. Elsevier. 735-743
- Syed, A., Al-Baghli, N.A. (s/f). Overview of FCC Gasoline Post-Treating Technologies. Recuperado el 02 de Noviembre de 2013, de <http://www.google.co.ve/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0CDIQFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww3.kfupm.edu.sa%2Fcatsymp%2FSymp14th%2F..%255CSymp14th%255CPapers%252014th%2520Sympo%255C05%2520Syed%252004%2520KFUPM%2520.pdf&ei=wpV1UqPrNpOwsASHxIDgBQ&usg=>.
- Takehiro, S., Hiroshima, K., Honma, T., Mochizuki, T., Yamada, M. (1998). Highly active hydrotreatment catalysts prepared with chelating agents. *Catalysis Today*. 45 (1-4), 271-276.
- Tavizón, J.A. (2011). Evaluación catalítica y caracterización de sistemas de NiW/Al₂O₃-TiO₂ para hidrodesulfuración profunda. Recuperado el 10 de Agosto de 2013, de <http://tesiuami.izt.uam.mx/uam/aspuam/presentatesis.php?recno=15572&docs=UAMI15572.pdf>.
- Thompson, M.S. (1986). *Patente N° EP 0181 035 B1*. Europa.
- Vasudevan, P.T., Fierro, J.L. (1996). Review of deep hydrodesulfurization Catalysis. *Catalysis Reviews Science and Engineering*. 38 (2), 161-188.
- Vrinat, M.L. (1983). The kinetics of the hydrodesulfurization process a review. Original Research Article. *Applied Catalysis*. 6, 137-158.
- Welters, W.J., De Beer, V. H., van Saten, R. A. (1994). Influence of zeolite acidity on thiophene hydrodesulfurization activity. *Applied Catalysis*. 253-269.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3. ETAPAS METODOLÓGICAS

La ejecución del estudio implicó una serie de actividades metodológicas que permitieron evaluar el desempeño de óxidos mixtos provenientes de hidrotalcitas en las reacciones de hidrotratamiento.

3.1. Síntesis de las hidrotalcitas CoAl, NiAl y NiFe mediante un diseño de experimento, con variación en las relaciones molares de sus sales metálicas y diferentes métodos de preparación

3.1.1. Planificación del experimento y establecimiento de variables

Para cada una de las hidrotalcitas (HDLs) binarias sintetizadas, se llevó a cabo una revisión bibliográfica sobre los métodos, procedimientos y condiciones según: Benito *et al.*, (2004), Martínez (2007), Prado-Gonjal y Moran (2011). Las variables independientes de interés analizadas fueron: relación molar o metálica (A), pH (B), tiempo de cristalización o radiación (C) y temperatura de precipitación (D). Estas variables fueron consideradas porque ofrecen un control sobre la estructura relacionada con el tamaño del cristal, parámetros de red cristalina a y c ; así como también, el porcentaje de cristalinidad de los sólidos obtenidos. Los intervalos de estudio para cada variable se ajustaron en función del equipamiento y recursos disponibles.

Para evidenciar los efectos de los factores sobre la función respuesta, se estableció un conjunto de experimentos especificados según el diseño factorial fraccionado 2^{k-p} que es una fracción $1/2^p$ de un diseño factorial completo 2^k . Donde k representa el número de factores para el diseño experimental, p el número de fracciones a considerar y 2 indica el número de niveles que toman los factores. Este tipo de experimentos fraccionados tienen por objetivo la determinación de la significación de los efectos principales y de las interacciones de 2, 3 y más factores de manera adecuada, evitando de esta forma, la presencia de interacciones dobles o triples que dificultan el análisis de resultados y la correlación entre las variables en estudio (Gutiérrez y De La Vara, 2005).

El diseño estadístico factorial permitió establecer las variables significativas durante la síntesis a través del Factor de Fisher. Por otra parte, se compararon ambos métodos de síntesis mediante la estimación de varianza. Vale destacar, que existe una variada información sobre síntesis de este tipo de materiales sin considerar herramientas estadísticas (diseño de experimentos), por tanto se hace novedosa la aplicación de este método, a fin de definir las variables que son realmente importantes durante la síntesis de los HDLs y poder alcanzar características estructurales y químicas en este tipo de materiales acorde con las exigencias relacionadas al destino o uso requerido.

A continuación, en las Tablas: 3.1 al 3.6 se especifican el tipo de diseño de experimento considerado durante el desarrollo de la investigación para cada nivel de las variables en estudio.

3.1.2. Ejecución del experimento

La conducción de las síntesis de los HDLs CoAl por el método de co-precipitación, se realizó empleando soluciones acuosas de las sales metálicas $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Fisher Chemical) y $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fisher Chemical) con 98 y 98,4 % de pureza respectivamente; siguiendo las metodologías descritas por: Gabrovska *et al.*, (2011), Thompson *et al.*, (1999), Armor *et al.*, (1996), Pérez-Ramírez *et al.*, (1999),

Hidrotalcita, CoAl

Tabla 3.1. Variables durante la síntesis de la hidrotalcita CoAl

Método: Co-precipitación (CP)		
Variable	Nivel 1	Nivel 2
A: Relación metálica, $x \pm 0,01$	0,25	0,33
B: pH $\pm 0,01$	9,00	11,00
C: Tiempo de cristalización, h ± 1	18	24
D: Temperatura de precipitación, $^{\circ}\text{C} \pm 1$	27	60
Método: Radiación en horno microondas (M)		
A: Relación metálica, $x \pm 0,01$	0,25	0,33
B: pH $\pm 0,01$	9,00	11,00
C: Tiempo de radiación, min $\pm 0,1$	2,5	10,0
D: Temperatura de precipitación, $^{\circ}\text{C} \pm 1$	27	60

Tabla 3.2. Diseño de experimento para la síntesis de la hidrotalcita CoAl por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas

Experiencia	A Relación metálica, $x \pm 0,01$	B pH $\pm 0,01$	C Tiempo		D Temperatura de precipitación, $^{\circ}\text{C} \pm 1$
			Cristalización, h ± 1	Radiación, min $\pm 0,1$	
1	0,25	9,00	18	2,5	27
2	0,33	9,00	18	2,5	60
3	0,25	11,00	18	2,5	60
4	0,33	11,00	18	2,5	27
5	0,25	9,00	24	10,0	60
6	0,33	9,00	24	10,0	27
7	0,25	11,00	24	10,0	27
8	0,33	11,00	24	10,0	60

Hidrotalcita, NiAl

Tabla 3.3. Variables durante la síntesis de la hidrotalcita NiAl

Método: Co-precipitación (CP)		
Variable	Nivel 1	Nivel 2
A: Relación molar, Ni/Al $\pm 0,1$	2,0	3,0
B: pH $\pm 0,01$	9,00	11,00
C: Tiempo de cristalización, h ± 1	3	18
D: Temperatura de precipitación, $^{\circ}\text{C} \pm 1$	27	60
Método: Radiación en horno microondas (M)		
A: Relación molar, Ni/Al $x \pm 0,1$	2,0	3,0
B: pH $\pm 0,01$	9,00	11,00
C: Tiempo de radiación, min $\pm 0,1$	2,5	10,0
D: Temperatura de precipitación, $^{\circ}\text{C} \pm 1$	27	60

Tabla 3.4. Diseño de experimento para la síntesis de la hidrotalcita NiAl por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas

Experiencia	A Relación molar Ni/Al $\times \pm 0,1$	B pH $\pm 0,01$	C Tiempo		D Temperatura de precipitación, $^{\circ}\text{C} \pm 1$
			Cristalización, $\text{h} \pm 1$	Radiación, min $\pm 0,1$	
1	2,0	9,00	3	2,5	27
2	3,0	9,00	3	2,5	60
3	2,0	11,00	3	2,5	60
4	3,0	11,00	3	2,5	27
5	2,0	9,00	18	10,0	60
6	3,0	9,00	18	10,0	27
7	2,0	11,00	18	10,0	27
8	3,0	11,00	18	10,0	60

HIDROTALCITA, NiFe

Tabla 3.5. Variables durante la síntesis de la hidrotalcita NiFe

Método: Co-precipitación (CP)		
Variable	Nivel 1	Nivel 2
A: Relación molar, Ni/Fe $\pm 0,1$	1,0	10,0
B: pH $\pm 0,01$	9,00	11,00
C: Tiempo de cristalización, h ± 1	3	18
D: Temperatura de precipitación, $^{\circ}\text{C} \pm 1$	27	60
Método: Radiación en horno microondas (M)		
A: Relación molar, Ni/Fe $\pm 0,1$	1,0	10,0
B: pH $\pm 0,01$	9,00	11,00
C: Tiempo de radiación, min $\pm 0,1$	2,5	10,0
D: Temperatura de precipitación, $^{\circ}\text{C} \pm 1$	27	60

Tabla 3.6. Diseño de experimento para la síntesis de la hidrotalcita NiFe por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas

Experiencia	A Relación molar Ni/Fe $\pm 0,1$	B pH $\pm 0,01$	C Tiempo		D Temperatura de precipitación, $^{\circ}\text{C} \pm 1$
			Cristalización, $\text{h} \pm 1$	Radiación, min $\pm 0,1$	
1	1,0	9,00	3	2,5	27
2	10,0	9,00	3	2,5	60
3	1,0	11,00	3	2,5	60
4	10,0	11,00	3	2,5	27
5	1,0	9,00	18	10,0	60
6	10,0	9,00	18	10,0	27
7	1,0	11,00	18	10,0	27
8	10,0	11,00	18	10,0	60

Pérez-Ramírez *et al.*, (2001), Kannan y Swamy, (1999) y Thaylor, (1984). Para la síntesis en horno microondas fueron considerados los trabajos de: Benito *et al.*, (2007) y Negrón *et al.*, (2000).

Las hidrotalcitas de NiAl fueron sintetizadas según lo establecido en los trabajos de: Armor *et al.*, (1996), Parthasarathi *et al.*, (2000), Pérez-Ramírez *et al.*, (2001), Thaylor (1984) y Sánchez-Cantu *et al.*, (2010). Para microondas se consideró la serie metodológica de los autores: Benito *et al.*, (2007), Benito *et al.*, (2008) y Negrón *et al.*, (2000). Durante estas síntesis se utilizó $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Fisher Chemical) y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fisher Chemical) con 98 y 97 % de pureza respectivamente.

Para la hidrotalcita de NiFe se realizó lo previsto por: Parthasarathi *et al.*, (2000), Mai *et al.*, (1997) y Del Arco *et al.*, (1999). Esta síntesis se llevó a cabo utilizando $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fisher Chemical) y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Fisher Chemical) al 97% de pureza.

En general, se prepararon las soluciones de nitratos de las sales metálicas en estudio, considerando la relación metálica (x) o relación molar específica para cada experimento. También, se prepararon las soluciones de los agentes precipitantes: Na_2CO_3 (Riedel-deHaën) y NaOH (Riedel-deHaën) con porcentajes de pureza del 99,5 y 99 % respectivamente, manteniendo una relación $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{M}^{3+}] = 2$. Se procedió la adición del agente precipitante sobre la mezcla de las sales metálicas ajustando el pH de la reacción según sea el caso con ácido nítrico HNO_3 (Merck, 76 %). Se controló la temperatura y el tiempo de agitación durante los experimentos.

Para el caso de las síntesis en horno microondas, la mezcla de reacción, fue preparada bajo las mismas condiciones utilizadas por el método de co-precipitación, se colocó en envases plásticos de 25 mL de capacidad y sellados con teflón, para luego ser expuestas a la radiación en microondas. Se dejaron enfriar para llevar a cabo el filtrado, lavado y secado. El horno microondas utilizado es de tipo doméstico modelo The Genius Sensor 1250 W marca Panasonic, el equipo no permite tener un registro y control de la temperatura durante la digestión. Sin embargo, se controló la potencia aplicada en un rango de 10 niveles; para la investigación se utilizó el primer nivel.

La determinación de la potencia de microondas se llevó a cabo como una medida indirecta de elevación en la temperatura del agua por calentamiento durante un tiempo fijo (Teixeira *et al.*, 2010). En un vaso de precipitados de 1 L se colocó $500,0 \pm 0,1$ g de agua, el calentamiento se realizó durante $60,0 \pm 0,1$ s para cada uno de los niveles de potencia que van desde 1 al 10. La potencia se estimó según la siguiente ecuación:

$$P = \frac{C_p \times m \times \Delta T}{t} \quad (\text{Ec-1})$$

Donde P es la potencia en W, C_p es la capacidad calorífica del agua en $\text{kJ/kg}^\circ\text{C}$, m es la masa de agua en Kg, ΔT representa la variación de temperatura en $^\circ\text{C}$, y t en s, es el tiempo de exposición a la radiación microondas. En el Apéndice A se muestra el cálculo típico correspondiente. En el Apéndice B, la Tabla B.4 presenta los datos recolectados para la construcción de la curva de calibración del equipo horno microondas y en la Figura B.1 se observa la curva de calibración respectiva.

A continuación, en la Figura 3.1 se muestra un esquema general del sistema para la síntesis de las hidrotalcitas:

Sistema de adición-precipitación. Se utilizó un balón de vidrio Pyrex esférico de 250 cm^3 de capacidad que posee 3 bocas de vidrio esmerilado. En una de estas conexiones, se acopló un condensador de reflujo que permite condensar y devolver al reactor los posibles vapores que provienen de la mezcla de reacción si esta es realizada a temperatura diferente al ambiente. La segunda boca permitió el control y medición de pH; en la última de las bocas se introdujo un embudo para la adición de la solución metálica. Todo el sistema fue sujetado mediante pinzas a una barra unida a la placa calefactora-agitadora.

Sistema de calefacción. El balón fue sumergido en un recipiente de acero que contenía glicerina como fluido calefactor para mantener la temperatura en función de lo establecido en el diseño de experimento.

Sistema de agitación. El sistema de agitación estuvo constituido por un motor monofásico, con control mecánico de la velocidad de agitación en el intervalo de 25-2000 r.p.m. El motor accionó un agitador magnético que permitió la mezcla completa de los reactivos durante la síntesis.

Sistema de refrigeración. Se conformó por un refrigerante en espiral con conducciones de entrada y salida de agua (fluido frío procedente de la corriente de abastecimiento) conectada a un grifo.

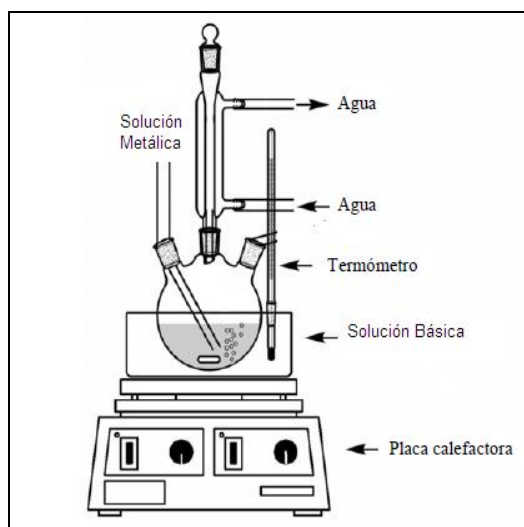


Figura 3.1. Esquema general del sistema de reacción para la síntesis de las hidrotalcitas.

Luego el sólido obtenido fue filtrado, se lavó con agua destilada hasta pH neutro. Finalmente se secó a 60 ± 1 °C por 24 h y se trituyó en un mortero para su posterior envasado para su caracterización. En el Apéndice A se reportan los cálculos de las masas de reactivos utilizados de cada uno de los ensayos durante las síntesis, mientras que el Apéndice B las Tablas B.1 al B.3 se presentan las masas utilizadas de los reactivos.

3.2. Caracterización mediante las técnicas FT-IR, DRX y DR-UV las hidrotalcitas binarias

A continuación se detallan las técnicas instrumentales de caracterización que fueron empleadas durante la investigación: Espectroscopia de absorción infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR), Difracción de rayos X (DRX) y Espectroscopia de Reflectancia Difusa Ultravioleta-Visible (DR-UV).

3.2.1. Espectroscopia de absorción infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

Para esta técnica se utilizó un espectrómetro de absorción infrarrojo (Shimadzu, FTIR-8400S) con rangos de 4000 hasta 400 cm^{-1} , ubicado en el Laboratorio de Análisis Instrumental del Departamento de Química en FACyT. Esta técnica permitió obtener información acerca de los grupos funcionales de los sólidos desarrollados. El análisis consistió en una preparación de pastillas de la mezcla homogénea del sólido en estudio con KBr en relación 1:3 de muestra: KBr. Los sólidos se colocaron en un mortero ágata para ser mezclados uniformemente, posteriormente se llevó la mezcla a una prensa con la finalidad de

formar una fina pastilla. Los análisis de FT-IR se realizaron con el fin de determinar la presencia de los grupos funcionales y las bandas características de cada compuesto en un rango de barrido entre 4000 y 300 cm⁻¹.

3.2.2. Difracción de rayos X (DRX)

Los estudios de DRX se realizaron en un difractómetro Siemens (D500S) ubicado en el Laboratorio de Rayos X del Departamento de Oceanografía en el IVIC. El equipo fue operado con tubo de descarga con ánodo de cobre con radiación CuK α (1,54060 Å) a 40 kV y 40 mA, con un intervalo barrido del ángulo de difracción para la detección de la fase cristalina (2 θ) comprendido entre 5 y 90° (2 θ), tiempo de conteo de 0,4 segundos por paso y velocidad de goniómetro 3,0° (2 θ /min).

3.2.2.1. Estimación de los parámetros de celda, a y c

Los parámetros de celda fueron estimados a partir de los datos de DRX considerando un polimorfismo 3R (Bookin *et al.*, 1993). El parámetro a representa la distancia promedio entre los cationes en las capas de brucita y $d(110)$ es la distancia inter-planar para el plano (110) en Å (Cavaní *et al.*, 1991) éste se calculó utilizando la siguiente ecuación.

$$a = 2 \times d(110) \quad (\text{Ec-2})$$

Mientras que el valor del parámetro c , que representa la distancia entre las láminas de brucita, es una consecuencia del contenido de agua, del tamaño, orientación y carga del anión utilizado, $d(003)$ representa la distancia inter-planar para el plano (003) en Å fue calculado utilizando la ecuación 3.2 (Bookin *et al.*, 1993).

$$c = 3 \times d(003) \quad (\text{Ec-3})$$

En el apéndice A se muestran los cálculos típicos correspondientes y en el Apéndice B Tabla B.5 se presentan los desplazamientos inter-planar para cada plano.

3.2.2.2. Estimación del tamaño del cristal, ϵ

El tamaño del cristal fue estimado a través del paquete X Powder12, el cual utiliza la ecuación de Scherrer a partir de los datos del ancho máximo a la altura media del pico de interés (Full Width at Half Maximum, FWHM) de los difractogramas para el plano (003) que incluye a su vez la corrección de Warren con un patrón de difracción de cuarzo.

$$\epsilon = \frac{\kappa \times \lambda}{\text{FWHM} \times \cos \theta} \quad (\text{Ec-4})$$

Donde ϵ es el tamaño promedio del cristal, λ es la longitud de onda de la radiación, κ es una función de forma la cual tiene un valor de (0,9), FWHM determinado por el ancho medio del pico experimental en radianes y θ es el ángulo de incidencia en radianes.

En el caso de existir fases colaterales se estimó el tamaño del cristal utilizando el software antes mencionado.

3.2.2.3. Estimación del porcentaje de cristalinidad relativa (% CR)

Para el porcentaje de cristalinidad se realizó la estimación considerando los picos máximos de intensidad para los planos cristalinos observados en los difractogramas de DRX (Costantino *et al.*, 2003).

Para ello se estimó la sumatoria de las intensidades en los planos simétricos de los HDLs sintetizadas obtenidos a partir de los difractogramas en cada experimento, se asigna el valor de 100 % de CR al mayor de estos. Luego se determinó la relación que existe entre todos los demás con la sumatorias de intensidades que representa el 100 % de CR. En el Apéndice A se muestra el cálculo típico correspondiente y en el Apéndice B la Tabla B.6 muestra las intensidades para cada uno de los planos considerados.

3.2.2.4. Identificación de fases presentes

Se verificaron las fases presentes en cada HDLs, mediante la comparación de sus difractogramas con las fichas PDF. Para ello se utilizaron las herramientas computacionales: Match, Phase Identification from Powder Diffraction. Versión 2, X Powder12 y PDF WIN. En programa X Powder12 se utilizó la base de datos PDF2.DAT (Powder Diffraction File) mantenida en la actualidad por ICDD (The International Centre of Diffraction Data). Se estimaron los porcentajes de cada una de las fases identificadas en cada sólido evaluado, mediante la aplicación de las herramientas computacionales antes citadas.

3.2.3. Espectroscopia de reflectancia difusa ultravioleta-visible (DR-UV)

Esta herramienta brinda información sobre las transiciones electrónicas asociadas a los cambios en los estados de oxidación en las fases presentes en los sólidos sintetizados. Este tipo de espectroscopia involucra la absorción de luz por una molécula causando la promoción de un electrón de un estado electrónico base a un estado electrónico excitado. Del rango total de longitudes de onda que se proporcionan a la molécula, sólo se absorben aquellas que producen este cambio. Posteriormente, la molécula regresa a su estado inicial disipando la energía. La intensidad de la radiación absorbida por una muestra depende de la interacción entre la radiación electromagnética, el sistema de electrones de la molécula y su polaridad en el estado excitado.

Las medidas de los espectros DR-UV se realizaron a temperatura ambiente en un espectrofotómetro MiniScan XE Plus modelo N° D/8-S ubicado en el Laboratorio CIMBUC de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Carabobo. La señal producida se registró en forma de porcentaje de reflectancia R cubriendo un rango de 400 hasta 700 nm. Luego fue parametrizada mediante la ecuación de remisión Kubelka-Munk $F(R_\infty)$ frente a la longitud de onda utilizando la siguiente ecuación, donde K es coeficiente de absorción, S coeficiente de dispersión y R_∞ reflectancia limitante (Torrent y Barrón, 2002).

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = F(R_\infty) \quad (\text{Ec-4})$$

Posteriormente, se realizó la segunda derivada (SD) de la función de remisión Kubelka-Munk respecto a la longitud de onda, en la curva de la SD se identificaron los puntos las transiciones electrónicas $d-d$ de los metales existentes en los sólidos analizados, a fin de especificar el estado de oxidación de los metales que conforman la superficie de los diferentes hidrotalcitas sintetizadas. Las configuraciones de los iones en ambientes tetraédricos (Td) u octaédricos (Oh), se identificaron en función de las intensidades en las diferentes longitudes de onda de estos iones, las fracciones de especies octaédricas y tetraédricas para las diferentes fases presentes se realizó aplicando la metodología prevista por Papadopoulou *et al.*, (2003). En el apéndice A se muestran los cálculos típicos relacionados y en el Apéndice B en las Tablas B.14 al B.16 las intensidades de los diferentes iones involucrados.

3.2.4. Variables significativas

Las variables que afectan de forma significativa las características estructurales de los HDLs en estudio, fueron analizadas mediante el diseño estadístico factorial dilucidada a través del Factor de Fisher calculado $F(\text{Cal})$ comparándolo con el valor teórico reportado en tabla sobre la función de probabilidad $F(\text{teórico})$ porcentual para una confianza de 0,05 (Apéndice B Tabla B.10). En el Apéndice A se muestran los cálculos típicos respectivos y el apéndice B en las Tablas B.7 al B.9 se tienen resultados preliminares para la estimación del $F(\text{Cal})$.

Adicionalmente, se compararon los métodos utilizados para llevar a cabo la síntesis, la herramienta estadística aplicada fue la varianza considerada para cada característica estructural en estudio. Para ello se utilizó la herramienta computacional estadística incluida en Microsoft Excel.

3.2.5. Selección de hidrotalcitas

La selección de los HDLs en estudio se realizó por los valores de cristalinidad relativa y el tamaño del cristal; es decir, se consideraron las hidrotalcitas con las siguientes características: mayor porcentaje de cristalinidad relativa-mayor tamaño de cristal y menor porcentaje de cristalinidad relativa-menor tamaño de cristal.

3.3. Impregnación con los pares: CoMo, NiMo, NbMo y el agente quelante (Na-EDTA) sobre los óxidos mixtos provenientes de las hidrotalcitas binarias

3.3.1. Calcinación de HDLs

La calcinación a alta temperatura de los HDLs se llevó a cabo en una atmósfera de aire, siguiendo la rampa de calentamiento que se especifica a continuación: $200 \pm 1^\circ\text{C}$ por 30 ± 1 min, $400 \pm 1^\circ\text{C}$ por 30 ± 1 min y $500 \pm 1^\circ\text{C}$ por 300 ± 1 min con un $\Delta T = 5^\circ\text{C}/\text{min}$ (Linares *et al.*, 2005). Los óxidos mixtos obtenidos fueron caracterizados utilizando las técnicas: FT-IR, DRX y DR-UV. Se identificaron los grupos funcionales, fases presentes y transiciones electrónicas asociadas a cambios de oxidación de los metales involucrados en los sólidos analizados. Dependiendo la complejidad de los DRX obtenidos se estimó tamaño del cristal para las fases identificadas.

Estos óxidos mixtos fueron rotulados como: OM1-CoAl-1CP, OM2-CoAl-2CP, OM3-CoAl-1M y OM4-CoAl-3M para la serie proveniente de los HDLs CoAl: con los números 1 y 2 se identificaron las provenientes del método de co-precipitación específicamente las experiencias 1 y 2 respectivamente. Con los números 3 y 4 se identificaron los del método de radiación en horno microondas para las experiencias 1 y 3 respectivamente.

Las rotulaciones que fueron asignadas para la serie proveniente de los HDLs NiAl son: OM5-NiAl-1CP y OM6-NiAl-8CP, se identificaron los provenientes del método de co-precipitación específicamente para las experiencias 1 y 8 respectivamente. Con los rótulos OM7-NiAl-6M y OM8-NiAl-7M se identificaron los óxidos provenientes del método de radiación en horno microondas para las experiencias 6 y 7 respectivamente. Finalmente, se asignaron a la serie proveniente de los HDLs NiFe los rótulos OM9-NiFe-4CP y OM10-NiFe-5CP, a los provenientes del método de co-precipitación específicamente para las experiencias 4 y 5 respectivamente. Con los rótulos OM11-NiFe-1M y OM12-NiFe-5M se identificaron los del método de radiación en horno microondas las experiencias 1 y 5 respectivamente.

3.3.2. Impregnación

Determinación del volumen húmedo de poros de los óxidos mixtos obtenidos

La determinación del volumen húmedo de poros se realizó utilizando la metodología descrita por Linares *et al.*, (2005), para los óxidos mixtos provenientes de los HDLs seleccionadas; siendo el volumen de poro húmedo una característica particular cada sólido.

1. Se colocó aproximadamente $1 \pm 0,0001$ g de cada sólido en cápsulas de Petri previamente identificadas, procurando extenderlos sobre toda la superficie.
2. Se llenó un cilindro graduado de 10 mL con agua destilada y con ayuda de una micro pipeta se añadió gota a gota el agua sobre el sólido contenido en las cápsulas.
3. Se repitió la adición de agua destilada hasta que todo el sólido estuvo completamente húmedo y se registró el volumen de agua destilada gastado.
4. El valor obtenido corresponde al volumen aproximado de solución necesario para impregnar el volumen poroso de cada sólido (mL/g de sólido). Estos volúmenes de poros se encuentran registrados en el Apéndice B, Tabla B.11.
5. Los sólidos empleados en la determinación del volumen de poros, se colocaron en la estufa a una temperatura de $60,0 \pm 0,1$ °C por 24 h, con la finalidad de eliminar la humedad en el material.

3.3.2.1. Primer método de impregnación con los pares: CoMo, NiMo y NbMo

La impregnación consistió en recubrir las partículas de los óxidos mixtos, con una solución precursora con base en alcóxidos o sales inorgánicas de uno o más compuestos metálicos. Primero se determinó el volumen de poro por el método de humedad incipiente, el cual consiste en determinar empíricamente el volumen de la solución donde el sólido comienza a verse húmedo. El método de humedad incipiente requirió conocer el volumen de poro del sólido, con el objeto de ajustar la concentración de la disolución precursora en función de la cantidad de fase activa que se desee introducir en el soporte. La solución precursora de catalizador se añadió gota a gota hasta que la adición de la última gota dio lugar a la formación de una fina película de líquido que indica que el volumen de poro está lleno (Linares *et al.*, 2005).

Un vez, determinado el volumen de poro, se prepararon las respectivas soluciones de los metales en estudio: CoMo, NiMo y NbMo para proceder a la impregnación de 2 g del óxido mixto (Ruiyu *et al.*, 2003). Para cada par de promotor se prepararon soluciones de heptamolibdato de amonio $\text{Mo}_7\text{O}_{27}(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de Haën, 99%) considerando un 15% p/p de MoO_3 . Se colocó en cápsulas de Petri aproximadamente $2 \pm 0,0001$ g cada óxido mixto y se extendió sobre la superficie de las mismas. La solución de heptamolibdato de amonio se añadió gota a gota a cada sólido con ayuda de micro-pipeta hasta alcanzar el volumen requerido según el volumen de poro. Luego los sólidos se dejaron secar a temperatura ambiente por espacio de 24 h. Una vez transcurrido el tiempo, los sólidos fueron raspados de la superficie de cada cápsula de Petri. Con el procedimiento se procuró que el sólido quedará finamente pulverizado.

A continuación se prepararon las soluciones de las sales metálicas, por ejemplo, nitrato de cobalto (II) hexahidratado $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 98%) manteniendo una relación atómica para la impregnación de los soportes catalíticos con los metales en estudio de 3:1 (fase activa: promotor), según lo establecido por Linares *et al.*, (2005). Igualmente se adicionó el volumen requerido en función del volumen de poro y se dejó secar por 24 h a temperatura ambiente. Después de la impregnación los soportes se calcinaron a 450 ± 1 °C por espacio de 4 horas con un $\Delta T = 3^\circ\text{C}/\text{min}$ (Ruiyu *et al.*, 2003) para obtener finalmente los precursores catalíticos correspondientes para cada para estudio.

Se inició la impregnación con el par CoMo de los primeros 12 óxidos mixtos rotulados. Los precursores catalíticos CoMo se rotularon de la siguiente manera CoMo/OM1-CoAl-1CP, CoMo/OM2CoAl-2CP para la serie cuyos soportes son los óxidos mixtos obtenidos de los HDLs CoAl provenientes del método de co-precipitación experiencia-1 y experiencia-2 respectivamente. Se identificaron de la siguiente manera CoMo/OM3-CoAl-1M, CoMo/OM4-CoAl-3M los precursores soportados por método de radiación en horno microondas experiencia 1 y 3 respectivamente.

La serie de precursores CoMo rotulados: CoMo/OM5-NiAl-5CP, CoMo/OM6-NiAl-6CP, poseen como soportes los óxidos mixtos provenientes de los HDLs NiAl los siglas 5CP y 6CP se refieren a los HDLs obtenidos por el método de co-precipitación experiencia 5 y 6 respectivamente. Mientras que los CoMo/OM7-NiAl-6M y CoMo/OM8-NiAl-7M, identificaron los del método de radiación en horno microondas experiencia 6 y 7 respectivamente. Finalmente la serie de precursores CoMo identificados: CoMo/OM9-NiFe-4CP y CoMo/OM9-NiFe-5CP utilizaron el soporte proveniente de óxidos mixtos de los HDLs NiFe sintetizados por método de co-precipitación experiencia 4 y 5 respectivamente. Los rótulos CoMo/OM11-NiFe-1M y CoMo/OM12-NiFe-6M permitieron identificar los sólidos obtenidos por el método de radiación en horno microondas experiencia 1 y 6 respectivamente.

La siguiente impregnación fue realizada con el par Ni-Mo, siguiendo el procedimiento descrito anteriormente y utilizando nitrato de níquel hexahidratado $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fisher Chemical) manteniendo una relación atómica para la impregnación de los soportes catalíticos con los metales en estudio de 3:1 (fase activa: promotor), según lo establecido por Linares *et al.*, (2005). Los óxidos mixtos seleccionados para esta impregnación fueron aquellos cuya conversión en las reacciones de HDS y HID con las moléculas sonda tiofeno y ciclohexeno, resultaron ser las mayores de los precursores catalíticos impregnados con el par CoMo. Para este caso particular los precursores catalíticos fueron rotulados como: NiMo/OMi-CoAl-iCP, NiMo/OMi-CoAl-iM, NiMo/OMi-NiAl-iCP NiMo/OMi-NiAl-iM. La última serie de impregnaciones se realizó con el par NbMo utilizando oxalato de niobio amoniacal $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{nH}_2\text{O}]$ de 27,6 % p/p expresado como Nb_2O_5 . La sal de niobio fue disuelta en una solución de ácido oxálico $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Fisher Chemical) con un 99,5 % de pureza. Se determinó la cantidad de ácido oxálico para preparar una solución a 0,2 M (Linares *et al.*, 2005). Se reprodujo el procedimiento descrito con anterioridad para los demás pares de precursores catalíticos CoMo y NiMo. Los óxidos mixtos seleccionados para llevar a cabo la impregnación con NbMo fueron aquellos cuyos resultados en las reacciones de HDS y HID con las moléculas sonda tiofeno y ciclohexeno resultaron los de mayor conversión cuando se impregnaron con el par NiMo. Para este caso particular los precursores catalíticos fueron rotulados como: NbMo/OMi-CoAl-iM, NbMo/OMi-NiAl-iCP y NbMo/OMi-NiAl-iM.

En el Apéndice A se presentan los cálculos típicos correspondientes a cada tipo de impregnación realizada y en el Apéndice B en la Tabla B.12 se muestran las cantidades que fueron empleadas de los reactivos para llevar a cabo las impregnaciones.

3.3.2.2. Segundo método co-impregnación con el agente quelante Na-EDTA

Para este caso se consideró el trabajo realizado por Rana *et al.*, (2007), para la preparación de la solución de co-impregnación disolviendo el agente quelante etilendiaminotetraacético de sodio (Na-EDTA) (Fisher Chemical), en una solución diluida de NH_3 al 30 % v/v. Luego se añadió las soluciones acuosas de nitratos de cada uno de los metales a impregnar (promotores) para finalmente incorporar una solución básica de heptamolibdato de amonio. Después de mezclar el agente quelante se impregnaron los soportes de acuerdo con su capacidad de retención. Durante la impregnación el pH se mantuvo alrededor de $8,50 \pm 0,01$ manteniendo una relación molar constante del agente quelante/metal a impregnar en $\frac{1}{2}$, a fin de promover la formación del agente quelante Co-EDTA y Ni-EDTA que posee características más estables. Las muestras obtenidas a partir de estas preparaciones se secaron al aire a temperatura ambiente por 12 h. Se realizó esta impregnación para aquellos óxidos

mixtos que presentaron los mejores resultados catalíticos durante el proceso de hidrotratamiento con las moléculas sondas tiofeno y ciclohexeno. Los sólidos se rotularon: EDTA-CoMo/OMi-CoAl-iM y EDTA-CoMo/OMi-NiAl-iM.

En el Apéndice A se presentan los cálculos típicos correspondientes a cada tipo de impregnación realizada y en el Apéndice B en la Tabla B.12 se muestran las cantidades que fueron empleadas de los reactivos para llevar a cabo las impregnaciones.

3.4. Caracterización mediante las técnicas: FT-IR, DRX y DR-UV de óxidos mixtos de hidrotalcitas seleccionados

Se realizó la caracterización de los óxidos mixtos seleccionados a través de las siguientes técnicas instrumentales ya descritas: Espectroscopia de absorción infrarrojo con transformada de Fourier (FT), Difracción de rayos X (DRX) y Espectroscopia de reflectancia difusa ultravioleta-visible (DR-UV).

3.5. Caracterización mediante las técnicas: FT-IR, DRX, DR-UV y superficie BET de los precursores catalíticos soportados en los óxidos mixtos de hidrotalcitas seleccionadas

Se realizó la caracterización de los precursores catalíticos desarrollados a través de las siguientes técnicas instrumentales descritas anteriormente: Espectroscopia de absorción infrarrojo con transformada de Fourier (FT), Difracción de rayos X (DRX), Espectroscopia de reflectancia difusa ultravioleta-visible (DR-UV). Adicionalmente, se efectuó un análisis de área superficial específica por el método BET. Para el análisis de área superficial el equipo utilizado fue un analizador de área específica (Quantachrome, Quantasorb) basado en el método de un solo punto. Este análisis fue realizado en el Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies del Centro de Química, ubicado en el Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC).

Una pequeña parte de la muestra fue previamente pesada y se colocó cuidadosamente en un porta muestra, éste se acopló al equipo, para ser pre-tratado a 250 °C por 4 h, bajo flujo de nitrógeno gaseoso (30 mL/min). Luego se disminuyó la temperatura a -196 °C usando un baño criogénico de nitrógeno líquido. Finalmente se retiró el baño criogénico y se calentó a la temperatura ambiente. Todos los datos quedaron registrados en un software que arrojó como resultado el área específica para cada muestra. Vale la pena destacar que el análisis de área superficial específica por el método BET, también se llevó a cabo para los HDLs y óxidos mixtos seleccionados para área superficial específica por el método BET el desarrollo de los precursores CoMo, NiMo, NbMo y EDTA-CoMo.

3.6. Evaluación catalítica de los precursores catalíticos en las reacciones hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno e hidrogenación (HID) de ciclohexeno

Se llevaron a cabo reacciones de hidrotratamiento con los precursores desarrollados, empleando en primer lugar moléculas sondas tales como: tiofeno (Aldrich, 99 %) y ciclohexeno (Aldrich, 99%). Es conocido que los crudos de petróleo contienen una mezcla compleja de una gran variedad de componentes azufrados, en forma de tioles, sulfuros, disulfuros, tiofenos, feniltiofenos y en general, tiofenos de orden superior. El tiofeno es el compuesto orgánico más ampliamente usado como modelo en la reacción de HDS, a nivel de laboratorio, ya que este compuesto y sus derivados sustituidos con sus cadenas alifáticas, son los más abundantes en los crudos, además representan un buen modelo no excesivamente reactivo como los tioles ni presenta grandes impedimentos estéricos como los dibenzotiofenos.

Para el caso del ciclohexeno, se busca analizar el proceso de HID de ciclo-olefinas, que se obtienen de los procesos de refinación del crudo. El ciclohexeno es una molécula sencilla empleada a

nivel de laboratorio, tiene la ventaja de promover pocos productos de reacción y fáciles de analizar sin usar condiciones severas de reacción. Se determinó para cada reacción la conversión y el rendimiento en cuanto a la formación de productos.

El sistema de reacción tiofeno/ciclohexeno se muestra en la Figura 3.2 consiste de tres partes, la alimentación de reactivos, reactor y analizador de productos. La alimentación de reactivos consiste en la incorporación de hidrógeno a través de una tubería de acero inoxidable previamente precalentada. Esta corriente de gas se mezcló con una corriente de tiofeno en fase líquida que se inyecta al sistema por una perfusora para formar una mezcla en estado gaseoso en conjunto con el hidrógeno. La mezcla de hidrógeno y tiofeno se introdujo a la sección de reacción constituida por un reactor de lecho fijo sumergido en un horno de acero inoxidable acoplado a una resistencia y termocupla que permitieron mantener la temperatura de reacción en 350 °C, la cual es la temperatura tradicionalmente utilizada para llevar a cabo este test catalítico porque evita la desactivación del catalizador por depósitos de coque.

El sistema de análisis estuvo constituido por un cromatógrafo de gases acoplado a una computadora donde se controlaron los periodos de inyección de muestras hidrotratadas al cromatógrafo.

En general los productos obtenidos de la etapa de sulfuración y reacciones de HDS y HID, van a una trampa para gases constituida por una solución de NaOH. Al ser agotada la solución es almacenada en envases de vidrio y llevada al almacén desechos de productos de investigación del Departamento de Química en Facyt.

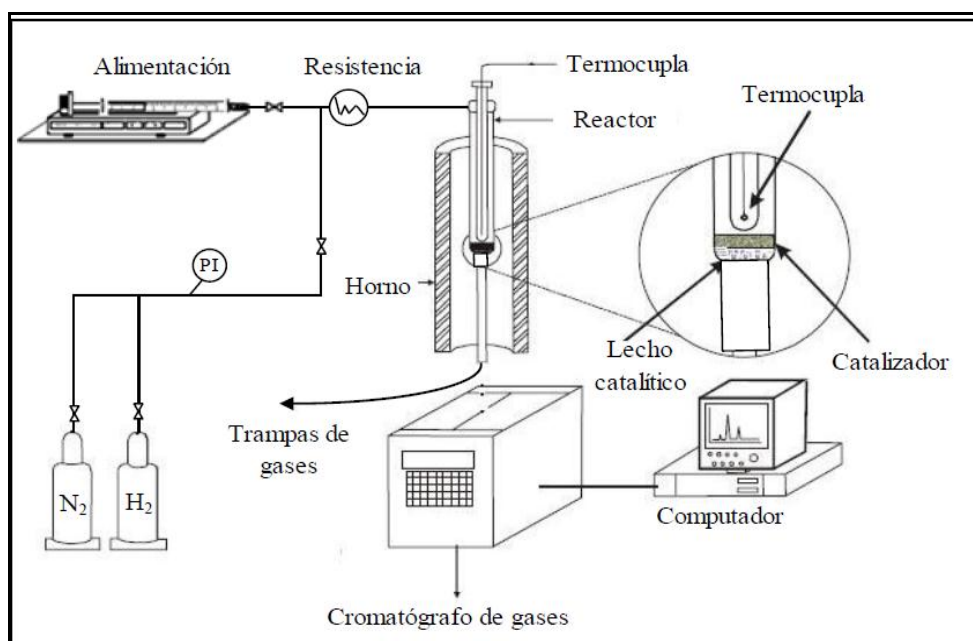


Figura 3.2. Esquema del sistema empleado para el pre-tratamiento y las reacciones catalíticas de HDS

3.6.1. Etapa de pre-tratamiento. Activación de los precursores catalíticos por sulfuración

Antes de emplear el sistema de reacción para el proceso de hidrotratamiento, se realizó la etapa de pre-tratamiento; es decir, un proceso de sulfuración con disulfuro de carbono CS_2 (Riedel-de Haën, 99 %) en hidrógeno ó activación de los precursores catalíticos, por espacio de 2 h. El procedimiento se detalla a continuación:

1. El reactor se cargó con $200,0 \pm 0,1$ mg del precursor catalítico a activar. Esta es cantidad de está establecida para un adecuado funcionamiento del equipo de reacción, evitándose sobrepresión en el reactor que pudiera darse por acumulación de gas de alimentación.
2. El sistema se sometió a un pre-calentamiento bajo corriente de N_2 a 100 mL/min desde temperatura ambiente hasta 250 ± 1 °C. Se cambió el flujo de N_2 por H_2 y se elevó la temperatura gradualmente hasta 400 °C.
3. Al llegar a 400 ± 1 °C, se reguló el flujo de H_2 para hasta 100 mL/min, estas condiciones se mantuvieron durante toda la sulfuración.
4. Se envió un flujo de 10 mL/h de solución sulfurante $CS_2/n-C_7$ al 10 % v/v que se mezcló con la corriente de H_2 .
5. Terminado el proceso, se cerró el flujo de la solución sulfurante y se dejó enfriar el sistema hasta la temperatura de reacción del test catalítico.

3.6.2. Reacción de HDS de tiofeno

Luego de culminada la etapa de activación de los catalizadores, se procedió con la reacción de HDS según lo establecido por Álvarez *et al.*, (2010) para tiofeno. Se hizo pasar una solución de 6% p/p de tiofeno en heptano ($2,7 \times 10^{-4}$ cm³/s), con un flujo de H_2 (0,25 cm³/s) a una temperatura de 350 ± 1 °C, por espacio de 3 h. En todas las reacciones se utilizó 200 mg de catalizador y las condiciones de reacción han sido previamente ensayadas garantizan el adecuado funcionamiento del equipo de reacción (Álvarez *et al.*, 2010).

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 seis minutos se tomaron muestras del producto de reacción y la conversión se obtuvo a partir de las áreas relativas del tiofeno, molécula modelo del estudio. Las características de la columna se presentan en la Tabla 3.7 y las condiciones del análisis se muestran en la Tabla 3.8. Las condiciones experimentales son establecidas según investigaciones previas de Linares *et al.*, (2005).

Tabla 3.7. Características de la columna cromatográfica

Parámetros	Valores
Modelo	Varian CP-Sil 5 CB
Tipo	Capilar
Fase estacionaria	Dimetilpolisiloxano
Longitud	25 m
Diámetro externo	0,25 mm
Diámetro de flujo	0,25 µm
Componentes que separa	HC, HCA, CA

Laboratorio de Catálisis y Metales de Transición, Facyt, Química

Tabla 3.8. Condiciones del análisis cromatográfico

Parámetros	Valores
Presión de la columna	10 psi
Flujo de la columna	1,1 mL/min
Temperatura del puerto de inyección	200 °C
Temperatura de la columna	50 °C
Temperatura del detector	150 °C

Laboratorio de Catálisis y Metales de Transición, Facyt, Química

3.6.3. Reacción de HID de ciclohexeno

Se realizó un procedimiento similar al anteriormente descrito para la molécula de tiofeno. Al finalizar el test de HDS se reactivó el catalizador con un flujo de agente sulfurante bajo las condiciones descritas en la sección anterior, para después proceder con el test catalítico de HID de ciclohexeno (Aldrich, 99%) en n-C7 al 6 % v/v durante 3 horas. Por las investigaciones previas realizadas por Linares *et al.*, (2005) se tomaron muestras en un tiempo de seis minutos 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.

3.6.4. Procesamiento de datos obtenidos en el test catalítico

Para el cálculo del tiofeno o ciclohexeno convertido en el tiempo por los catalizadores en la reacción de HDS o HID respectivamente, se utilizó la siguiente ecuación:

$$X_i = \frac{(n_{oi} - n_i)}{n_{oi}} \quad (\text{Ec-5})$$

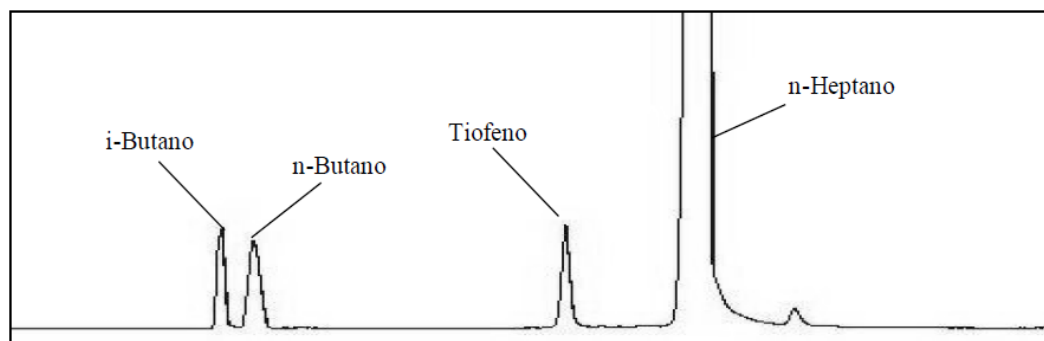
Donde X_i es la conversión del reactivo i en el tiempo de reacción t , Adim, n_{oi} es el área inicial del reactivo i sin reaccionar (moles de i iniciales), u.a y n_i es el área del reactivo i en un tiempo t en la salida del reactor (moles de i a un tiempo t), u.a. El comportamiento catalítico en función al tiempo se determinó a partir de los valores de área debajo del pico correspondiente al tiofeno o ciclohexeno observados en los cromatogramas a lo largo de 3 h de reacción. Para el cálculo del rendimiento de productos en el estado estacionario hacia algún producto en específico de la reacción en estudio, se utilizó la siguiente ecuación:

$$RP_i = \frac{P_i}{n_{oi}} \times 100 \quad (\text{Ec-6})$$

Donde RP_i es el rendimiento del producto i en el estado estacionario Adim, P_i es el área del producto i en el estado estacionario (moles del producto i), u.a.

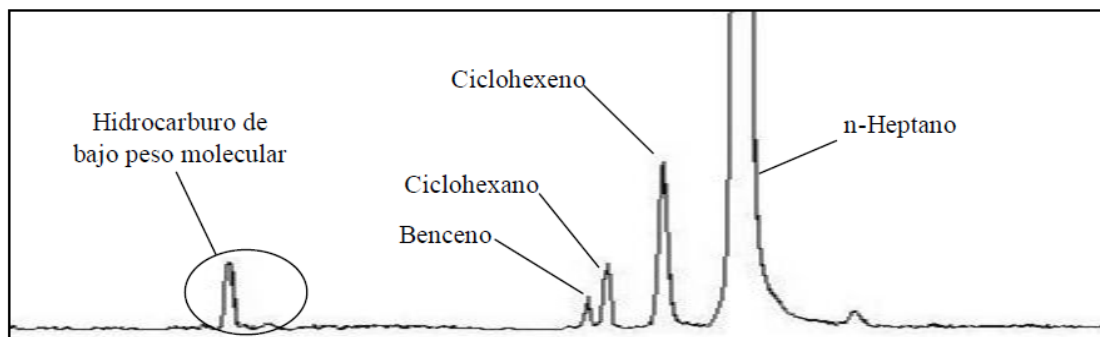
Con el método empleado (Tabla 3.8), se observó que el tiofeno aparece en un tiempo de retención cercano a 2,53 min, mientras que el pico del área considerablemente grande que se ubica alrededor de los 3,00 min corresponde al n-heptano. Los demás picos de menor tamaño corresponden a los productos de la reacción, tal como se muestra en la Figura 3.3.

En el caso del ciclohexeno, este apareció en un tiempo de retención de 2,68 min (Figura 3.4). Algunos productos de reacción fueron identificados utilizando patrones puros y/o mezclas de ellos.



Laboratorio de Catálisis y Metales de Transición, Facyt, Química

Figura 3.3. Cromatograma típico obtenido en la reacción de HDS de tiofeno.



Laboratorio de Catálisis y Metales de Transición, Facyt, Química

Figura 3.4. Cromatograma típico obtenido en la reacción de HID de ciclohexeno

3.6.5. Reacción de hidrotratamiento (HDT) de una carga real aceite de ciclo ligero (Light cycle oil, LCO)

3.6.5.1. Test catalítico de LCO en un reactor por carga

Para el caso de la carga real, se emplearon muestras de una corriente de LCO que es un combustible de baja calidad subproducto del craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC) de PDVSA. El LCO contiene diversos compuestos tales como: metilbenzotiofenos, dimetilbenzotiofenos, y naftotiofenos que son relativamente resistentes a la eliminación de azufre o hidrodesulfuración (HDS), y posee un pobre desempeño en el encendido del motor y alto contenido de azufre mostrado en la Tabla 1.3. Esta corriente es rica en compuestos aromáticos, junto con niveles relativamente altos en especies de azufre y nitrógeno.

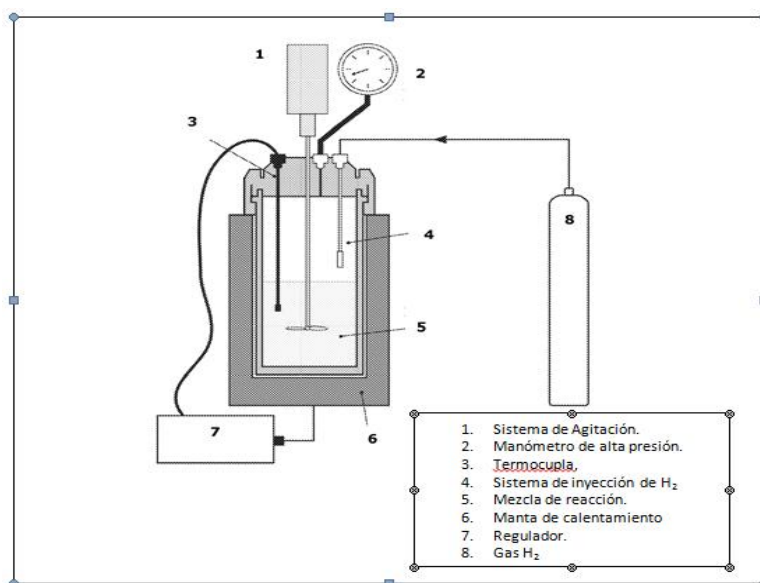
Las pruebas de hidrotratamiento se llevaron a cabo en un reactor PARR 4848 por carga de acero inoxidable con capacidad máxima de 25 mL ubicado en el Laboratorio de Catálisis del Departamento de Química de FacyT-UC. Un esquema de esta unidad se muestra en la Figura 3.5. Está formado básicamente por el sistema de reacción, manta de calentamiento, sistema de agitación y sistema de inyección de gas. Vale la pena destacar que a escala industrial, el LCO antes del hidrotratamiento es diluido comúnmente en otros gasóleos, tales como los de destilación directa o atmosférica (Straight Run Gas Oil, SRGO), principalmente para disminuir la carga de heteroátomos y evitar la inestabilidad térmica debida a la naturaleza altamente exotérmica del HDT del LCO (Schweitzer et al., 2010). En los ensayos de hidrotratamientos planteados, se utilizó decalina como solvente (modelo de SRGO) y el factor de dilución (50 % v/v) propuesto por Choi *et al.*, (2006). El procedimiento experimental se describe a continuación y es producto de investigaciones previas en el equipo:

1. El reactor se acopló a una línea de suministro de H_2 y a una trampa de gases.
2. Se cargó el vaso del reactor con $600,0 \pm 0,1$ mg del precursor seleccionado y luego se adicionó $12,0 \pm 0,3$ mL de LCO al 50 % v/v en decalina (Riedel-de Haën, 99 %) como modelo de SRGO.
3. Se cerró el reactor ajustando todas las tuercas dispuestas para tal fin y colocando el anillo de seguridad.
4. La purga del oxígeno dentro del reactor se realizó con un flujo bajo de H_2 durante 5 ± 1 min con descarga a la trampa de gases, luego se cerraron todas las válvulas a excepción de la alimentación de H_2 .
5. Lentamente se suministró H_2 al sistema hasta alcanzar 300 ± 30 psig de presión inicial y se cerró la válvula de suministro.
6. Se activó la agitación en 300 ± 1 rpm y el control de temperatura en 300 ± 1 °C.
7. Tras alcanzar las condiciones de reacción se inició el tiempo de operación, el cual fue de 2 h.

8. Al culminar el tiempo de reacción se detuvo la agitación y el calentamiento, dejando reposar el sistema hasta alcanzar temperatura ambiente.
9. Lentamente se despresurizó el sistema con descarga a la trampa de gases.
10. Se abrió el reactor y cuidadosamente se descargó la mezcla resultante para su posterior pesada y separación del catalizador de la fase líquida.
11. Las muestras hidrotratadas se almacenaron en frascos ámbar para su posterior análisis.

3.6.5.2. Análisis elemental CHNS de las muestras de LCO

Para conocer la composición másica elemental de carbono (C), hidrógeno (H), nitrógeno (N) y azufre (S) antes y después de la reacción de HDT para las muestras de LCO, se utilizó un equipo de análisis elemental CHNS Vario MacroCUBE provisto de un detector de conductividad térmica (TCD) que emplea helio como gas de referencia y oxígeno (O₂) para la combustión.



Laboratorio de Catálisis y Metales de Transición, Facyt, Química

Figura 3.5. Diagrama de flujo de la unidad de reacción.

La calibración del equipo fue realizada con sulfanilamida como patrón estándar. Se analizaron aproximadamente 60 ± 1 mg de cada muestra de LCO. La temperatura de análisis fue de 1150 °C, la presión de entrada de O₂ de 2,5 bar y la presión del helio a través del equipo ajustada entre 1200 y 1250 mbar. El equipo se encuentra en el laboratorio de la unidad de investigación del SIMMET en el Dpto. de Química de la Facultad de Ciencias y Tecnología (FACyT).

3.6.5.3. Análisis de densidad de las muestras de LCO

Las densidades de las muestras sin tratamiento y aquellas muestras obtenidas usando los catalizadores elegidos en la reacción de LCO fueron analizadas mediante un picnómetro. Los datos se encuentran reportados en la Tabla B.13 y en Apéndice A los cálculos correspondientes.

Referencias bibliográficas

- Álvarez, R., Tóffolo, A., Pérez, V., Linares, C. F. (2010). Synthesis and characterization of CoMo/Zn–Al mixed oxide catalysts for hydrodesulphuration of thiophene. *Catalysis Letters*, 137, 150-155.
- Armor, J.N., Braymer, T.A., Farris, T.S., Li, Y., Petrocelli, F.P., Weist, E.L. (1996). Calcined hydrotalcites for the catalytic decomposition of N₂O in simulated process streams. *Applied Catalysis B: Environmental*. 7, 397-406.
- Benito, P., Labajos, F., Rives, V. (2004). Incidencia de la radiación microondas en la cristalinidad de materiales laminares. *Boletín Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 43(1), 56-58.
- Benito, P., Guínea, I., Herrero, M., Labajos, F., Rives, V. (2008). Microwave-assisted reconstruction of Ni,Al hydrotalcite-like compounds. *Journal of Solid State Chemistry*. 181, 987-996.
- Benito, P., Guínea, I., Herrero, M., Labajos, F., Rives, V. (2007). Incidence the microwave hydrothermal treatments on the crystallinity properties of hydrotalcites like compounds. *Zeitschrift Für Anorganische und Allgemeine Chemie*. 633, (11-12), 1815-1819.
- Bookin, A., Drits, A. (1993). Polytype diversity of the hydrotalcite-like minerals I. Possible polytypes and their diffraction feature. *Clays and Clay Minerals*. 41. 551-557.
- Cavaní, F., Trifiro, F., Vaccari, A. (1991). Hidrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today*. 11, 171-301.
- Choi, K., Mochida, I., Sano, Y., Nakano, K. (2006). Comprehensive approach to ultra-deep HDS of light cycle oil, Catalyst in Petroleum Refining & Petrochemicals, 16th annual Saudi-Japanese symposium, King Fahd University of Petroleum Minerals, Saudi Arabia.
- Costantino, U., Curini, M., Montanari, F., Nocchetti, M., Rosati, O. (2003). 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. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 195, 245-252.
- Del Arco, M., Malet, P., Trujillano, R., Rives, V. (1999). Synthesis and characterization of hydrotalcites containing Ni(II) and Fe(III) and their calcination products. *Chemistry of Materials*. 11, 624-633.
- Gabrovska, M., Edreva-Kardjieva, R., Tenchev, K., Tzvetkov, P. (2011). Effect of co-content on the structure and activity of Co–Al hydrotalcite-like materials as catalyst precursors for CO oxidation. *Applied Catalysis A: General*. 399, 242-251.
- Gutiérrez, H., De la Vara Salazar, R. (2005). *Análisis y diseño de experimentos*. México, México: McGrawHill Interamericana.
- Kannan, S., Swamy, C.S. (1999). Catalytic decomposition of nitrous oxide over calcined cobalt aluminium hydrotalcites. *Catalysis Today*. 53, 725-737.
- Linares, C., López, J., Scaffidi, A., Scott, C. (2005). Preparation of ZnNiMo/γ-alúmina catalysts from recycled Ni for hydrotreating reactions. *Applied Catalysis*. 292, 113-117.
- Mai, T., Shen, J., Chen, Y. (1997). Preparation, characterization and microcalorimetric studies of nickel-iron hydrotalcites and their decomposition. *Thermochimica Acta*. 302, 117-124.
- Martínez G. Análisis de parámetros microestructurales: Tamaño de cristalita y microdeformación de compuestos tipo hidrotalcita de cobalto. (2007). Tesis Maestro en Ciencias. México D.F: Instituto Politécnico Nacional.
- Negrón, G., Soto, L., Guerra, A., Lomas, L., Méndez, J. (2000). Preparación de hidrotalcitas mediante radiación de microondas. *Revista de la Sociedad Química de México*. 44(4), 251-256.
- Papadopoulou, Ch, J. Vakros, H.K. Matralis, Ch. Kordulis, A. Lycourghiotis. (2003). On the relationship between the preparation method and the physicochemical and catalytic properties of the CoMo/γ -Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts. *Journal of Colloid and Interface Science* 261, 146-153.
- Parthasarathi, B., Rajamathi, M., Hegde, M.S., Kamath, V.P. (2000). Thermal behaviour of hydroxides, hydroxysalts and hydrotalcites. *Bulletin of Materials Science*. 23 (2), 141-145.
- Pérez-Ramírez, J., Mul, G., Moulijn, J.A. (2001). In situ fourier transforms infrared and laser raman spectroscopic study of the thermal decomposition of CoAl; NiAl hydrotalcites. *Vibrational Spectroscopy*. 27, 75-88.
- Pérez-Ramírez, J., Overeijnder, J., Kapteijn, F., Moulijn, J. A. (1999). Structural promotion and stabilizing effect of Mg in the catalytic decomposition of nitrous oxide over calcined hydrotalcite like compounds. *Applied Catalysis B: Environmental*. 23, 59-73.
- Prado-Gonjal, J., Morán, E. (2011). Síntesis asistida por microondas de sólidos inorgánicos. *Anales de la Real Sociedad Española de Química*. 107(2), 129-136.

- Rana, M.S., Capitaine, E.M., Leyva, C., Ancheyta, J. (2007). Effect of catalyst preparation and support composition on hydrodesulfurization of dibenzothiophene and Maya crude oil. *Fuel*. 86, 1254-1262.
- Ruiyu, Z., Changlong, Y., Huiji, Z., Chenguang, L. (2003). Synthesis, characterization, and application of hydrotalcites in hydrodesulfurization of FCC gasolina. *Fuel Processing Technology*. 81, 201-209.
- Sánchez-Cantu, M., Pérez-Díaz, L.M., Maubert, A.M., Valente, J.S. (2010). Dependence of chemical composition of calcined hydrotalcite-like compounds for SO_x reduction. *Catalysis Today*. 150, 332-339.
- Schweitzer, J., López, C., Ferré, D., (2010). Thermal runaway analysis of a three-phase reactor for LCO hydrotreatment, *Chem. Eng. Sci.*, 65(2010) 313-321.
- Teixeira, E., Dos Santos, B., Saldanha, R., Pinto, A. (2010). The use of domestic microwave oven in experimental classes of organic chemistry: salicylaldehyde nitration. *Química Nova*. 33 (7): 1603-1606.
- Thompson, H.A., Parks, G.A., Brown, G.E. (1999). Ambient-temperature synthesis, evolution, and characterization of cobalt-aluminum hydrotalcite-like solids. *Clays and Clay Minerals*. 47(4), 425-238.
- Thaylor, R.M. (1984). The rapid formation of crystalline double hydroxi salts and other compounds by controlled the hydrolysis. *Clay Minerals*. 19, 591-603.
- Torrent, J., Barrón, V. (2002). Diffuse reflectance spectroscopy of iron oxides. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. Recuperado el 17 de noviembre de 2015 de: <http://www.uco.es/>.

CAPÍTULO IV

PRESENTACIÓN DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis y caracterización de HDLs

4.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROTALCITAS

En la presente investigación fueron evaluadas dos metodologías para la síntesis de materiales tipo hidrotalcitas CoAl, NiAl y NiFe por co-precipitación (CP) y radiación en horno microondas (M). La potencia aplicada durante las síntesis en horno microondas fue de $70,0 \pm 0,2$ W estimada a través de la medida indirecta de elevación en la temperatura del agua. Con la aplicación del diseño factorial fraccionado 2^{k-p} especificado en las secciones 3.1.1 y 3.1.2 fueron sintetizadas satisfactoriamente cada una de los HDLs previstas en este estudio. Las variables de síntesis fueron consideradas porque ofrecen un control sobre la estructura de los HDLs relacionada con: el tamaño del cristal, parámetros de red cristalina a y c ; así como también, el porcentaje de cristalinidad de los sólidos obtenidos. Los intervalos de estudio para cada variable se ajustaron en función del equipamiento y recursos disponibles. A partir de las características estructurales se seleccionaron los HDLs para su posterior uso como soporte de catalizadores: CoMo, NiMo, NbMo y EDTA-CoMo en reacciones de hidrotratamiento de moléculas sondas tales como: tiofeno, ciclohexeno y una muestra real de LCO. A continuación se presentan los resultados obtenidos de la caracterización y posterior selección.

4.1.1. Espectroscopia de absorción infrarrojo (FT-IR) en los HDLs CoAl, NiAl y NiFe

En las Figuras 4.1 y 4.2 se muestran los espectros infrarrojos (FT-IR) de los HDLs CoAl sintetizados por los métodos de co-precipitación (CP) y radiación en horno microondas (M) respectivamente. En los espectros de absorción infrarroja de los compuestos sintetizados se pudieron identificar bandas de absorción características de compuestos tipos hidrotalcitas previamente reportados por Klopogge *et al.*, (2004).

La fuerte banda alrededor de 3390 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de deformación del agua quimisorbida, las vibraciones estructurales de los grupos OH^- y las vibraciones características de puentes de hidrógeno. La banda ancha alrededor de 3390 cm^{-1} también atribuida al estiramiento de los grupos OH^- , mientras que la vibración del grupo OH^- cuando éste se encuentra asociado con grupos de agua por puentes de hidrógeno, se convierte en una banda ancha en el intervalo de 3550 y 3450 cm^{-1} , debida a las vibraciones OH-OH_2 y $\text{H}_2\text{O-OH}$. Esta banda fue débilmente observada en las muestras analizadas de hidrotalcitas sintetizadas por el método de co-precipitación rotuladas como CoAl-2CP, CoAl-5CP y CoAl-7CP, no observándose una clara correspondencia en función de la variación en las variables de síntesis. En el caso de estas muestras, la débil señal podría estar asociada a una mayor deshidratación de estas muestras cuando se comparan con las otras muestras. Asociado tal vez a las condiciones de almacenamiento de las muestras o a factores inherentes al equipo de medición como por ejemplo humedad en algunas fases de la investigación. La banda entre 2060 y 2350 cm^{-1} se debe al CO_2 fisisorbido del aire (Stevens, 2010) característica en este tipo de muestras sintetizadas. Se presenta en los HDLs rotulados como: CoAl-1CP, CoAl-2CP, CoAl-4CP, CoAl-6CP y CoAl-7CP reportadas también por Negrón *et al.*, (2000) y London y Bell, (2004).

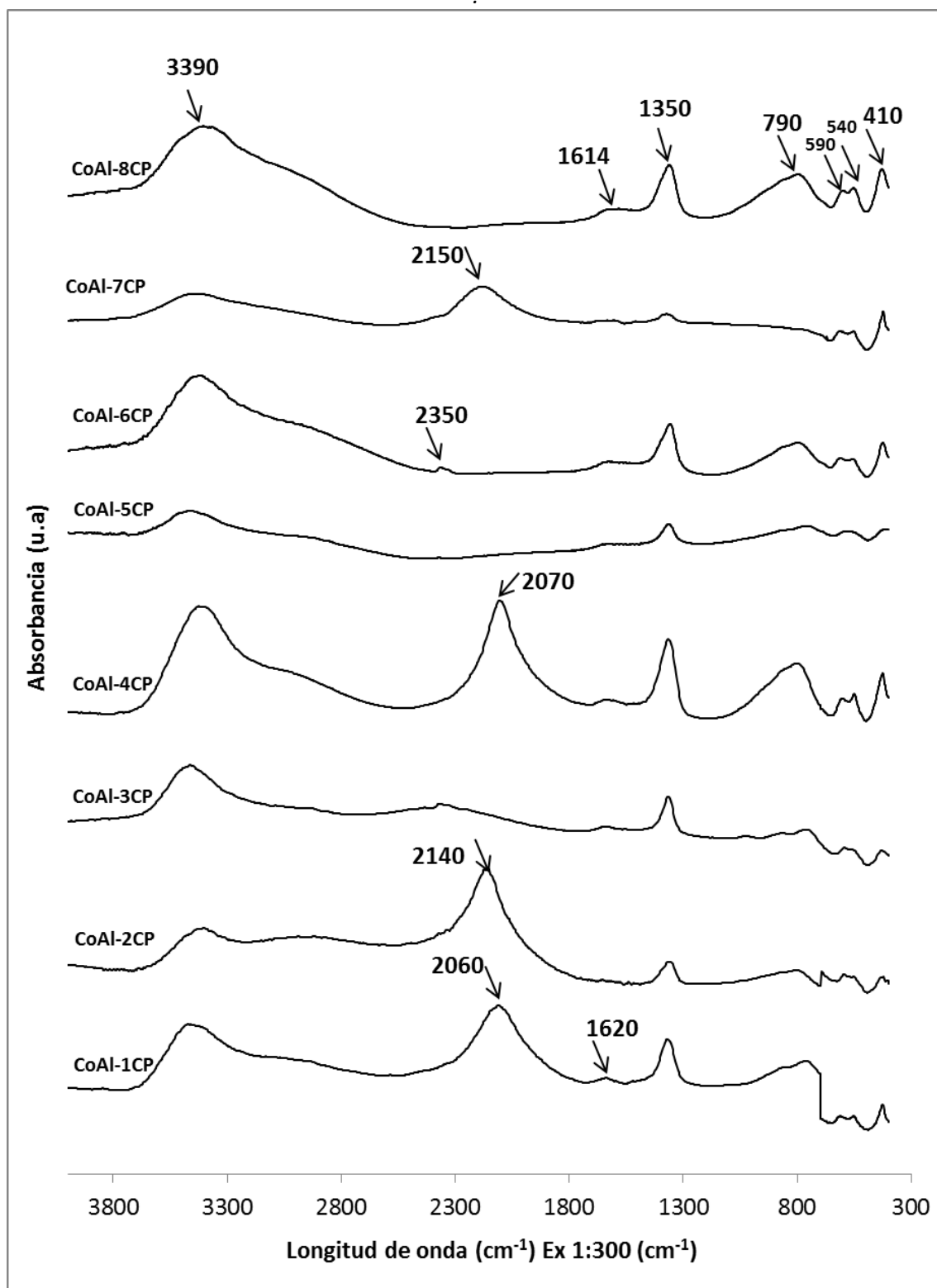


Figura 4.1. Espectros infrarrojos de los HDLs CoAl sintetizados por el método de co-precipitación.

Vale la pena destacar que estas intensidades son debidas principalmente a la gran capacidad de este tipo de materiales que absorbe el CO_2 de la atmósfera durante la formación de la pastilla de KBr para su análisis de FT-IR (Kow *et al.*, (2008) y Palmer *et al.*, (2009)) o durante el proceso de síntesis debido al posible carácter básico de estas muestras (Mey *et al.*, 2004 y Ruiyu *et al.*, (2003)).

La banda que se observó alrededor de 1614 y 1620 cm^{-1} es característica de la deformación del ángulo (OH) de la molécula de agua $\delta\text{-HOH}$ presente en las láminas tipo brucita, evidenciada débilmente en los HDLs rotuladas: CoAl-3CP, CoAl-5CP y CoAl-7CP con una ligera tendencia decreciente cuando las proporciones de los metales presentes poseen mayores radios iónicos. Este tipo de frecuencias están influenciadas por el catión presente en la estructura de hidrotalcita. El comportamiento posiblemente se debe a algún tipo de interacción molecular de acuerdo a la relación metálica ocurrida durante las síntesis. De acuerdo a Frost y Reddy., (2006) la posición de la vibración de flexión del agua proporciona una medida de la fuerza de unión de las moléculas de agua, química o física a las superficies de hidrotalcita o también al anión de la capa intermedia del sólido. Las frecuencias inferiores observadas por debajo 1630 cm^{-1} indican moléculas ligeramente ancladas entre las capas de hidrotalcita (Vieira *et al.*, 2009).

El anión carbonato que aparece en la estructura de la hidrotalcita presenta bandas de vibración cercanas a las del anión libre entre 590 cm^{-1} , 790 cm^{-1} y 1350 cm^{-1} aproximadamente asociadas al estiramiento en entorno simétrico. Esta última banda observada está posiblemente asociada a una disminución de la simetría del carbonato y se debe al desplazamiento respecto al anión libre por las restricciones del ión carbonato en el espacio interlaminar unido al hidróxido del catión divalente (Vieira *et al.*, 2009). Para aquellas síntesis llevadas a cabo a temperaturas de $60\text{ }^\circ\text{C}$ en los HDLs: CoAl-2CP, CoAl-3CP y CoAl-5CP, esta banda tiende a ser menos intensa según lo reportado por Pérez-Ramírez *et al.*, (2000). Para el experimento CoAl-8CP no se evidenció este comportamiento, tal vez asociado a la cristalinidad obtenida en el sólido reflejado en sus patrones de DRX que se detallaran más adelante en la sección 4.2 (Herrero *et al.*, 2007).

La banda alrededor de 1377 cm^{-1} asignada a la vibración del ión nitrato, pudiera estar solapada con la correspondiente al anión carbonato en 1355 cm^{-1} del cual pueden quedar restos tras el intercambio con carbonato (Aramendía *et al.*, 2001; Kustrowski *et al.*, 2004).

En la región correspondiente a 800 y 400 cm^{-1} se observaron vibraciones de estiramiento y flexión de red del tipo $\text{M}^{2+}\text{-O-M}^{3+}$ y de estiramientos $\text{M}^{2+}\text{-O}$ o $\text{M}^{3+}\text{-O}$ reportado previamente por Kayano y Ogawa (2006), característica de los octaedros que forman la lámina, presentando una intensidad anti-simétrica de deformación alrededor de 772 cm^{-1} para el enlace Al-OH y de 785 cm^{-1} para vibraciones de deformación de los grupos OH, posiblemente solapadas sobre la vibración del anión carbonato. La banda asociada al enlace $\text{M}^{2+}\text{-OH}$ alrededor de 635 cm^{-1} pudiera estar desplazada hacia valores más bajos de frecuencia alrededor de 590 cm^{-1} (Rinaldi *et al.*, 2007). Las vibraciones encontradas entre 540 y 410 cm^{-1} pudieran corresponder a interacciones del tipo $\text{M}^{2+}\text{-O-M}^{3+}$ y $\text{M}^{2+}(\text{M}^{3+})\text{-O}$, que coincide con lo reportado por Soto (1998). Estas bandas tienen a ser menos intensas para las hidrotalcitas: CoAl-1CP, CoAl-3CP, CoAl-5CP y CoAl-7CP posiblemente por un efecto parcial de oxidación de Co^{2+} a Co^{3+} que genera el color beige obtenido en estas muestras de hidrotalcitas con mayor contenido de Co (Leroux *et al.*, (2001) y Herrero *et al.*, (2007)).

En la Figura 4.2 se muestran las características de las bandas de FT-IR para los HDLs CoAl obtenidos por el método de radiación en horno microondas, donde se evidenciaron algunas modificaciones en las bandas que fueron observadas a medida que se avanza en la naturaleza de los tratamientos. Al aumentar el tiempo de radiación, las bandas correspondientes al anión carbonato (alrededor de 1340 cm^{-1}) se mostraron estrechas y simétricas (Benito *et al.*, 2007) cuando se compararon con las obtenidas por el método de co-precipitación, las cuales son mayores en cuanto a simetría (Herrero *et al.*, 2007).

La banda a 3420 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de deformación del agua quimisorbida y a vibraciones estructurales de los grupos OH^- , fue notable en todos los experimentos siendo más intensas en aquellos con mayores tiempos de exposición a la radiación (CoAl-5M al CoAl-8M), pudiéndose atribuir a un mayor estiramiento de los grupos OH^- de hidroxilo unido a hidrógeno. También se pudieron ver ligeros cambios en la forma de los espectros en la región de baja frecuencia correspondiente a las vibraciones $\text{M}^{2+}\text{-O-M}^{3+}$ y de estiramientos $\text{M}^{2+}\text{-O}$ ó $\text{M}^{3+}\text{-O}$, siendo éstas mejor definidas, asociadas a la naturaleza del medio de síntesis por radiación en horno microondas.

La banda entre 2320 y 2340 cm^{-1} correspondiente al CO_2 fisisorbido del aire en las muestras, se presentó en casi todas las HDLs evaluadas. En las frecuencias más bajas, la banda alrededor de 1637 cm^{-1} pueden atribuirse al doblamiento de los enlaces con el grupo OH^- o agua ocluida dentro del sólido. En la región correspondiente entre 800 y 400 cm^{-1} se observaron, de manera similar a las muestras sintetizadas por el método de co-precipitación, vibraciones de estiramiento y flexión por los grupos $\text{M}^{2+}\text{-O-M}^{3+}$ y de estiramientos $\text{M}^{2+}\text{-O}$ o $\text{M}^{3+}\text{-O}$ que ya han sido previamente reportadas por Kayano y Ogawa (2006). El método de radiación no sólo da lugar a un mejor ordenamiento del hidróxido, sino también a una mejor orden de las especies que conforman la región inter-laminar, generado por una mejor definición de las vibraciones existentes en los espectros sobre todo en la región de baja frecuencia.

En las Figuras 4.3 y 4.4 se presentan los espectros infrarrojos (FT-IR) de los HDLs NiAl que fueron sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas respectivamente. En la Figura 4.3 se observó la presencia de las bandas de absorción características para los compuestos tipo hidrotalcita. La banda alrededor de 3480 y 3590 cm^{-1} fue atribuida al estiramiento de los grupos OH^- presentes, moléculas de agua en la inter-capa y agua adsorbida físicamente (Pérez-Ramírez *et al.*, (2001)). No se observó en ninguna de las muestras analizadas la banda correspondiente a 3050 cm^{-1} que Pérez-Ramírez *et al.*, (2001) atribuyen a las vibraciones de extensión de los grupos OH^- , moléculas de agua en la intercapa y agua físicamente absorbida. Tal vez sea debido a la débil interacción entre el agua y los grupos OH^- entre las capas de los HDLs.

La banda alrededor de 1600 cm^{-1} puede ser atribuida al modo de torsión de grupos OH^- , evidenciada claramente en las muestras de hidrotalcitas sintetizadas por el método de co-precipitación rotuladas NiAl-1CP y NiAl-3CP asociada a la flexión del agua adsorbida.

En las muestras rotuladas NiAl-4CP al NiAl-8CP, esta banda se hizo más ancha alcanzando valores entre 1800 y 2030 cm^{-1} atribuible la señal al estiramiento del ión carbonato, localizado en las láminas tipo brucita en la región inter-laminar que interacciona con las moléculas de agua. Además, esta banda también puede ser debida a la vibración de OH^- a mayores número de longitud de onda, asociada al modo de estiramiento de OH^- de las moléculas de hidroxilo y agua, la cual se vuelve más intensa cuando aumenta el tiempo de cristalización, este comportamiento es también observado por Benito *et al.*, (2008). La vibración de desdoblamiento del grupo H-O-H del agua en la inter-capa observado por Labajos y Rives (1996) en 1750 cm^{-1} , se evidencia solapada con las bandas correspondientes a los grupos OH^- y al anión carbonato por ser ésta tal vez de débil naturaleza. La banda cercana a 1377 cm^{-1} asignada a la vibración del ión nitrato reportada por Aramendía *et al.*, (2001) y Kustrowski *et al.*, (2004), no se evidencia en las muestras analizadas posiblemente por no formar parte de fase hidrotalcita. La banda que se observó entre 1330 y 1350 cm^{-1} del ión carbonato, Klopogge *et al.*, (2004) la refieren desplazada a valores superiores o inferiores de frecuencia motivado al exceso de carbonato utilizado.

Vale la pena destacar que la relación $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{M}^{3+}]$ se mantuvo constante en las síntesis desarrolladas, por tanto este factor puede ser descartado. La banda que se presentó en 2260 cm^{-1} para la muestra NiAl-2CP se debe al CO_2 fisisorbido del aire.

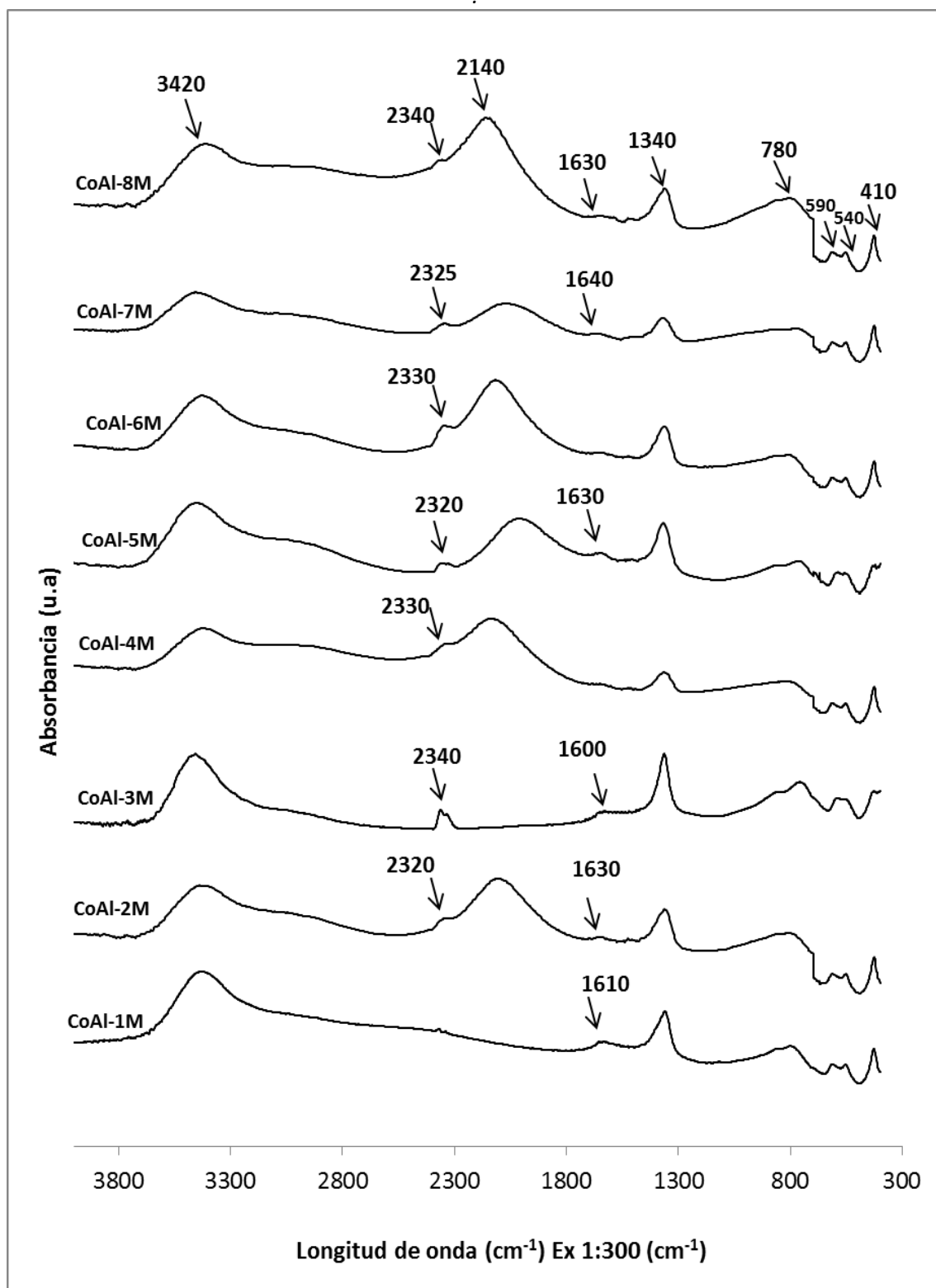


Figura 4.2. Espectros infrarrojos de los HDLs CoAl sintetizados por el método de radiación en horno microondas.

En la región correspondiente entre 800 y 400 cm^{-1} se observó muy levemente las vibraciones de estiramiento $\text{M}^{2+}\text{-O-M}^{3+}$, flexión y estiramientos del tipo $\text{M}^{2+}\text{-O}$ y $\text{M}^{3+}\text{-O}$. Las bandas alrededor 600 cm^{-1} , 560 cm^{-1} y 430 cm^{-1} sólo se observaron ligeramente en las muestras rotuladas como NiAl-1CP, NiAl-2CP, NiAl-7CP y NiAl-8CP, y fueron atribuidas a vibraciones de estiramiento y deformación Ni-O-Al y NiAl. La banda alrededor de 960 cm^{-1} atribuible a la deflexión Al-OH observada por Benito *et al.*, (2008), sólo fue débilmente vista en la muestra rotulada NiAl-3CP, mientras que las bandas alrededor de 570 y 540 cm^{-1} son atribuibles a las vibraciones características de los enlaces del grupo Al-OH, mientras que la banda a 430 cm^{-1} , se refiere al grupo Al-O, también reportada por Benito *et al.*, (2008), y observadas en los FT-IR mostrados en la Figura 4.3.

En la Figura 4.4 se presentan los FT-IR para las muestras de los HDLs NiAl obtenidos por el método de radiación en horno microondas. Se evidenciaron, de igual manera en método de co-precipitación, las bandas estiramiento de los grupos OH^- presentes en las láminas alrededor de 3400 y 3490 cm^{-1} . Entre 2070 y 2300 cm^{-1} , se observó las absorciones relacionadas con el CO_2 absorbido del medio ambiente. Entre 1600 y 1620 cm^{-1} se obtuvieron las bandas correspondientes al modo de torsión de los grupos OH^- . En 1340 y 1365 cm^{-1} se observaron las vibraciones del ión carbonato localizado en la región interlamina. Igualmente en la región de 800 y 400 cm^{-1} se evidenciaron las vibraciones de estiramiento y flexión $\text{M}^{2+}\text{-O-M}^{3+}$ y estiramiento M-O. El método de radiación sigue dando lugar a un mejor ordenamiento del hidróxido, y un mejor orden de las especies que conforman la región interlamina, por la definición de las vibraciones existentes en los espectros sobre todo en la región de baja frecuencia.

En las Figuras 4.5 y 4.6 se presentan los espectros infrarrojos (FT-IR) de los HDLs NiFe sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas respectivamente. Las bandas anchas alrededor de 3350 y 3600 cm^{-1} corresponden al agua inter-lamina presente entre las capas de los HDLs. La vibración correspondiente a los grupos OH^- libres aparece como una banda débil en el intervalo 3650 y 3590 cm^{-1} . Ovejero *et al.*, (2013) la reportan como una banda aguda. La amplitud e intensidad de la banda que se observó en las muestras analizadas; tal vez, fue debido al material amorfo no identificado en las muestras analizadas según los reportes de DRX presentados más adelante. La vibración para el mismo grupo, en las muestras analizadas, se apreció muy levemente, cuando éste se asocia con agua por puentes de hidrógeno, y podría considerarse incluida en las bandas anchas en el intervalo de 3550 y 3450 cm^{-1} (Ovejero *et al.*, 2013) debido a las dobles vibraciones OH-OH_2 y $\text{H}_2\text{O-OH}$. En todas las muestras entre los intervalos 2070 y 2340 cm^{-1} se observaron absorciones de distinta intensidad, relacionadas con el CO_2 absorbido del medio ambiente.

La banda en torno a 1610 y 1640 cm^{-1} asignada al agua adsorbida de la capa intermedia también se registró levemente. La pareja de bandas de absorción alrededor de los intervalos 1460 y 1480 cm^{-1} , 1320 y 1360 cm^{-1} se atribuyó al ión carbonato y a las impurezas de ión NO_3^- que probablemente pueden existir debido al procedimiento de síntesis, que pudieran ser eliminadas utilizando agua tibia durante el lavado. Las dobles bandas asociadas al ión carbonato tienen a ser más intensas conforme el contenido de hierro aumenta, hecho reportado previamente por Pérez *et al.*, (2004). Para las muestras analizadas se evidenció muy leve la doble banda en las muestras NiFe-1CP, NiFe-3CP, NiFe-5CP y NiFe-7CP que corresponden con el mayor contenido del metal en la síntesis. Este tipo de comportamiento puede ser atribuido posiblemente a la débil interacción de los aniones carbonatos ubicados en las capas más cerca de los iones Fe^{3+} como consecuencia de la presencia de las impurezas. Finalmente, los modos vibratorios de flexión de los hidroxometálicos octaédricos se pudieron observar desplazadas hacia frecuencias más bajas en los intervalos aproximado de 460 a 400 cm^{-1} asociados al grupo Ni-OH.

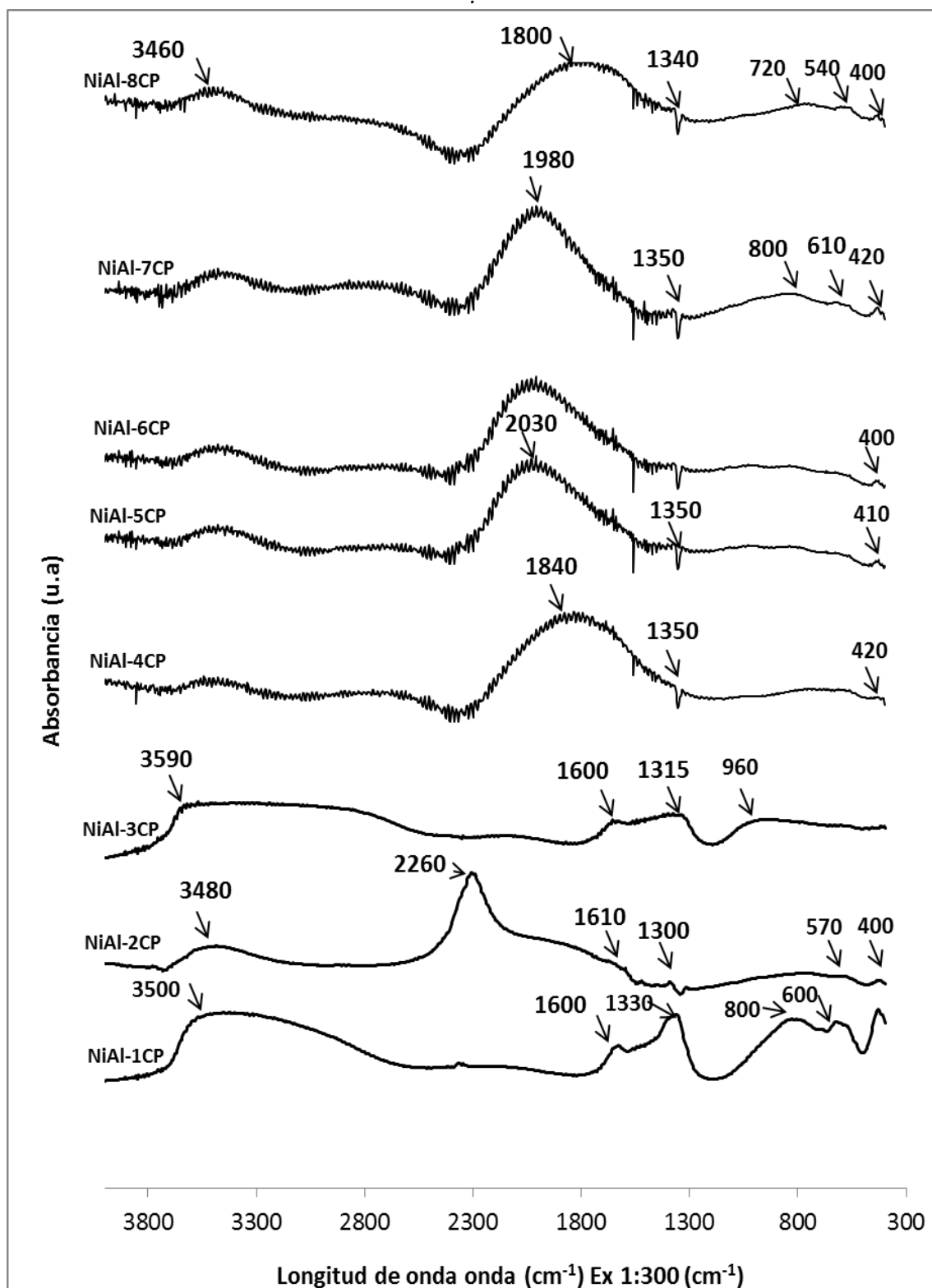


Figura 4.3. Espectros infrarrojos de los HDLs NiAl sintetizados por el método de co-precipitación.

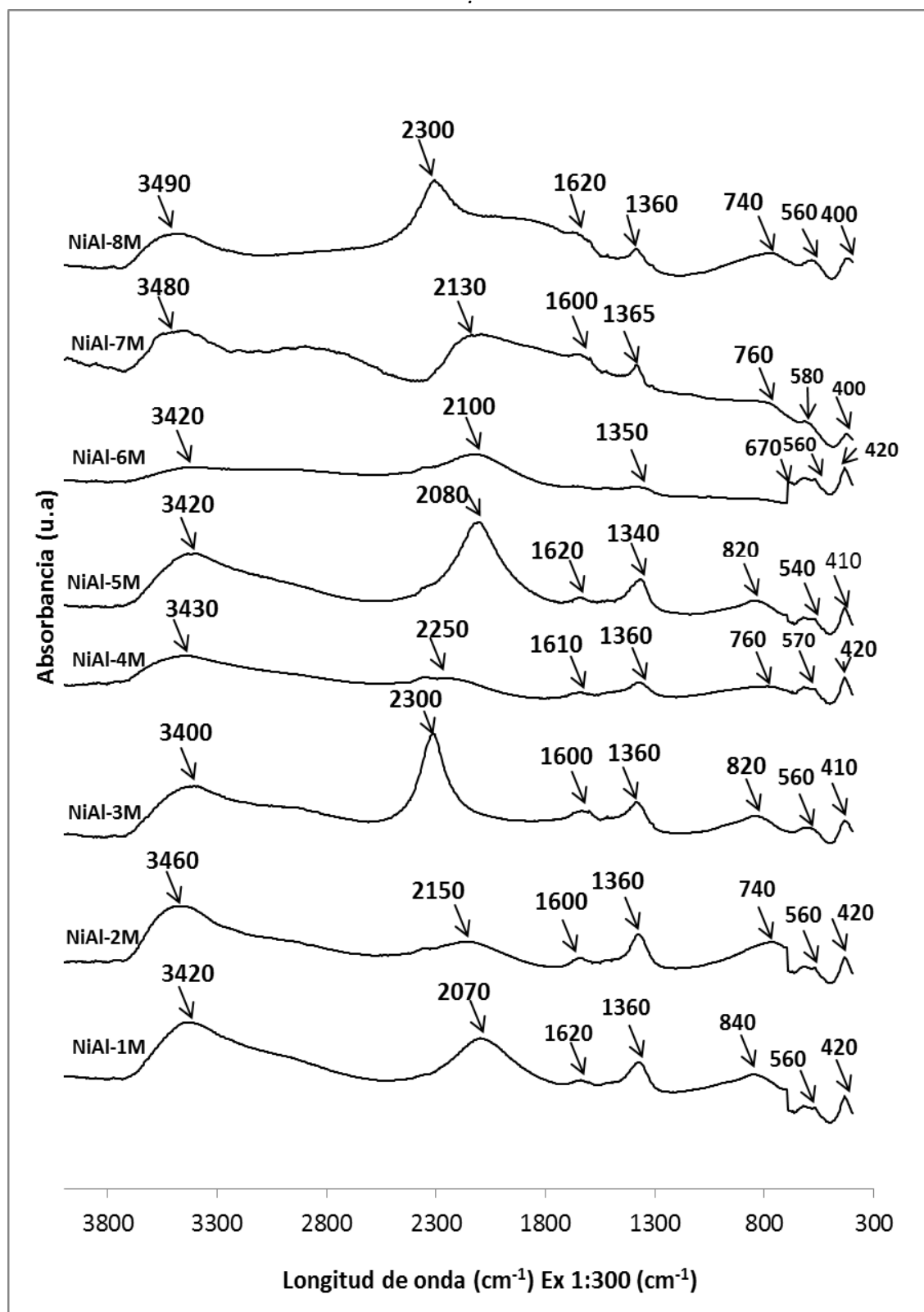


Figura 4.4. Espectros infrarrojos de los HDLs NiAl sintetizados por el método de radiación en horno microondas.

Estas bandas están poco definidas y se superponen debido a las impurezas existentes en las muestras, modos de estiramiento y flexión de metal-oxígeno, así como la deformación por vibraciones del ión carbonato.

Por otro lado, las bandas observadas en otras investigaciones llevadas a cabo por: Pérez *et al.*, (2004) y Ovejero *et al.*, (2013) alrededor de 862 y 1136 cm^{-1} referidas a las interacciones Fe-OH no se evidenciaron, éstas pudieran estar solapadas y desplazadas hacia frecuencias bajas junto con las bandas correspondientes al grupo Ni-OH, debido, posiblemente, al material amorfo presente en las muestras tratadas que dificultaron su identificación a través de esta técnica.

La banda registrada por Ruano-Casero *et al.*, (2005) alrededor de 760 y 773 cm^{-1} en diferentes sólidos similares de HDLs que contienen Ni^{+2} en las capas y que se ha atribuido según Klopogge y Frost (2001) al grupo Ni-O por el modo de estiramiento en octaédrico del Ni^{2+} en las capas no fue posible identificar en ninguna de las muestras analizadas. Por otra parte, la serie de bandas que fueron observadas alrededor de 620 y 690 cm^{-1} se pueden asignar a deformaciones en plano de la capa intermedia de aniones carbonato, reportadas en las investigaciones de Ruano-Casero *et al.*, (2005), como al solapamiento de las vibraciones de los grupos M-O, M-O-M y O-M-O entre las capas de los HDLs (Del Arco *et al.*, 1999).

En los HDLs tratados bajo el método de radiación en horno microondas (Figura 4.6) se observaron vibraciones que pueden igualmente clasificarse en: vibraciones de los aniones de la capa intermedia, vibraciones moleculares de grupos hidroxilo y las vibraciones octaédricas entre las capas de la red características de los HDLs.

Se evidenciaron, con baja intensidad, bandas en frecuencias alrededor 3500 y 4200 cm^{-1} atribuidas al débil estiramiento de los grupos O-H, posiblemente debido al bajo número de enlaces O-H existentes en estas muestras; a saber: hidroxilo en las capas de tipo brucita unidas a Ni^{2+} o Fe^{3+} y grupos hidroxilo de moléculas de agua en la inter-capas y vibraciones características del grupo OH-OH. Estas bandas fueron obtenidas con mayor intensidad por Djellal-Saïah *et al.*, (2009), donde han observado que debido al tipo de tratamiento utilizado durante la síntesis, estas intensidades se ven disminuidas en cuanto intensidad y amplitud de las bandas. Entre 2230 y 1930 cm^{-1} se observó en todas las muestras las absorciones relacionadas con el CO_2 absorbido del medio ambiente. Las bandas evidenciadas débilmente en los FT-IR por los autores Djellal-Saïah *et al.*, (2009), entre 1428 y 1380 cm^{-1} atribuidas al modo de estiramiento anti-simétrico de los iones carbonatos, no se registraron en las muestras: NiFe-1M, NiFe-3M y NiFe-5M.

En las muestras: NiFe-2M, NiFe-4M, NiFe-6M, NiFe-7M y NiFe-8M se observó una banda entre 1370 y 1360 cm^{-1} , atribuida posiblemente al enlace de hidrógeno con grupos OH^- y/o moléculas de H_2O , causado por el alto grado de desorden en la capa intermedia que se incrementa con el tiempo de radiación en la mayoría de las muestras analizadas en esta investigación, causado un reordenamiento diferente en los HDLs (Djellal-Saïah *et al.*, (2009).

Vale la pena destacar que en las muestras sintetizadas bajo el método de co-precipitación para este rango de frecuencia, se observaron las bandas divididas con una mayor intensidad hecho reportado también por Hernández-Moreno *et al.*, (1985) y Labajos *et al.*, (1992). Una banda leve entre 1650 y 1630 cm^{-1} fue asignada al agua adsorbida de la capa intermedia, el desplazamiento de esta banda puede ser atribuida al ión Fe^{3+} unido a grupos hidróxidos con carbonatos por coordinación con los cationes metálicos. Las bandas de baja frecuencia por debajo de 700 cm^{-1} que están relacionadas con las vibraciones Fe-O y Ni-O, metales-oxígeno-metal en la capa de brucita, han sido reportadas por: Djellal-Saïah *et al.*, (2009), Ruan *et al.*, (2002) y Negrón *et al.*, (2002).

La banda de deformación del ión carbonato alrededor de 840 cm^{-1} no fue registrada en las muestras analizadas.

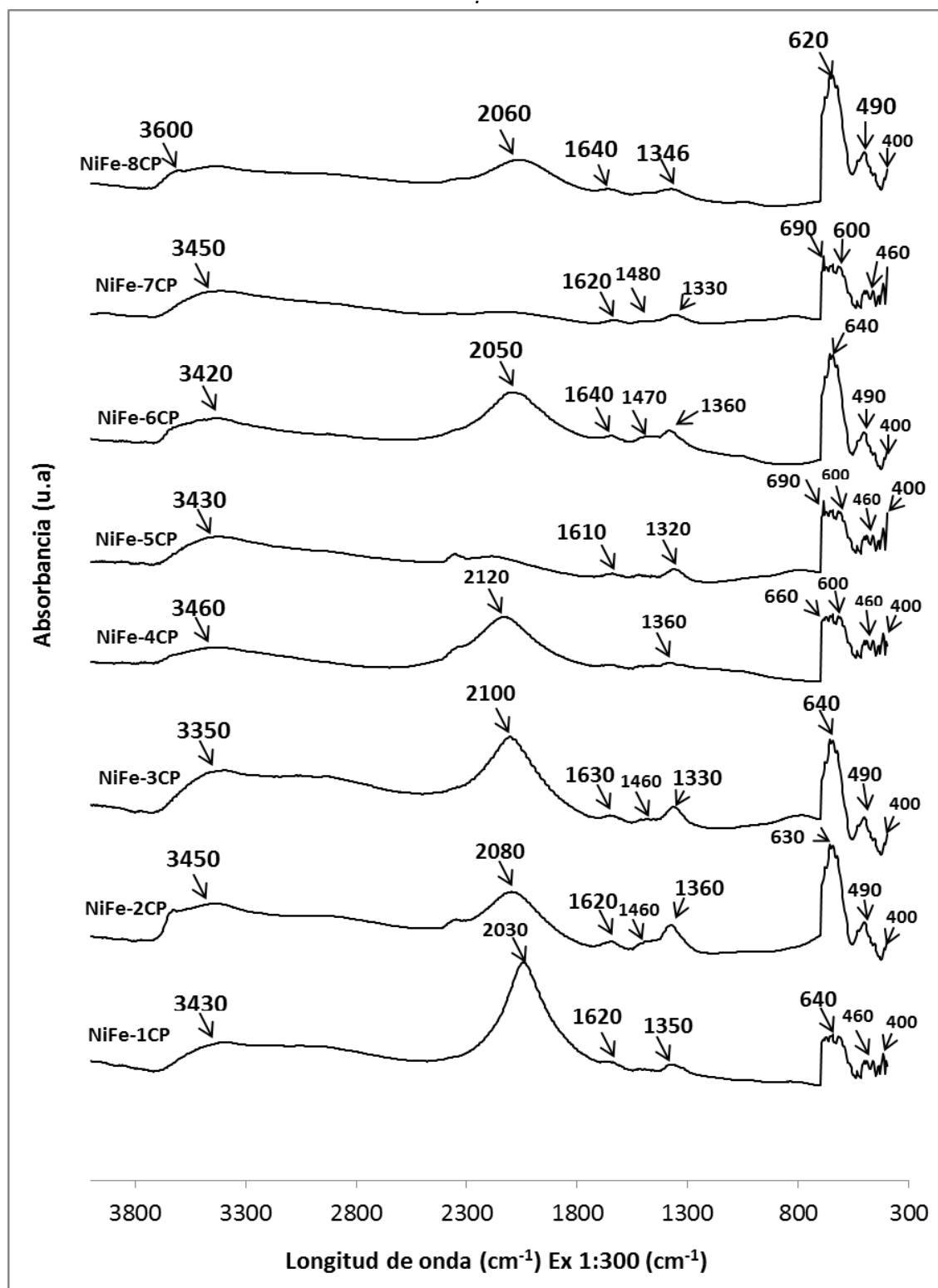


Figura 4.5. Espectros infrarrojos de los HDLs Ni-Fe sintetizados por el método de co-precipitación.

Sin embargo, otros autores tales como: Djellal-Saïah *et al.*, (2009), Benito *et al.*, (2007) y Herrero *et al.*, (2007) registran la deformación antes citada entre 840 cm^{-1} , 670 cm^{-1} y 680 cm^{-1} . Existen bandas de adsorción alrededor de 600 cm^{-1} en todas las muestras que se comparan bien con esta deformación. El conjunto de bandas por debajo de 610 cm^{-1} fueron atribuidas a los grupos M-OH, estas bandas se observaron hacia frecuencias bajas debido a las impurezas existentes en los sólidos analizados y que han sido observadas por Djellal-Saïah *et al.*, (2009) en frecuencias alrededor de 730 y 740 cm^{-1} . Por otro lado, las bandas alrededor de 590 y 540 cm^{-1} fueron asignadas a los modos de translación influenciados por los grupos hidroxilo y catión trivalente reportadas previamente por Abelló *et al.*, (2005) alrededor de 790 y 550 cm^{-1} . El grupo de bandas que se encontró alrededor de 490 y 420 cm^{-1} pudieran ser asociadas a las vibraciones del grupo Ni-O (Uzunova *et al.*, 1994).

Para los espectros FT-IR de todas las muestras sintetizadas por ambos métodos son similares aunque algunas diferencias se observaron en la intensidad y amplitud de las bandas, debido al cambio de las variables de síntesis empleadas. Las intensidades de las bandas entre 3300 y 3600 cm^{-1} son mayores en las muestras expuestas a radiación microondas por tiempo prolongado, y con menor intensidad para las muestras tratadas a menor tiempo de radiación. En general, el desarrollo de esta banda de alrededor de 3300 cm^{-1} , sobre ambos métodos de síntesis aplicados, debe ser atribuido a una estructura mejor definida de los grupos OH^- asociada a la mayor cristalinidad en las muestras, pero debido al grado de impurezas y baja cristalinidad evidenciadas en ellas, según la correlación de los datos reportados por los patrones de DRX, estas bandas tienden a ser menos anchas y en algunos casos de baja intensidad. Por tanto, se debe tener en cuenta que este modo de vibración de los grupos OH^- que van de 4000 a 3000 cm^{-1} , en algunas muestras, pueden observarse comportamientos diferentes. Autores como Djellal-Saïah *et al.*, (2009), han atribuido el registro de estas bandas de baja intensidad y amplitud a su baja cristalinidad que coincide con lo encontrado en esta investigación.

Por último, es necesario señalar que a pesar de la definición de las bandas correspondientes a los grupos funcionales característicos de los HDLs sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas, se hace necesario la aplicación de otra técnica como la difracción de rayos X (DRX) que permita complementar la información obtenida.

4.1.2. Difracción de rayos X (DRX) en los HDLs CoAl, NiAl y NiFe

Las Figuras 4.7-4.8 muestran los patrones de difracción de rayos X para los HDLs CoAl sintetizados por ambos métodos. En las hidrotalcitas obtenidas se observaron picos finos y simétricos para los planos (003), (006), (110) y (113) y, picos anchos y asimétricos para los planos (009), (015) y (018) característicos de arcillas minerales con estructura laminar (ficha PFD 22-700) comparable con lo reportado por Herrero *et al.*, (2007). En los difractogramas se evidenciaron ligeras diferencia en las intensidades de las reflexiones que presentan los sólidos sintetizados por co-precipitación, lo que se traduce en compuestos con mayor tamaño de cristal que aquellos obtenidos por radiación microondas.

Las Figuras 4.9 y 4.10 se muestran los patrones de difracción de rayos X para los HDLs NiAl sintetizados por ambos métodos. De manera similar, 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 (ficha PDF 15-0087) similares a los reportados por Dias y Vieira., (2011) y Benito *et al.*, (2008). No se evidenciaron fases cristalinas distintas, indicativo de la alta pureza y cristalinidad de los productos. Intensidades ligeramente mayores se obtienen para los compuestos sintetizados por co-precipitación.

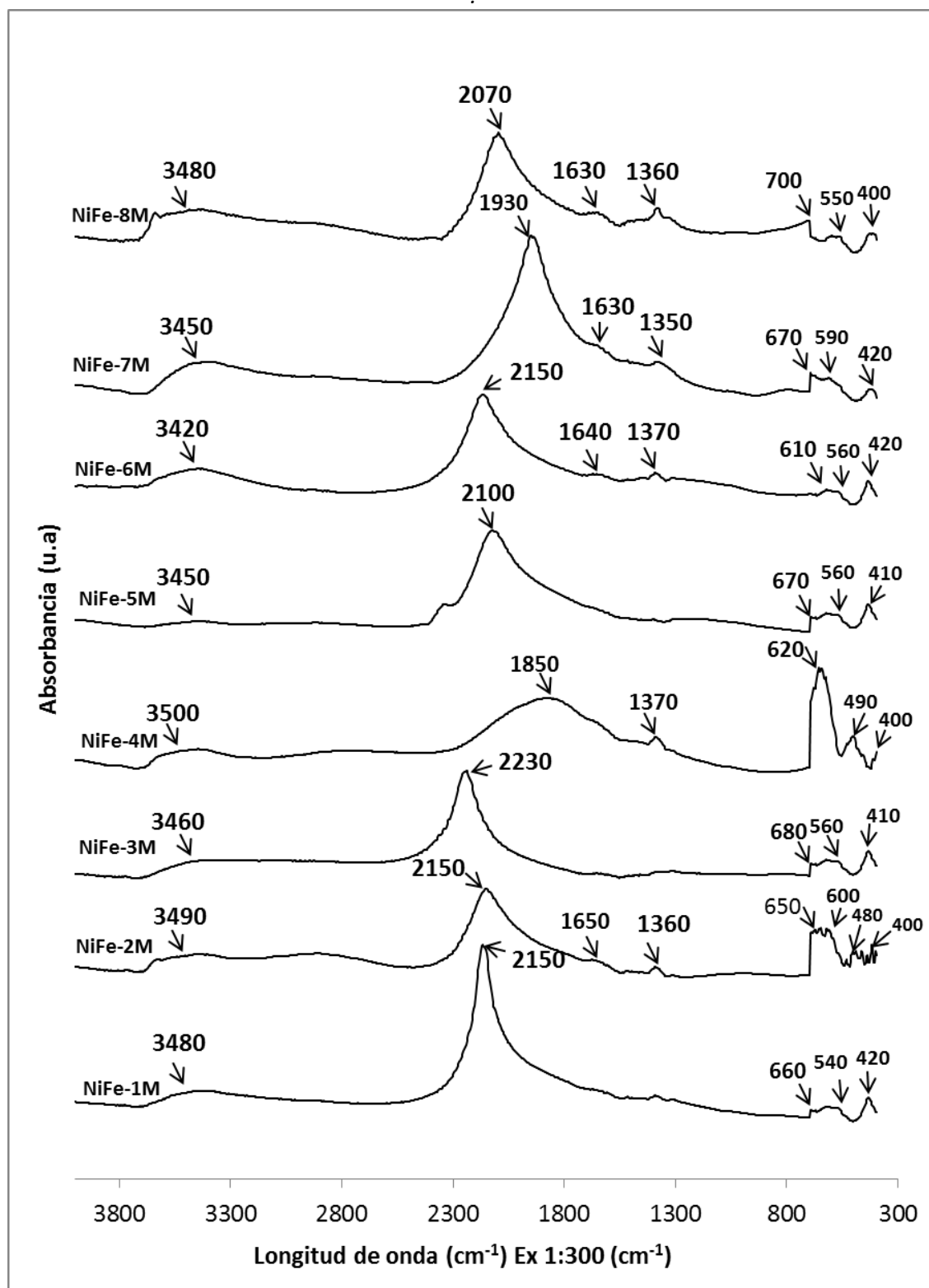


Figura 4.6. Espectros infrarrojos de los HDLs Ni-Fe sintetizados por el método de radiación en horno microondas.

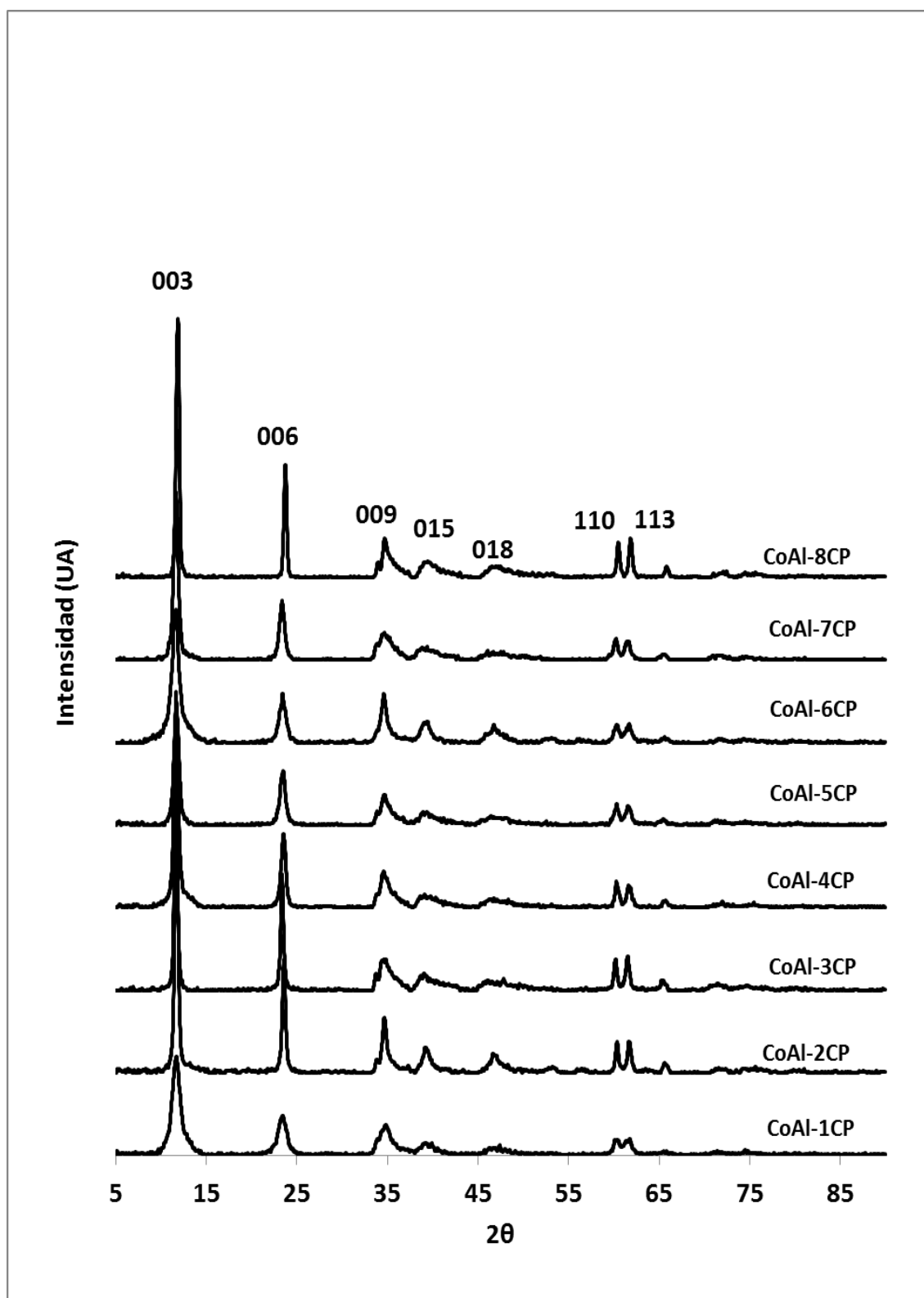


Figura 4.7. Difractogramas de rayos X de los HDLs CoAl sintetizados por co-precipitación.

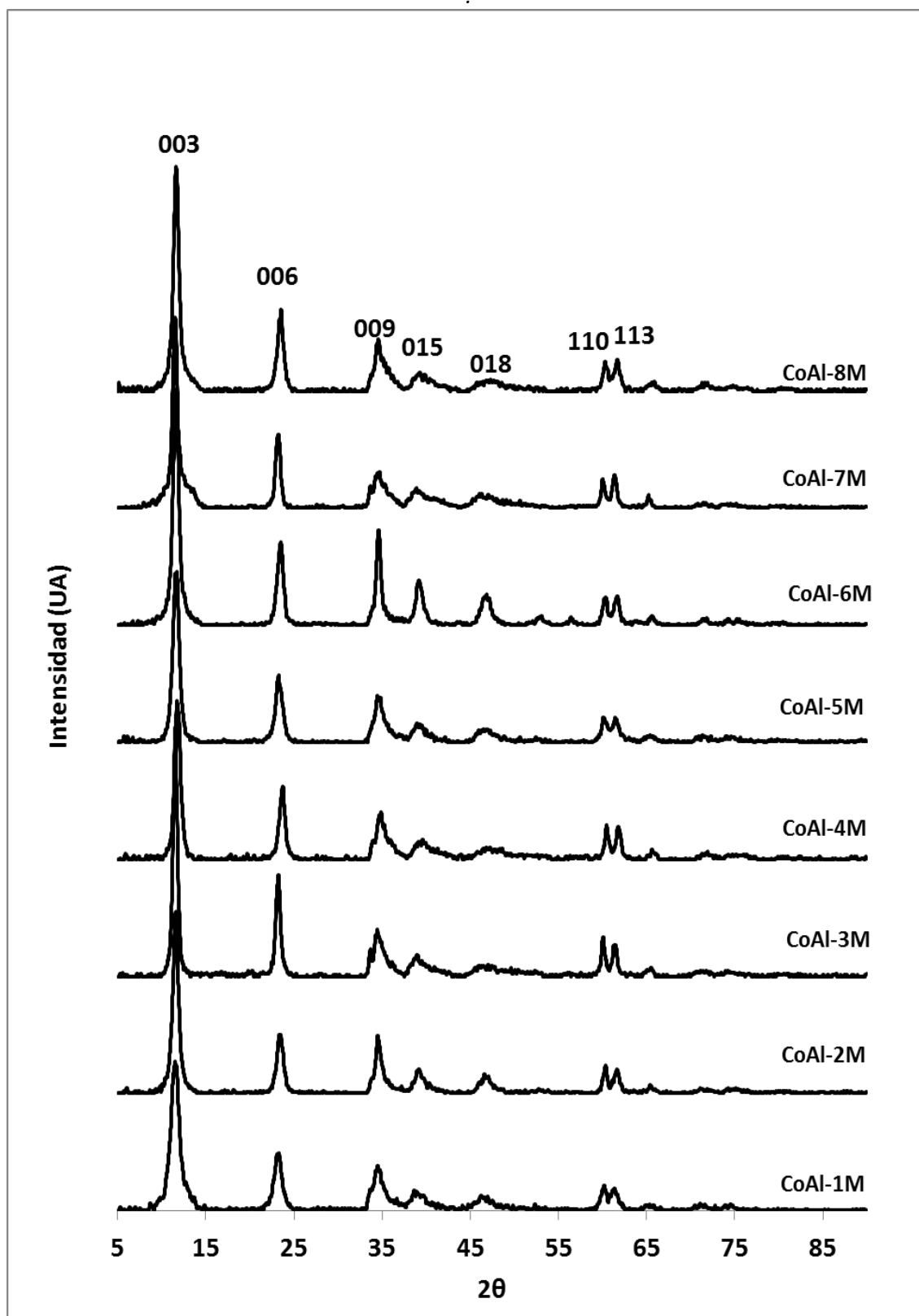


Figura 4.8. Difractogramas de rayos X de los HDLs CoAl sintetizados por radiación de microondas.

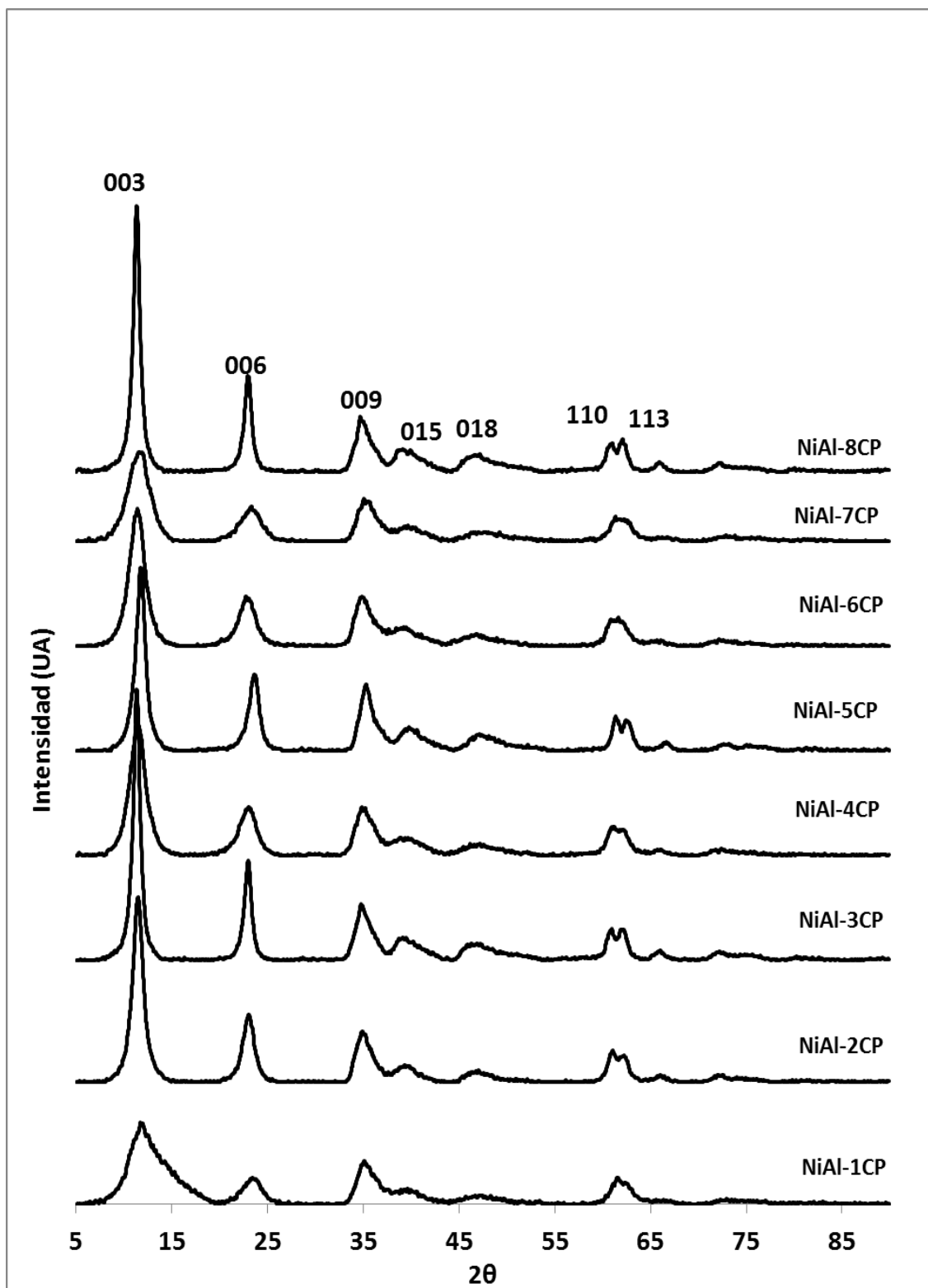


Figura 4.9. Difractogramas de rayos X de los HDLs NiAl sintetizados por co-precipitación.

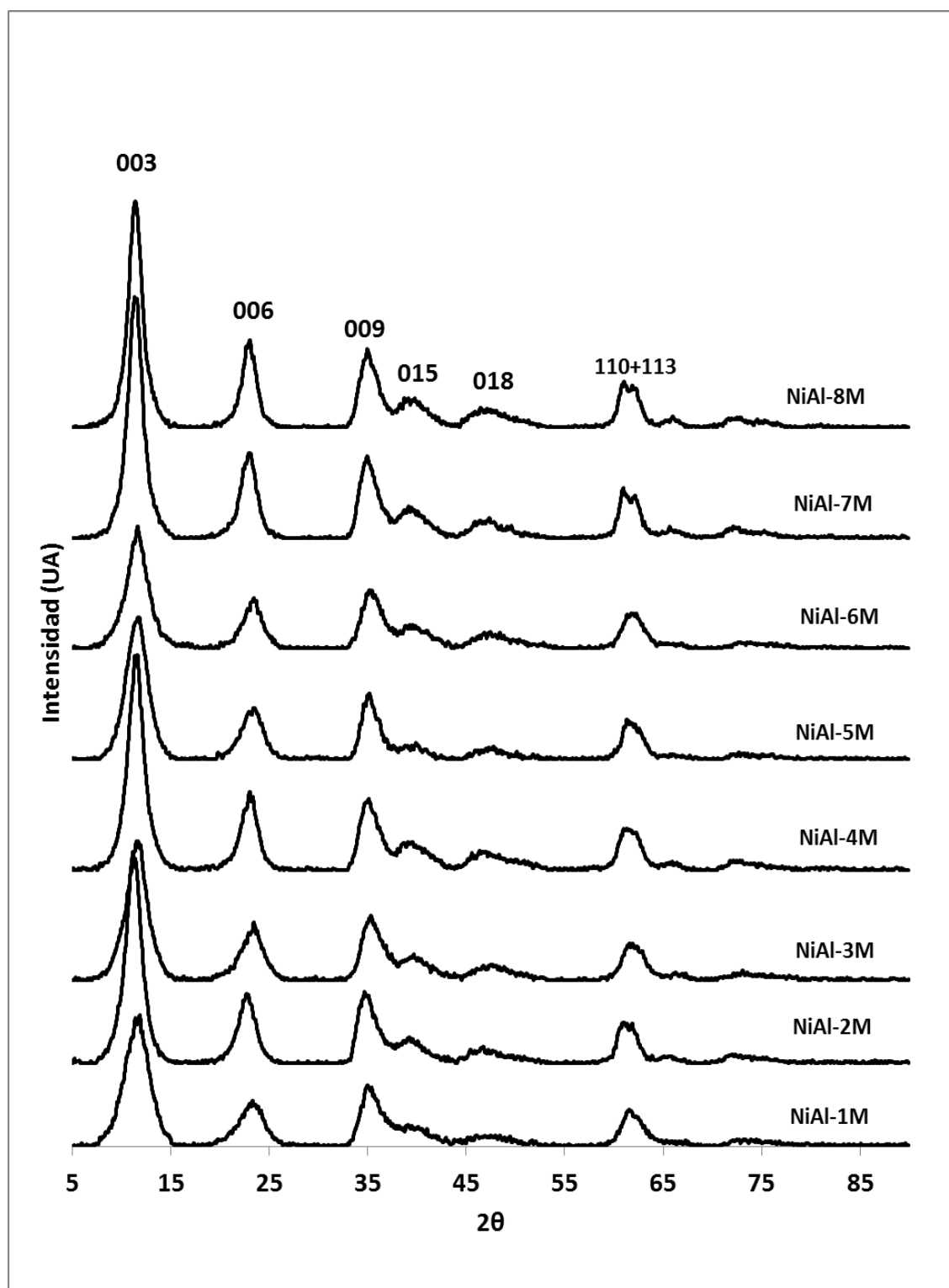


Figura 4.10. Difractogramas de rayos X de HDLs los NiAl sintetizados por radiación de microondas.

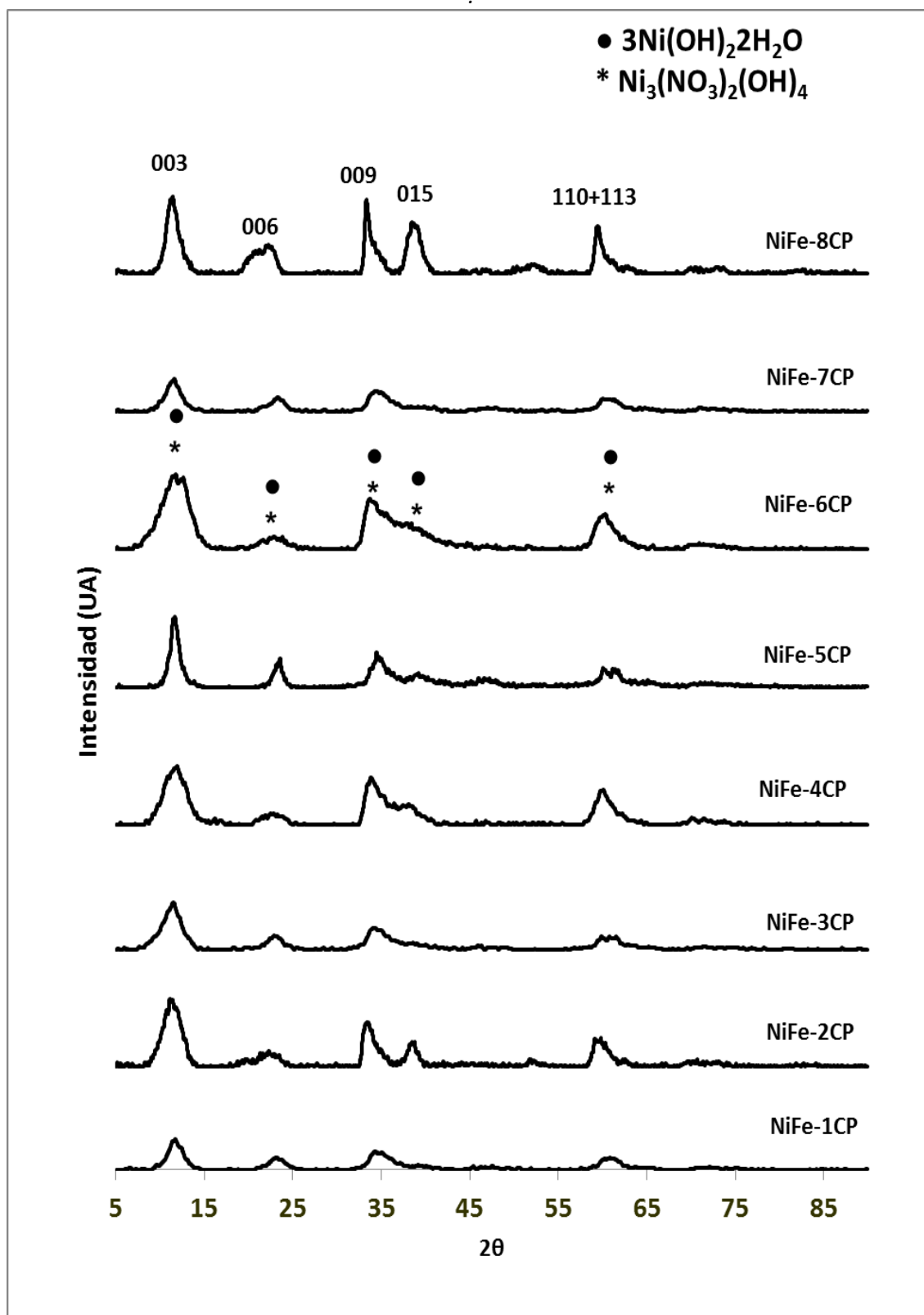


Figura 4.11. Difractogramas de rayos X de los HDLs NiFe sintetizados por co-precipitación.

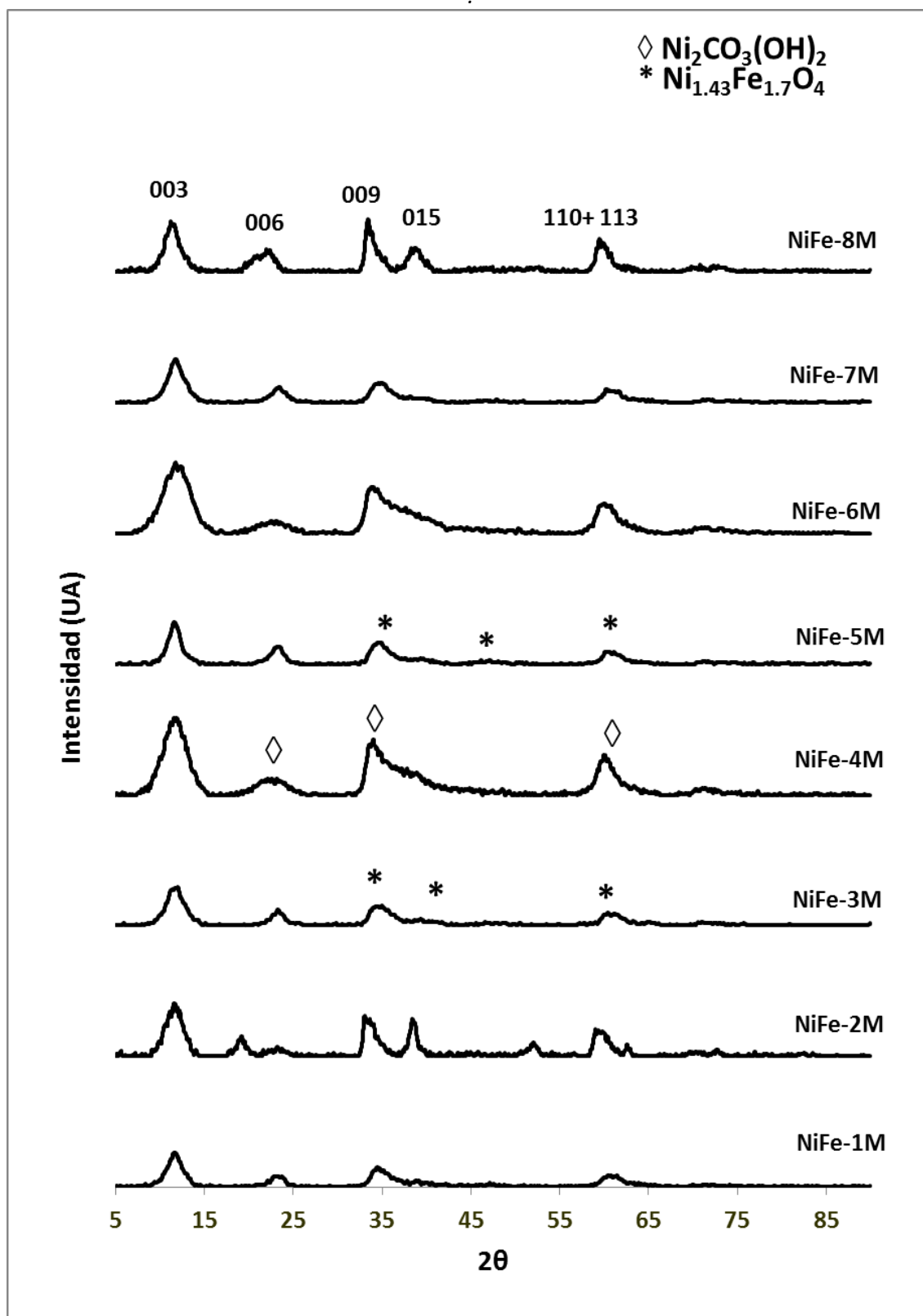


Figura 4.12. Difractogramas de rayos X de los HDLs NiFe sintetizados por radiación de microondas.

Los DRX para los HDLs NiFe sintetizados bajo los métodos de co-precipitación y radiación por microondas, se presentan en las Figuras 4.11 y 4.12 respectivamente. Exhibieron reflexiones simétricas para los planos (003), (006), (009) y (110) características del perfil en estos sólidos (ficha PDF 20-0786) comparables con los resultados obtenidos por Abelló *et al.*, (2013) y Dias y Vieira., (2011). Para ambos métodos de síntesis se obtuvieron fases amorfas no identificadas en patrones de difracción de rayos X, en la Tabla 4.1 se muestra la distribución de estas fases amorfas con respecto a la fase HDLs y otras colaterales.

Tabla 4.1. Distribución de fases en los HDLs NiFe

Método de co-precipitación		Método de radiación en horno microondas	
Número de experimento	Porcentaje de Fases Presentes, %	Número de experimento	Porcentaje de Fases Presentes, %
NiFe-1CP	HDLs= 68,7 Amorfos= 31,6	NiFe-1M	HDLs= 72,1 Amorfos= 27,9
NiFe-2CP	HDLs= 71,3 Amorfos= 28,7	NiFe-2M	HDLs= 70,3 Amorfos= 29,7
NiFe-3CP	HDLs= 70,4 Amorfos= 28,6	NiFe-3M	HDLs= 62,0 Amorfos= 30,3
NiFe-4CP	HDLs= 67,5 Amorfos= 32,5	NiFe-4M	Ni _{1,43} Fe _{1,7} O ₄ =7,7 Ni _{0,75} Fe _{0,25} (CO ₃) _{0,125} (OH) ₂ 0,38H ₂ O=36,10 Ni ₂ (CO ₃)(OH) ₂ =33,60 Amorfos= 30,3
NiFe-5CP	HDLs= 79,9 Amorfos= 20,1	NiFe-5M	HDLs= 65,8 Amorfos= 27,3 Ni _{1,43} Fe _{1,7} O ₄ =6,8
NiFe-6CP	HDLs= 21,7 Amorfos= 36,2 3Ni(OH) ₂ 2H ₂ O=20,0 Ni ₃ (NO ₃) ₂ (OH) ₄ =22,0	NiFe-6M	HDLs= 69,5 Amorfos= 30,5
NiFe-7CP	HDLs= 69,7 Amorfos= 30,3	NiFe-7M	HDLs= 72,7 Amorfos= 27,3
NiFe-8CP	HDLs= 72,3 Amorfos= 27,7	NiFe-8M	HDLs= 70,0 Amorfos= 30,0

Para los HDLs NiFe obtenidos por el método de co-precipitación, específicamente para el NiFe-6CP se evidenció la presencia de dos fases: hidróxido de níquel hidratado 3Ni(OH)₂2H₂O (ficha PDF 22-0444) e hidróxido de nitrato de níquel Ni₃(NO₃)₂(OH)₄ (ficha PDF 22-0752). En la primera fase las reflexiones están ubicadas en los ángulos: 2θ de 11,63; 23,77 y 33,66° para los planos (001), (002) y (110) respectivamente. Para la segunda fase, las reflexiones se tienen en los ángulos 2θ de 12,81 25,80 y 58,92° para los mismos planos citados anteriormente.

Al observar el patrón DRX para el experimento NiFe-4M, las posiciones relativas de las intensidades coinciden con lo reportado en la literatura para Ni_{0,75}Fe_{0,25}(CO₃)_{0,125}(OH)₂0,38H₂O (ficha PDF 40-0215), sus reflexiones se encuentran en ángulos 2θ de 11,41; 22,97 y 33,66° en los planos (001), (002) y (110) respectivamente. También se presume la presencia de la fase Nullaginita Ni₂(CO₃)(OH)₂ (ficha PDF 35-0501) con intensidades en ángulos 2θ de 34,75 y 35,06°; 19,19° en los planos (201) y (200) respectivamente reportada previamente por Mendiboure y Schollhora., (1986). En los sólidos NiFe-3M y

NiFe-5M se evidenció la fase Trevorita $\text{Ni}_{1,43}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_4$ (ficha PDF 80-0072) con reflexiones en los ángulos 2θ de 30,25; 43,32 y 62,93° para los planos (220), (400) y (440) respectivamente.

Se observó (ver Tabla 4.1) que las especies colaterales a las hidrotalcitas NiFe, obtenidas por ambos métodos son distintas, asociado posiblemente a la naturaleza de los métodos de síntesis que juegan un rol importante en la formación de fases. Las hidrotalcitas obtenidas por el método de co-precipitación en la mayoría de las muestras no se evidenciaron fases colaterales tales como: Nullaginina y trevorita. Esto se atribuye a una distribución más uniforme de las cargas, estabilizándose así la estructura tipo hidrotalcita requerida en la investigación (Rivera-Ortega *et al.*, 2006).

En el método de radiación por microondas se observó en el 50 % de los experimentos, fases colaterales a la hidrotalcita. En consecuencia, el método conduce a cierta inestabilidad en las estructuras formadas. En efecto, las microondas promueven una mejor difusión de los iones trivalentes respecto a los en función del tiempo de exposición y la potencia de irradiación. Si la potencia y el tiempo de exposición a la irradiación no son lo suficientes se genera una segregación en vez de una distribución regular, evidenciándose fases colaterales distintas a la hidrotalcita, como se ha encontrado al analizar los patrones (DRX). Por lo tanto, una distribución más homogénea permite alcanzar una menor tensión de los cationes, favoreciéndose la estabilidad térmica de la hidrotalcita (Lidström *et al.*, 2001; Perreux y Loupy, 2001).

4.1.2.1. Parámetros de la red cristalina a y c en los HDLs CoAl, NiAl y NiFe

En la Tabla 4.2 se presentan los resultados asociados con los parámetros de red a y c obtenidos a partir de las reflexiones en los planos (110) y (003) respectivamente para las hidrotalcitas bajo estudio sintetizadas por ambos métodos.

Los parámetros de red estimados son característicos de compuestos tipo hidrotalcita con el anión carbonato situado paralelo a las láminas de brucita y corresponden a lo reportado en la literatura: Benito *et al.*, (2004), Gabrovská *et al.*, (2011), Thompson *et al.*, (1999), Pérez-Ramírez *et al.*, (1999), Kannan y Swamy (1999), Benito *et al.*, (2007), Sánchez-Cantu *et al.*, (2010), Benito *et al.*, (2008), Kovanda *et al.*, (2005), Dias y Vieira, (2011), Klopogge y Frost, (1999), Mills *et al.*, (2012), Kayano y Ogawa, (2006), Abellán *et al.*, (2010), Abelló *et al.*, (2013), Bookin y Drits, (1993), Ménéboure y Schollhorn, (1986) y Del Arco *et al.*, (1999).

En general, al comparar los resultados del parámetro a en las series CoAl y NiAl (Tabla 4.2) independiente del método aplicado, se obtuvieron valores mayores para las hidrotalcitas de CoAl debido al mayor radio iónico del Co^{2+} (0,74 Å) en relación con el Ni^{2+} (0,72 Å) (Cavaní *et al.*, (1991), Pérez-Ramírez *et al.*, (1999); Klopogge y Frost, (1999) y Brindley y Kikkawa, (1979)). Los valores obtenidos del parámetro c en ambas series son muy similares y las diferencias encontradas no poseen una tendencia clara, por tal motivo no pueden ser fácilmente relacionadas en función de la fuerzas de atracción de Coulomb entre las cargas positivas en las capas de brucita y el anión localizado en la región inter-laminar Ni^{2+} (1,8) y Co^{2+} (1,7) (Sánchez-Cantu *et al.*, 2010).

En los valores del parámetro c para las series NiAl y NiFe igualmente sus diferencias no poseen una tendencia clara; es decir, pueden aumentar o disminuir. Tal vez por lo cercano de sus electronegatividades del catión Al^{3+} (1,5) y Fe^{3+} (1,7) (Sánchez-Cantu *et al.*, (2010)). A continuación se presenta el análisis de las variables significativas durante la síntesis de los HDLs en estudio.

Análisis de las variables de síntesis en los parámetros a y c HDLs CoAl

En la serie HDLs CoAl se observó, para ambos métodos de síntesis, que al aumentar el contenido de Co ($x = 0,25$), se tienen valores mayores del parámetro a en las experiencias 1, 3, 5 y 7 respectivamente

(Tabla 4.2), debido a las diferencias en los radios iónicos en los cationes Co^{2+} (0,74 Å) y Al^{3+} (0,53Å) [Cavaní *et al.*, (1991), Gabrovska *et al.*, (2011), Pérez-Ramírez *et al.*, (1999), Klopprogge y Frost., (1999)].

Tabla 4.2. Variación de los parámetros de red en las hidrotalcitas sintetizadas CoAl, NiAl y NiFe

Experiencia	Método de co-precipitación, (CP)		Método de radiación con microondas, (M)	
	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>c</i>
	$\pm 0,001(\text{Å})$	$\pm 0,01(\text{Å})$	$\pm 0,001(\text{Å})$	$\pm 0,01(\text{Å})$
HDLs CoAl				
1*	3,069	22,63	3,073	23,02
2**	3,064	22,63	3,065	22,91
3*	3,073	22,75	3,078	23,02
4**	3,068	22,72	3,060	22,59
5*	3,067	22,69	3,075	22,67
6**	3,063	22,75	3,066	22,83
7*	3,070	22,75	3,080	22,98
8**	3,059	22,33	3,067	22,79
HDLs NiAl				
1	3,542	22,59	3,010	22,37
2	3,033	23,10	3,035	23,72
3	3,038	23,39	3,010	23,06
4	3,028	23,43	3,022	22,83
5	3,020	22,59	3,021	22,48
6	3,008	23,23	3,001	22,75
7	2,981	22,79	3,037	23,39
8	3,036	23,39	3,033	23,18
HDLs NiFe				
1^x	3,043	22,48	3,151	22,79
2°	3,121	23,17	3,127	22,84
3^x	3,075	23,06	3,072	22,63
4°	3,115	22,13	3,082	22,63
5^x	3,077	23,19	3,067	22,90
6°	3,067	22,48	3,105	22,64
7^x	3,081	22,84	3,069	22,57
8°	3,108	23,18	3,103	23,60

*: Color Beige. **: Color rosa pálido. °: Color verde. ^x: Color marrón oscuro

Por otra parte, los valores reportados de *a* en función del método de síntesis, sugieren que la radiación por microondas aumenta ligeramente este parámetro en casi todos los experimentos: CoAl-1M, CoAl-2M, CoAl-3M, CoAl-5M, CoAl-6M, CoAl-7M y CoAl-8M, posiblemente atribuido a fuertes interacciones entre los cationes por efecto de la radiación (Benito *et al.*, 2007).

Con respecto a los valores del parámetro c es importante destacar que estos valores se incrementaron en función de la presencia de Co^{2+} en las láminas de HDLs. Esto puede ser interpretado por un efecto parcial de oxidación de Co^{2+} a Co^{3+} favorecido termodinámicamente especialmente a condiciones básicas (Del Arco *et al.*, 1999), asociado con la salida de cationes Al^{3+} del dominio intralaminar. Esta suposición del cambio en la oxidación del Co^{2+} a Co^{3+} es soportada por el color beige obtenido en las hidrotalcitas con mayor contenido de Co, que ha sido también observada por otros investigadores (Leroux *et al.*, 2001 y Herrero *et al.*, 2007). El aumento de Co promueve la sustitución parcial Al^{3+} por Co^{2+} que trae como consecuencia la disminución de la densidad de carga positiva en las capas de brucita, disminuyendo a su vez la interacción entre las láminas y por tanto, aumentando el parámetro c . En consecuencia, se requiere mayor cantidad de iones carbonatos en el espacio interlaminar, a fin de compensar la carga y mayor cantidad de agua para prevenir la repulsión inter-aniónica. La presencia de catión Co^{3+} en las láminas hizo que también los valores del parámetro a aumenten por poseer un radio iónico de 0,63 Å [Gabrovská *et al.*, (2011), Del Arco *et al.*, (1999), Leroux *et al.*, (2001) y Herrero *et al.*, (2007), Scavetta *et al.*, (2009), y Narita *et al.*, (1999)].

En la Tabla 4.3 se presentan los valores de Fisher calculados para cada variable durante la síntesis de HDLs CoAl, a fin de medir su efecto sobre los parámetros de la red. Se evidenció que para ambos métodos sólo el parámetro a presenta un grado de significancia al obtenerse valores del factor de Fisher mayores al teórico de 6,39 para la variable A asociada a la relación metálica $x = \text{M}^{3+}/(\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+})$. Por ser el parámetro que representa la distancia entre los cationes presentes, entonces el cambio en la relación metálica estudiada afecta significativamente este valor. Para las demás variables en estudio a saber: pH (B), tiempo de cristalización (C), temperatura de precipitación (D), los resultados estadísticos mostraron que no existe una dependencia significativa en los parámetros de red a y c .

Tabla 4.3. Factores de Fisher para los parámetros de red a y c en los HDLs CoAl

Variables	Factores de Fisher (Fc), HDLs CoAl			
	Método		Método de radiación con	
	co-precipitación, (CP)		microondas, (M)	
	Parámetro	Parámetro	Parámetro	Parámetro
	a	c	a	c
Relación metálica (x), A	13,56*	0,96	28,71*	1,31
pH, B	0,73	0,17	0,55	0,01
Tiempo de cristalización, C	5,13	0,24	1,86	0,30
Temperatura de precipitación, D	1,27	1,11	0,53	0,01

Grados de libertad para cada variable: 1. Factor de Fisher Teórico: 6,39. *: Valor significativo.

En la serie CoAl los cambios observados en el valor del parámetro c no son significativos desde el punto de vista estadístico a lo largo de las experiencias para cada método de síntesis aplicado independientemente de las variaciones en la relación metálica (A), pH (B), tiempo de cristalización/ tiempo de radiación (C) y Temperatura (D).

Análisis de las variables de síntesis en los parámetros a y c en HDLs NiAl

En la Tabla 4.4 se presentan los valores de Fisher calculados para cada variable durante la síntesis de HDLs NiAl, los resultados mostraron que sólo en el método de síntesis por co-precipitación el parámetro c es sensible a la relación molar (A) y pH (B); los valores del factor Fisher son mayores al teórico.

Tabla 4.4. Factores de Fisher para los parámetros de red a y c en los HDLs NiAl

Variables	Factores de Fisher (F_c), HDLs NiAl			
	Método		Método de radiación con	
	co-precipitación, (CP)		microondas, (M)	
	Parámetro	Parámetro	Parámetro	Parámetro
	a	c	a	c
Relación molar, A	1,02	9,82*	0,08	0,72
pH, B	1,22	6,74*	0,67	0,68
Tiempo de cristalización, C	1,61	0,84	0,11	0,02
Temperatura de precipitación, D	0,84	0,59	0,48	0,65
Error	4			
Total	8			

Grados de libertad para cada variable: 1. Factor de Fisher Teórico: 6,39. *: Valor significativo.

Durante el método de co-precipitación (Tabla 4.4) en los experimentos NiAl-3CP y NiAl-7CP, y manteniendo la relación molar de Ni/Al en 2, los valores del parámetro c se incrementaron con el pH. El mismo comportamiento se tiene en el caso de la relación molar Ni/Al= 2 en los experimentos NiAl-4CP y NiAl-8CP. Este hecho puede ser explicado por efecto del pH, a valores mayores de 10,5 se mantiene mayormente el ión Al^{3+} en solución lo que trae como consecuencia que disminuya la densidad de carga en las capas de brucita tal como se explicó anteriormente, haciendo que el valor del parámetro c aumente (Tamura *et al.*, 2006)

El efecto por la cantidad de níquel presente en los experimentos con relaciones molares de 3 a pH =11, incrementó el valor del parámetro c cuando se compararon con los valores obtenidos con las mismas relaciones molares a pH= 9 experimentos NiAl-2CP y NiAl-6CP. A bajos pH, entre 9 y 10, el porcentaje de níquel precipitado es menor con la consecuente deficiencia de densidad de carga en la lámina, hecho también observado por otros investigadores tales como: Tamura *et al.*, (2006), Brown *et al.*, (1967) y Han *et al.*, (1982).

Para las demás variables en estudio como el tiempo de cristalización/tiempo de radiación (C) y la temperatura de precipitación (D), los resultados estadísticos evidenciaron que no existe una dependencia significativa en los parámetros de red.

Análisis de las variables de síntesis en los parámetros a y c en HDLs NiFe

Para la serie NiFe los resultados obtenidos del factor de Fisher se presentan en la Tabla 4.5. Se pudo observar que no existió influencia de las variables relación molar (A), pH (B), tiempo de cristalización/tiempo de radiación (C), temperatura de precipitación (D), sobre los parámetros de red a y c cuando se utiliza el método de radiación por microondas. Por el contrario, cuando la síntesis se realiza vía co-precipitación la variable A afecta al parámetro a mientras que la variable temperatura de precipitación (D) afecta al parámetro c . Al aumentar la relación molar Ni/Fe en los experimentos NiFe-2CP, NiFe-4CP y NiFe-8CP se traducen en incrementos en los valores del parámetro a , atribuible al tamaño del radio iónico de los cationes Fe^{3+} (0,78 Å) y Ni^{2+} (0,83 Å) que poseen coordinación octaédrica diferente (Ruano-Casero *et al.*, 2005).

La afectación del parámetro c por la temperatura señala que se reduce a 23,17 (NiFe-2CP); 23,06 (NiFe-3-CP); 23,19 (NiFe-5CP) y 23,18 (NiFe-8CP) respectivamente cuando la temperatura de precipitación es 60 °C. Estos valores sugieren variación en la composición de las capas asociadas a las interacciones entre los cationes en la capa de brucita y los grupos OH^- que la conforman con el anión

ubicado en el espacio interlaminar, lo cual corresponde con lo observado en otras investigaciones (Gabrovska *et al.*, 2011).

Tabla 4.5. Factores de Fisher para los parámetros de red a y c en HDLs NiFe

Variables	Factores de Fisher (Fc), HDLs NiFe			
	Método		Método de radiación con	
	co-precipitación, (CP)		microondas, (M)	
	Parámetro	Parámetro	Parámetro	Parámetro
	a	c	a	c
Relación molar, A	6,90*	1,49	0,57	0,87
pH, B	1,91	0,05	2,60	0,08
Tiempo de cristalización, C	0,17	2,90	1,31	0,89
Temperatura de precipitación, D	2,13	28,58*	0,24	2,37
Error	4			
Total	8			

Grados de libertad para cada variable: 1. Factor de Fisher Teórico: 6,39. *: Valor significativo.

El gradiente térmico durante la síntesis por el método de co-precipitación, influye en el valor del factor de Fisher. A la temperatura de 60 °C, durante la co-precipitación, se evidenció un incremento en el valor del parámetro c , que puede ser explicado por una reorganización estructural introducida por el calentamiento que conlleva al incremento del desplazamiento basal en el plano $d(003)$, mejor empaquetamiento de las capas y el consecuente aumento del parámetro c directamente proporcional a los cambios existentes en los desplazamientos. Los incrementos en este desplazamiento están asociados al aumento de la temperatura previamente evidenciado por otros investigadores como: Liao *et al.*, (2012) y Djellal-Saiah *et al.*, (2009). Para el caso del tratamiento por radiación de microondas, los valores del parámetro c obtenidos son ligeramente menores, lo que sugiere una interacción más estrecha entre las capas y el anión interlaminar por la naturaleza del calentamiento (Benito *et al.*, 2007).

En consecuencia, se ha encontrado durante esta investigación, que la naturaleza del método de síntesis (radiación por microondas) no conlleva a que los cambios de relación molar Ni/Fe sean de significancia en el parámetro a , independientemente de la afectación por la contribución del tamaño iónico de las especies presentes.

Anteriormente se indicó que en los HDLs NiFe obtenidos por el método de co-precipitación, emergen las fases hidróxido de níquel hidratado $3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con parámetros de red $a=5,320$ Å, $c=22,80$ Å y la fase hidróxido de nitrato de níquel $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4$ con parámetros de red $a=3,132$ Å y $c=6,90$ Å. Estos parámetros de red fueron comparados con los reportados en sus fichas PDF antes citadas y reportadas en el apéndice D, encontrándose similitud entre estos valores. Mientras que el caso de las síntesis por el método de radiación en horno microondas la fase Nullaginita $\text{Ni}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ presentó parámetros de red de $a=9,236$ Å y $c=3,091$ Å al considerar una unidad de celda mono-cíclica.

Para la fase Trevorita $\text{Ni}_{1,43}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_4$ se obtuvieron los valores de sus parámetros de red alrededor de $a=c=8,383$ Å para el experimento NiFe-3M y $a=c=8,517$ Å para el experimento NiFe-5M respectivamente, este tipo de fase forma una unidad de celda cúbica. De la misma manera, sus parámetros de red fueron verificados con sus fichas PDF, encontrándose similitud entre estos valores y los reportados en las fichas.

4.1.2.2. Tamaño del cristal (ϵ) en los HDLs CoAl, NiAl, NiFe

En la Tabla 4.6 se muestran los resultados del tamaño del cristal para los HDLs en estudio. Existe correspondencia de los valores obtenidos en la presente investigación y los reportados por: Benito *et al.*,

(2009), Benito *et al.*, (2004), Prado-Gonjal y Morán (2001), Gabrovska *et al.*, (2011), Armor *et al.*, (1996), Benito *et al.*, (2007), Benito *et al.*, (2008), Kannan *et al.*, (1995) y Abelló *et al.*, (2013).

Al comparar los valores de ϵ por radiación de microondas con los valores obtenidos por el método de co-precipitación, sugiere que se producen sólidos de menor tamaño en el método de radiación con microondas. La causa de este hecho está en la naturaleza del calentamiento, las microondas producen un calentamiento rápido de toda la suspensión, que favorece la nucleación simultánea de todos los cristales.

En general, el método de co-precipitación para los experimentos CoAl-2CP, CoAl-3CP, CoAl-5CP y CoAl-8CP, así como en: NiAl-2CP, NiAl-3CP, NiAl-5CP y NiAl-8CP, donde existe transferencia de calor por conducción y convección desde el exterior del recipiente hacia el interior del sólido, se favoreció el crecimiento de los cristales frente a la nucleación para aquellas síntesis realizadas a temperatura ambiente, resultados similares a los encontrados por: Benito *et al.*, (2004), Prado-Gonjal y Morán., (2011), Ruiyu *et al.*, (2003) y Oh *et al.*, (2002). Los diferentes gradientes térmicos durante la síntesis por el método de co-precipitación para las series CoAl y NiAl, poseen influencia en los valores del factor de Fisher (Tabla 4.7), mientras que el método por radiación de microondas no sugiere ningún efecto a causa de la temperatura.

Tabla 4.6. Tamaños de cristal ϵ (nm) en plano de difracción d(003) para HDLs

Experiencia	HDLs CoAl		HDLs NiAl		HDLs NiFe	
	Métodos de síntesis		Métodos de síntesis		Métodos de síntesis	
	$\epsilon \pm 0,01$	$\epsilon \pm 0,01$	$\epsilon \pm 0,01$	$\epsilon \pm 0,01$	$\epsilon \pm 0,01$	$\epsilon \pm 0,01$
	Co-precipitación, (CP)	Radiación con microondas, (M)	Co-precipitación, (CP)	Radiación con microondas, (M)	Co-precipitación, (CP)	Radiación con microondas, (M)
1	9,92	9,58	2,45	3,21	7,70	9,00
2	71,68	16,52	7,94	4,99	4,80	8,80
3	154,45	26,29	13,94	3,90	5,30	7,20
4	29,86	16,72	4,97	5,21	3,30	3,50
5	23,15	14,50	9,10	3,61	9,40	7,70
6	13,20	16,29	5,00	3,84	2,50	5,40
7	26,18	21,65	3,24	5,41	5,90	6,20
8	56,44	17,76	14,30	5,85	7,60	5,90

Para la serie de HDLs NiFe al comparar los valores del tamaño de cristal (ϵ) por radiación de microondas con los valores obtenidos por el método de co-precipitación, mediante los valores reportados del factor de Fisher para el rango de las variables en estudio, se evidenció que, aún cuando existen cambios en el tamaño del cristal, estos no son significativos.

Sin embargo, durante las síntesis por radiación de microondas, se obtuvo un mayor crecimiento en el tamaño del cristal a tiempos de exposición cortos para NiFe-1M, NiFe-2M y NiFe-3M, respectivamente; con un débil aumento a tiempos de exposición mayores para NiFe-5M, NiFe-6M, NiFe-7M y NiFe-8M.

Este tipo de comportamiento es asociado a la desagregación que suele ocurrir al principio de la radiación por microondas después de que el crecimiento de los cristallitos tiene lugar (Benito *et al.*, 2007). Para el experimento NiFe-4M se atribuyó el menor tamaño de cristal, posiblemente asociado a la alta relación molar entre los cationes, que se conjugan entre las capas de la hidrotalcita; así como al posible efecto de la temperatura (27 °C) a la que fue realizada la precipitación (Abelló *et al.*, 2013). Para

las hidrotalcitas obtenidas en los experimentos NiFe-5CP y NiFe-8CP, donde existe transferencia de calor por conducción y convección, desde el exterior del recipiente hacia el interior del sólido, para aquellas síntesis realizadas a 60 °C y 18 h se favoreció el crecimiento de los cristales frente a la nucleación (Prado-Gonjal y Morán., (2011), Del Arco *et al.*, (1999) y Han *et al.*, (1982)).

Tabla 4.7. Factores de Fisher para (ϵ) en la síntesis de HDLs CoAl, NiAl y NiFe

Variables	HDLs CoAl		HDLs NiAl		HDLs NiFe	
	Método de síntesis		Método de síntesis		Método de síntesis	
	Co-precipitación, (CP)	Radiación con microondas, (M)	Co-precipitación, (CP)	Radiación con microondas, (M)	Co-precipitación, (CP)	Radiación con microondas, (M)
Relación metálica (x), A	0,23	0,16	0,36	3,98	3,38	4,12
pH, B	2,82	4,64	4,23	6,27	0,18	6,38
Tiempo de cristalización, C	2,74	0,01	0,16	0,55	0,61	1,06
Temperatura de precipitación, D	6,53*	0,83	25,93*	0,12	1,97	2,94
Error	4					
Total	8					

Grados de libertad para cada variable: 1. Factor de Fisher Teórico: 6,39. *: Valor significativo.

Se observó, en los experimentos NiFe-2CP y NiFe-3CP, que los tamaños de los cristales son menores, posiblemente asociado a un menor tiempo de cristalización aunque la temperatura sea de 60 °C no permite el crecimiento de cristales. Adicionalmente, se encontró para la serie NiFe en los experimentos NiFe-4CP, NiFe-6CP y NiFe-7CP que a 27 °C se inhibe el crecimiento de los cristales. En NiFe-1CP se obtuvo un tamaño de cristal similar a los obtenidos para NiFe-5CP y NiFe-8CP respectivamente; este comportamiento se correlaciona con estudios previos donde las relaciones molares entre los cationes Ni/Fe son bajas y se tiene que el tamaño de cristal aumenta, atribuible, posiblemente a las posiciones de estos metales entre las capas consecutivas dentro de la estructura tipo hidrotalcita (Abelló *et al.*, 2013). No es muy claro el efecto de la temperatura en el sistema NiFe, la formación de fases amorfas puede influir en los resultados obtenidos.

Para las fases colaterales emergentes se obtuvieron los siguientes tamaños de cristal a partir del reporte del software X Powder12 para los planos indicados a continuación: en las fases $3\text{Ni}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4$ los tamaños de cristal para el plano d(003) son de 2,50 nm y 1,8 nm respectivamente. En los experimentos por radiación en horno microondas NiFe-3M y NiFe-5M, la fase $\text{Ni}_{1,43}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_4$ para el plano d(003), los tamaños de cristal encontrados son 1669,15 nm y 9,43 nm respectivamente. Finalmente, para la fase $\text{Ni}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ para el plano d(110), el valor fue de 2,9 nm.

4.1.2.3. Porcentaje de cristalinidad relativa (% CR) en los HDLs CoAl y NiAl

En las Figuras 4.13 y 4.14 se muestra la variación del porcentaje de cristalinidad relativa (% CR) en función del tamaño del cristal para las series CoAl y NiAl respectivamente; no fue considerada la estimación para la serie NiFe porque se obtienen sólidos de baja cristalinidad por la presencia de fases distintas a los HDLs según lo reportado en sus DRX analizados en la sección anterior.

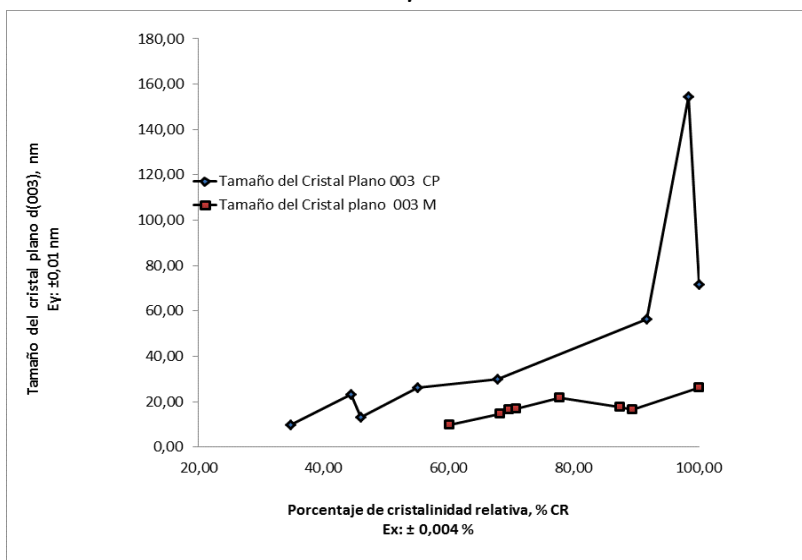


Figura 4.13. Variación de tamaño del cristal en el plano d(003) en función del porcentaje de cristalinidad relativa para las hidrotalcitas CoAl sintetizadas.

En general se obtuvo que en la medida que aumenta el % CR aumenta el tamaño del cristal independientemente del método aplicado; mientras más cristalino sea el HDLs mayor tamaño de cristal es obtenido, este comportamiento corresponde con lo reportado en varias investigaciones: Benito *et al.*, (2007), Sánchez-Cantu *et al.*, (2010), Benito *et al.*, (2008), Kovanda *et al.*, (2005), Kayano y Ogawa (2006), Oh *et al.*, (2002) Sharma *et al.*, (2007).

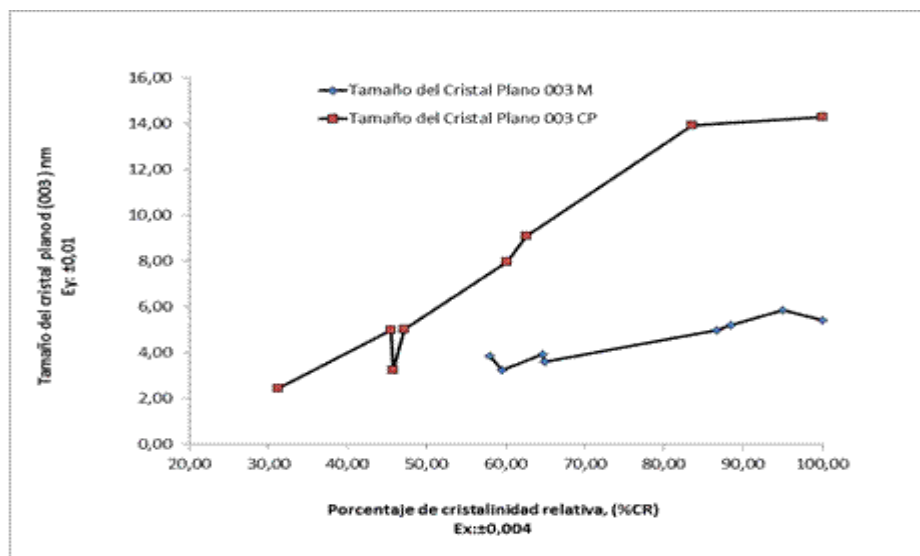


Figura 4.14 Variación de tamaño del cristal en el plano d (003) en función del porcentaje de cristalinidad relativa para las hidrotalcitas NiAl sintetizadas.

Los resultados sugieren que el intervalo de % CR es mayor para los compuestos tratados bajo el método de radiación por microondas. En la serie CoAl el rango va desde 60 al 100 % mientras que para NiAl va desde 57 al 100 %, para el método de síntesis por radiación de microondas. El intervalo encontrado por el método de co-precipitación va desde: 35 al 100 % y 30 al 100 % para las series CoAl y NiAl respectivamente. La amplitud de los intervalos en cuanto a % CR obtenidos por el método co-

precipitación, puede ser atribuida a la alta intensidad y menos anchura de los picos de difracción para los planos basales evaluados: (003), (006), (009), (110) y (113) observados en los patrones de difracción (Figuras 4.7 al 4.10), reflejado, por ejemplo, en los tamaños de cristal superiores en el plano (003) para esta serie de síntesis y una mayor perfección cristalina en casi todas las muestras analizadas (Xu *et al.*, 2013). La intensidad de los picos de un perfil de difracción contiene información acerca de la calidad y estructura cristalina (Macias y Henao., 2011). Los resultados sugieren que el método de co-precipitación conlleva a obtener variaciones importantes que van desde bajas a altas intensidades de cada uno de los planos citados anteriormente para las muestras analizadas que trae como consecuencia el amplio intervalo encontrado en el % CR que va desde 30 al 100 %. Todo ello, posiblemente atribuido a la variación en temperatura de síntesis para cada experimento desarrollado, además de los prolongados intervalos de tiempo de cristalización utilizado en el proceso de síntesis, resultados que se comparan adecuadamente con las investigaciones de Ruiyu *et al.*, (2003). Sin embargo, más adelante (ver Tabla 4.8) se tiene la interpretación utilizando el factor de Fischer sobre la afectación de las variables de síntesis sobre % CR.

En la Tabla 4.8 se presentan los valores de Fisher para los % CR, la variable que resultó significativa es la temperatura (D) para el método de co-precipitación en ambas series, aunque el valor para el caso de CoAl se encuentra en el valor límite (6,3748). Este comportamiento es lógico, ya que a medida que se aumenta la temperatura desde ambiente hasta 60 °C en las muestras CoAl-2CP, CoAl-3CP, CoAl-5CP, CoAl-8CP y NiAl-2CP, NiAl-3CP, NiAl-5CP, NiAl-8CP respectivamente, se observó un crecimiento en el tamaño del cristal en proporción con el aumento del % CR que corresponde con lo señalado por Crepaldi y Valim., (1998) y Herrero *et al.*, (2007).

En tal sentido, estos resultados explican el comportamiento del intervalo obtenido en el % CR para las serie de los HDLs sintetizados por el método de co-precipitación. Por otro lado, aun cuando existen variaciones en % CR por los cambios de nivel en las demás variables estudiadas, no tienen un efecto significativo sobre % CR analizado independientemente del método y serie según los resultados obtenidos del Factor de Fisher.

Tabla 4.8. Factores de Fisher para el porcentaje de cristalinidad (% CR) en la síntesis de HDLs CoAl y NiAl

Variables	HDLs CoAl		HDLs NiAl	
	Método		Método	
	Co-precipitación, (CP)	Radiación con microondas, (M)	Co-precipitación, (CP)	Radiación con microondas, (M)
Relación metálica (x), A	1,98	0,06	0,51	0,46
pH, B	0,48	0,19	0,53	0,31
Tiempo de cristalización, C	1,51	0,24	0,72	0,10
Temperatura de precipitación, D	6,37	0,37	10,95*	0,01
Error	4			
Total	8			

Grados de libertad para cada variable: 1. Factor de Fisher Teórico: 6,39. *: Valor significativo

La Tabla 4.9 muestra un resumen de los HDLs seleccionadas en función de los resultados obtenidos asociados a las siguiente combinación de características estructurales: mayor porcentaje de cristalinidad relativa-mayor tamaño de cristal y menor porcentaje de cristalinidad relativa- menor tamaño del cristal para cada método de síntesis en las series CoAl y NiAl.

Tabla 4.9. HDLs seleccionados para obtención de los soportes catalíticos

Método de síntesis	HDLs CoAl	HDLs NiAl	HDLs NiFe
Co-precipitación (CP)	CoAl-1CP %CR=34,75 $\epsilon=9,92$ nm	NiAl-1CP %CR=31,24 $\epsilon=2,45$ nm	NiFe-4CP $\epsilon=3,30$ nm
	CoAl-2CP %CR=100,00 $\epsilon=71,68$ nm	NiAl-8CP %CR=100,00 $\epsilon=14,30$ nm	NiFe-5CP $\epsilon=9,40$ nm
	CoAl-1M %CR=60,17 $\epsilon=9,58$ nm	NiAl-6M %CR=58,05 $\epsilon=3,84$ nm	NiFe-1M $\epsilon=9,00$ nm
Radiación por Microondas (M)	CoAl-3M %CR= 100,00 $\epsilon=26,29$ nm	NiAl-7M %CR=100,00 $\epsilon=5,48$ nm	NiFe-6M $\epsilon=5,40$ nm

En el caso de NiFe sólo se consideró el tamaño del cristal por las razones expuestas anteriormente, a fin de evaluar los efectos de este tipo de sólidos con características particulares como soportes catalíticos en las reacciones de hidrotratamiento en moléculas sondas como tiofeno y ciclohexeno.

4.1.3. Espectroscopia de reflectancia difusa ultravioleta-visible (DR-UV)

4.1.3.1. DR-UV en HDLs CoAl

En las Figuras 4.15 y 4.16 se muestra el comportamiento de la función Kubelka Munk obtenidas a partir de los espectros de reflectancia difusa de los HDLs CoAl. Se observó que todas las muestras, independientemente del método de síntesis, poseen un patrón similar que corresponde con lo reportado por Herrero *et al.*, (2007) y León *et al.*, (2006). Con el fin de estudiar el eventual proceso de oxidación del Co^{2+} a lo largo de los tratamientos seguidos para ambos métodos de síntesis, los espectros UV-Vis fueron analizados y registrados a través de la segunda derivada (SD) de la función de remisión Kubelka-Munk (Figuras 4.17 y 4.18) a efectos comparativos. Los gráficos muestran la multiplicidad de bandas no observables en los espectros de la función Kubelka Munk. Las bandas de interés son las debidas a la transiciones d-d correspondientes al ión metálico Co. Para el ión Al^{3+} , por presentar una configuración electrónica d^0 es decir $3s^2 3p^1$, no exhibe absorción en los espectros DR-UV (Oliver-Tolentinto *et al.*, 2014). El color rosa mostrado en las muestras de las series por co-precipitación y radiación en horno microondas: CoAl-2CP, CoAl-4CP, CoAl-6CP, CoAl-8CP, CoAl-2M, CoAl-4M, CoAl-6M y CoAl-8M respectivamente, sugiere que en estas muestras los iones Co existen como $\text{Co}^{2+}(\text{OH})$ en coordinación octaédrica en la capa de brucita. A partir de la comparación de los estados energéticos del Co^{2+} con una configuración d^7 ($3d^7 2s^2$) en coordinación octaédrica por comparación con el espectro de la especie $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ analizado previamente por Gailey y Palmer., (1972). Las bandas asimétricas registradas en la región visible cerca de 530 nm puede ser asignada a transición ${}^4\text{T}_{2g}(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ y la transición ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \leftarrow$

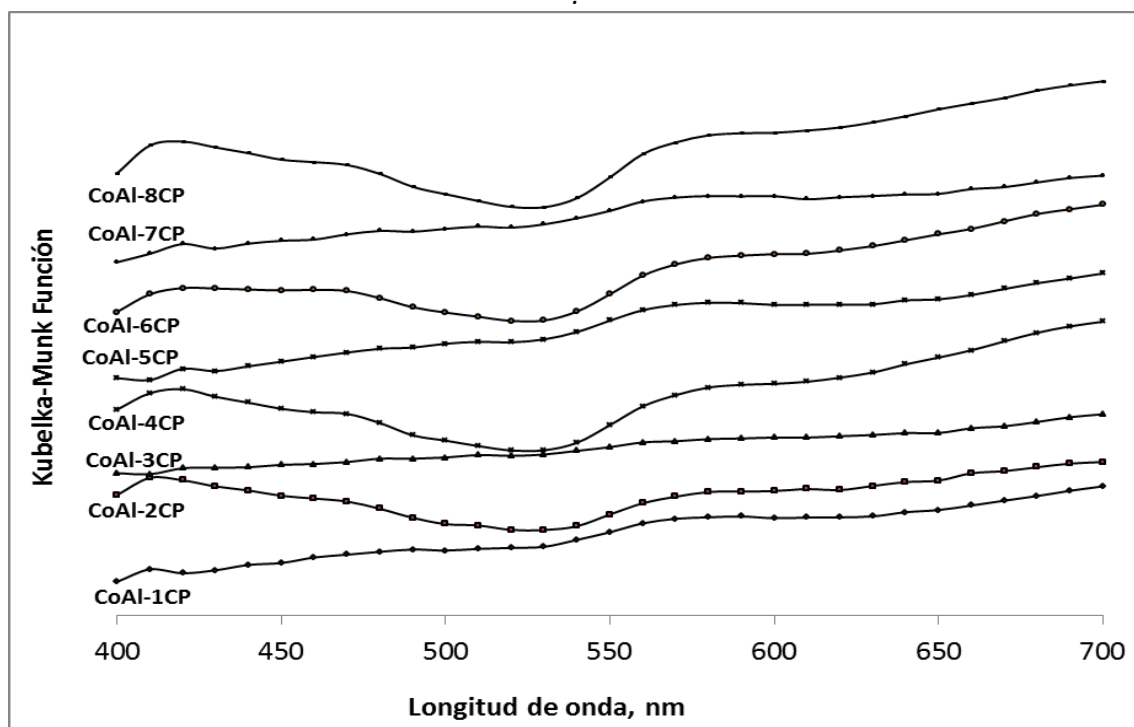


Figura 4.15. Espectros DR-UV de los HDLs CoAl sintetizados por co-precipitación.

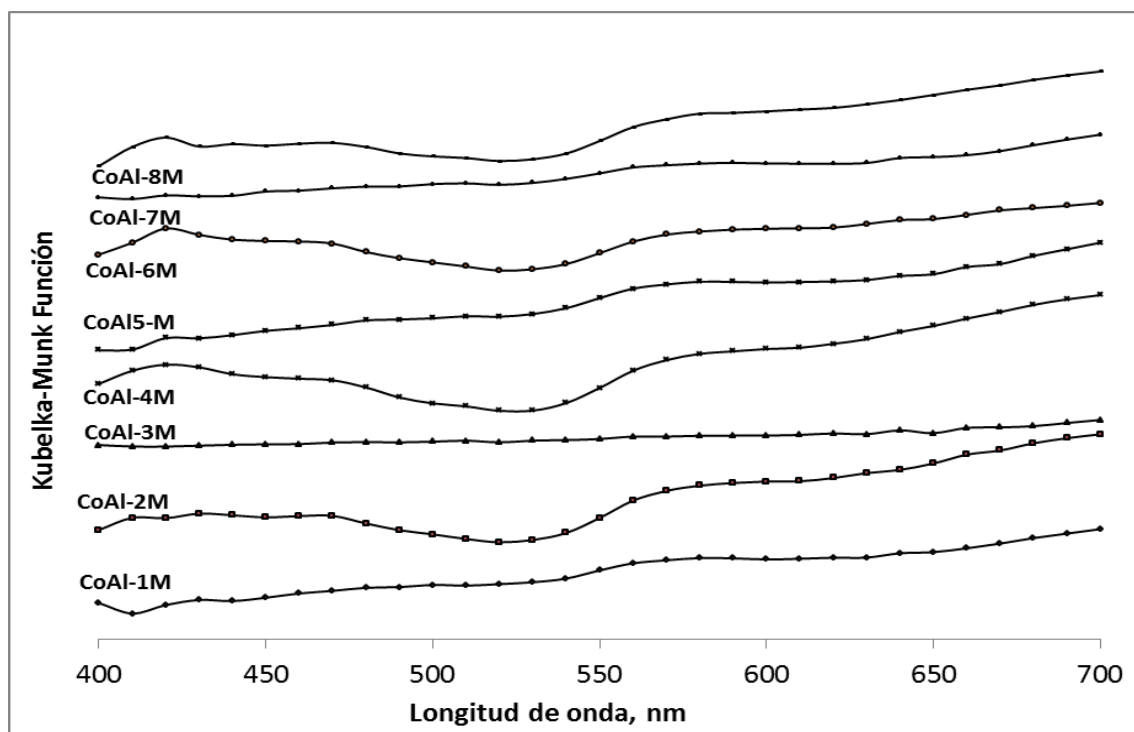


Figura 4.16. Espectros DR-UV de los HDLs CoAl sintetizados por radiación de microondas.

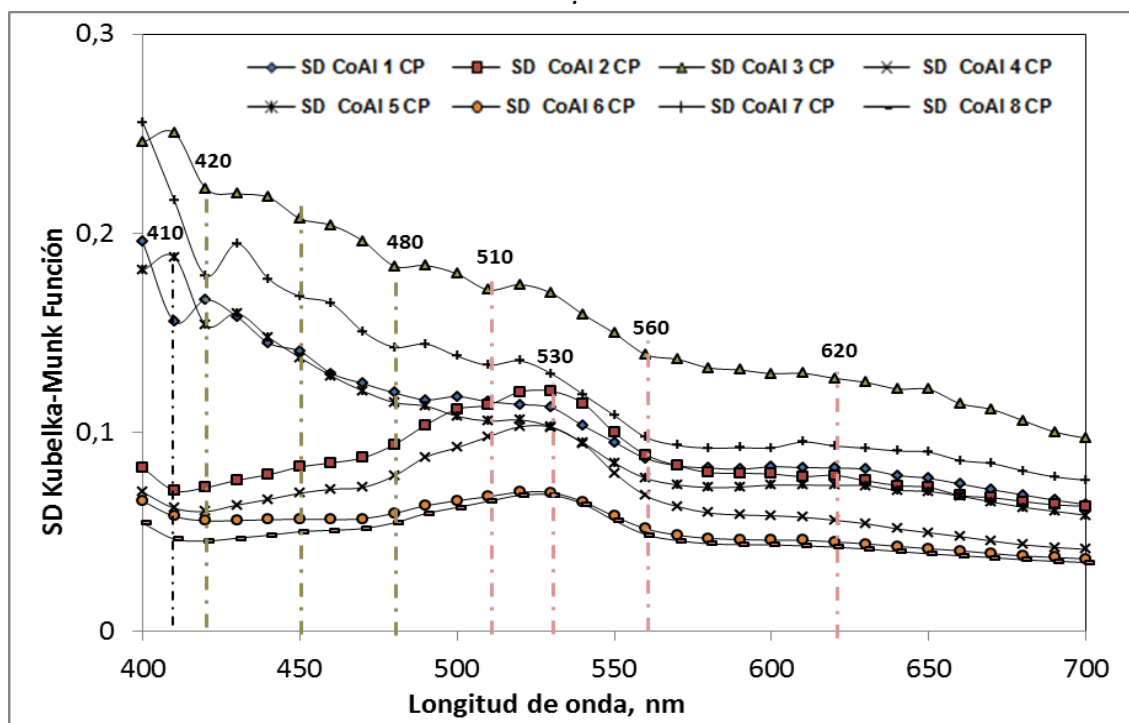


Figura 4.17. SD función Kubelka-Munk de los HDLs CoAl sintetizados por co-precipitación.

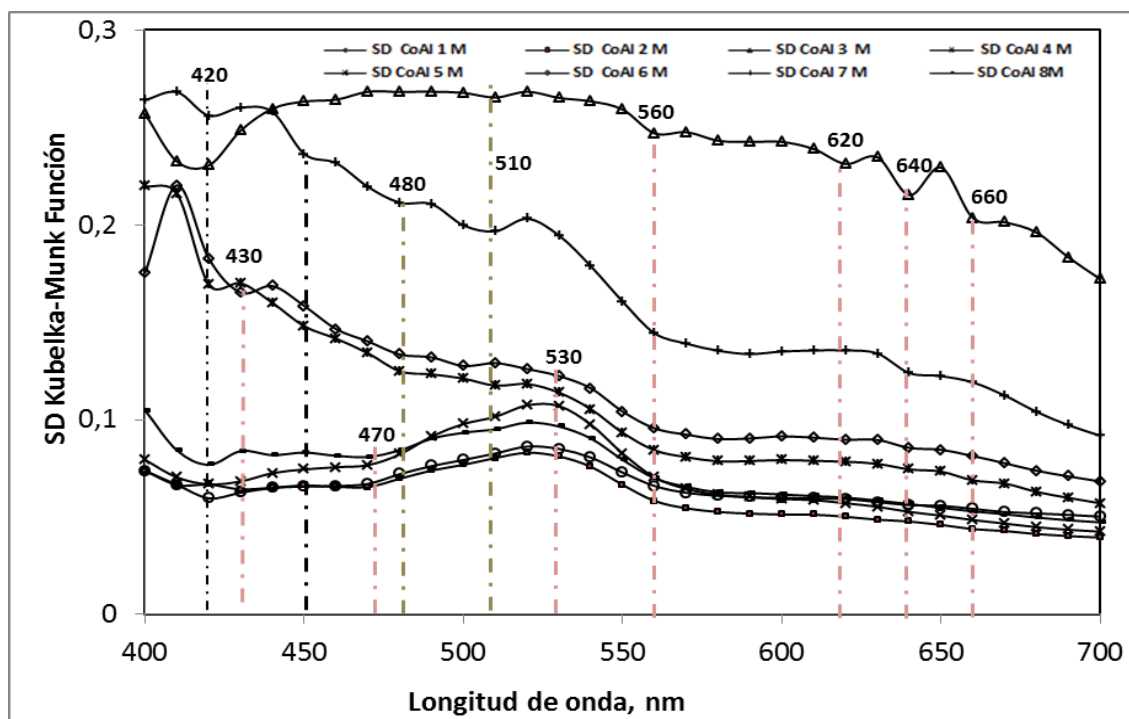


Figura 4.18. SD función Kubelka-Munk de los HDLs CoAl sintetizados por radiación de microondas.

$^4T_{1g}$ (F) debe ser la responsable del cambio de pendiente muy débil cerca de 620 nm, claramente detectadas en los espectros de todas las series de las muestras sintetizadas.

Sutton (1975) refiere que la existencia de estas bandas puede ser debido a dos efectos a un acoplamiento del spin o a una baja simetría de sus componentes. La apariencia de estas muestras (color rosa) no varía con la exposición al aire, lo que demuestra que en la estructura HDLs no se produce un cambio de oxidación en la especie Co^{+2} . Las muestras para los experimentos: CoAl-1CP, CoAl-3CP, CoAl-5CP, CoAl-7CP y CoAl-1M, CoAl-3M, CoAl-5M y CoAl-7M presentaron un color beige, esto sugiere una parcial oxidación de las especies Co^{2+} a Co^{3+} reportado por otros investigadores: Del Arco *et al.*, (1999), Leroux *et al.*, (2001) y Herrero *et al.*, (2007). Para ambos métodos de síntesis los espectros de la función de remisión son similares, sin embargo al analizar la SD se observan la aparición de nuevas bandas de absorción por debajo de 510 nm las cuales pudiesen ser asignadas a una configuración octaédrica Co^{3+} para una transición $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$ de acuerdo con lo referido por Morpurgo *et al.*, (1994) y Zayat y Levy., (2000).

Cabe señalar que los espectros obtenidos de las muestras analizadas por el método de radiación en horno microondas, cuando se compararon con los obtenidos por el método de co-precipitación son complejos debido a la superposición de bandas debido a las diferentes condiciones con las cuales se planificaron las síntesis. Es por tanto, una medida de la probabilidad con que la muestra pasa del estado fundamental a sus estados electrónicos excitados en función de la energía de excitación. En la práctica, la mayoría de los espectros de absorción consisten en bandas anchas. Uno de los motivos para la obtención de bandas de absorción en vez de picos es el hecho de que con la transición electrónica se producen, simultáneamente, transiciones a los numerosos niveles vibracionales que están presentes en cada estado electrónico. Estos subniveles, cuyas energías están muy próximas entre sí, hacen que sean posibles muchas transiciones simultáneas. Además, los niveles energéticos de cada molécula se pueden alterar por choques con otras moléculas, o por efecto del entorno en caso de disoluciones por efecto de la radiación microondas.

Las explicaciones sobre la oxidación del Co^{2+} es contradictoria, algunos autores sugieren que el proceso implica la formación intermedia del óxido de cobalto Co_3O_4 (Ulibarri *et al.*, 1995); mientras que Pérez-Ramírez *et al.*, (2001) sugieren que los cambios son producto del Al^{3+} no incorporado en las capas de brucita. En los análisis de DRX mostrados en la investigación para estas HDLs no se evidencia la presencia de la fase Co_3O_4 sugerida por estos autores. En general, la presencia de estas nuevas bandas evidenciadas en los espectros de la SD de la función Kubelka-Munk dependen del pH y las condiciones durante la síntesis como lo son temperatura de cristalización y tiempo de exposición a la radiación microondas, no evidenciándose una tendencia clara en cuanto a las variaciones entre el tiempo de exposición y la temperatura. La Tabla 4.10 presenta un resumen con las fases identificadas con esta técnica de caracterización.

Tabla 4.10 Especies identificadas mediante la técnica DR-UV en HDLs CoAl

Muestra	Especie	Muestra	Especie
CoAl-1CP/ CoAl-1M	$Co^{3+}(Oh)$	CoAl-5CP/ CoAl-5M	$Co^{3+}(Oh)$
CoAl-2CP/ CoAl-2M	$Co^{2+}(Oh)$	CoAl-6CP/ CoAl-6M	$Co^{2+}(Oh)$
CoAl-3CP/ CoAl-3M	$Co^{3+}(Oh)$	CoAl-7CP/ CoAl-7M	$Co^{3+}(Oh)$
CoAl-4CP/ CoAl-4M	$Co^{2+}(Oh)$	CoAl-8CP/ CoAl-8M	$Co^{2+}(Oh)$

4.1.3.2. DR-UV de HDLs NiAl

Las Figuras 4.19 y 4.20 se muestran el comportamiento de la función Kubelka- Munk obtenida a partir de los espectros de reflectancia difusa para los HDLs NiAl. Se observó que todas las muestras independientemente del método de síntesis poseen un patrón similar al reportado por Rives y Kannan., (2000) y Benito *et al.*, (2008). Los espectros UV-Vis fueron analizados y registrados a través de la segunda derivada (SD) de la función de remisión Kubelka-Munk que se muestran en las Figuras 4.21 y 4.22 a efectos comparativos.

En estos gráficos 4.21 y 4.22 se muestran de manera más clara la multiplicidad de bandas no observables en los espectros originales de la función Kubelka Munk, evidenciándose una importante banda alrededor de 450 nm y 650 nm. Sólo se consideró en el análisis el ión Ni^{2+} por las razones explicadas anteriormente para la especie Al^{3+} . El ión Ni^{2+} posee una configuración electrónica d^8 ($3d^7 4s^2$). Para esta configuración se esperarían tres tipos de transiciones octaédricas por comparación con el espectro de la especie $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (Bailar *et al.*, 1973) a saber: ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}(\text{F})$ entre 1200-900 nm, ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$ entre 720-520 nm y ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$ entre 500-330 nm. En los espectros analizados la primera de ellas no fue observable por encontrarse fuera del intervalo de medición del instrumento.

En los gráficos de la SD para cada serie de las HDLs NiAl sintetizadas por ambos métodos se observan las transiciones ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$ alrededor de 620-670 nm y ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$ que pudieran atribuirse la existencia de la especie Ni^{2+} en configuración octaédrica en la capa de la hidrotalcita. Estas bandas asociadas a las transiciones citadas anteriormente han sido previamente observadas por Rives y Kannan., (2000), Zhaoping *et al.*, (2007), Benito *et al.*, (2008) y, Benito *et al.*, (2009).

Oliver-Tolentino *et al.*, (2014) refieren una banda característica alrededor de 210 nm atribuida a $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ por transiciones de transferencia de carga, estas bandas no son observables en la muestras analizadas debido al intervalo de medición del instrumento.

En las síntesis desarrolladas bajo el método de radiación en horno microondas se obtienen bandas con mayor intensidad a las obtenidas por el método de co-precipitación, específicamente para aquellas síntesis en las cuales el tiempo de exposición a la radiación microondas es mayor. Esto puede ser asociado a un mayor número de colisiones durante el tiempo de calentamiento y mayor movimiento iónico relacionado con la interacción entre las componentes eléctricas y magnéticas de las microondas y el material, dando como resultado pérdidas de tipo dieléctricas y magnéticas. Estas pérdidas dieléctricas se pueden atribuir a una redistribución de las cargas o a una polarización. Esta pérdida de polarización dieléctrica puede estar conformada por polarización electrónica, dipolar, atómica o inter-facial (Prado-Congal y Morán., 2011).

A continuación se presenta una Tabla 4.11 resumen con las fases identificadas con esta técnica de caracterización.

Tabla 4.11 Especies identificadas mediante la técnica DR-UV en HDLs NiAl

Muestra	Especie	Muestra	Especie
NiAl-1CP/ NiAl-1M	$\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$	NiAl-1CP/ NiAl-1M	$\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$
NiAl-2CP/ NiAl-2M	$\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$	NiAl-1CP/ NiAl-1M	$\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$
NiAl-3CP/ NiAl-3M	$\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$	NiAl-1CP/ NiAl-1M	$\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$
NiAl-4CP/ NiAl-4M	$\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$	NiAl-1CP/ NiAl-1M	$\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$

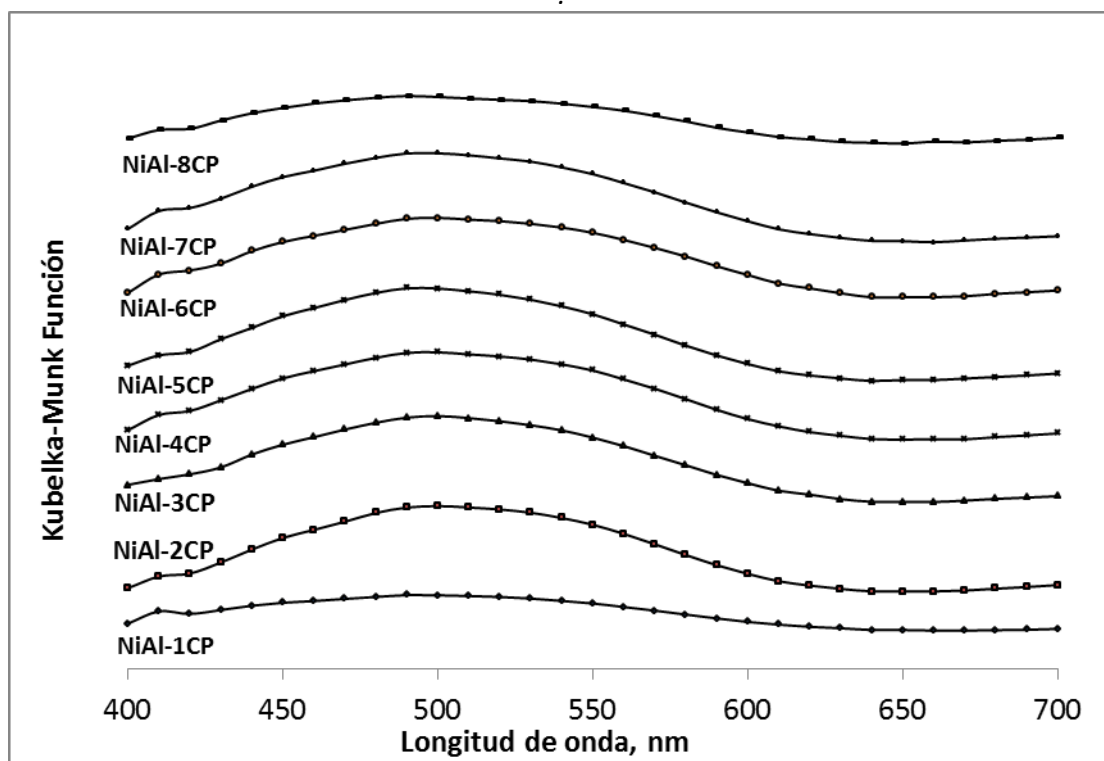


Figura 4.19. Espectros DR-UV de los HDLs NiAl sintetizados por co-precipitación.

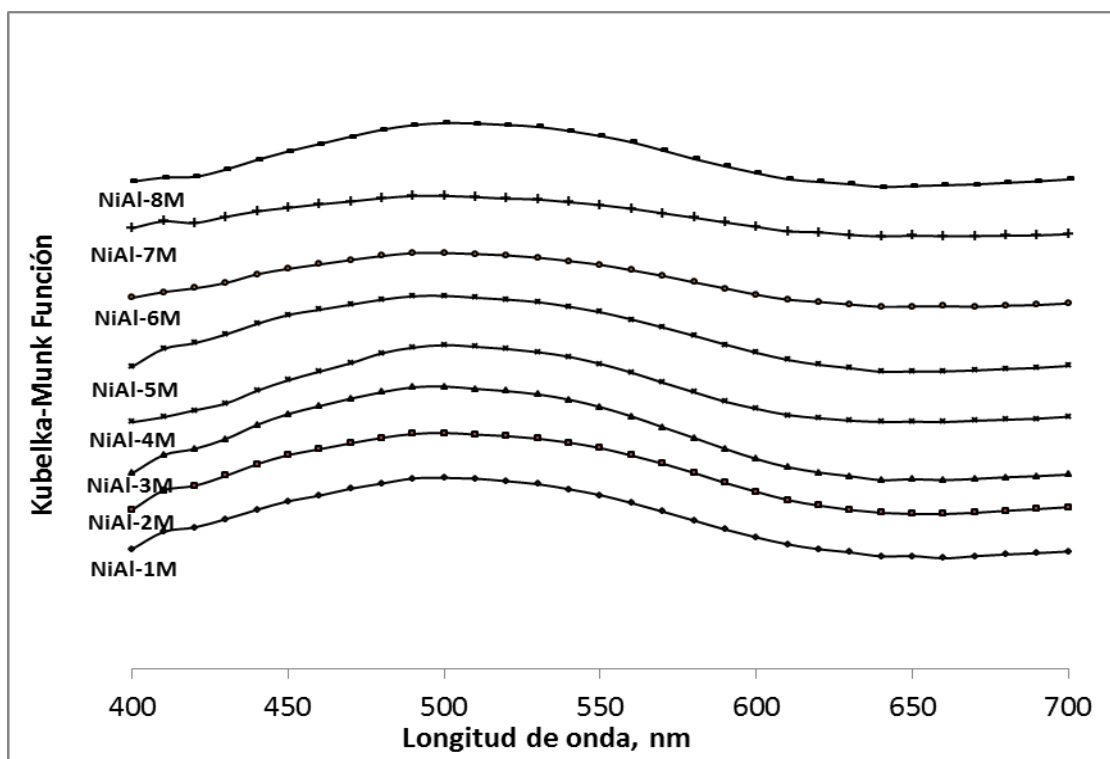


Figura 4.20. Espectros DR-UV de los HDLs NiAl sintetizados por radiación de microondas.

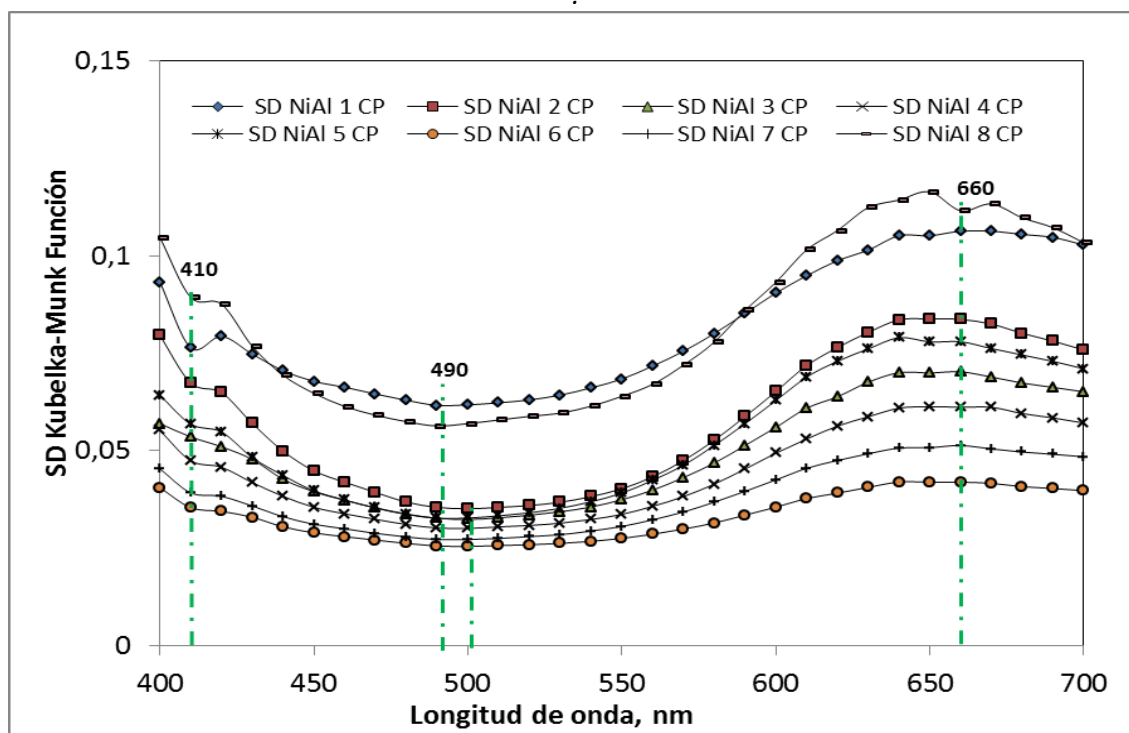


Figura 4.21. SD función Kubelka-Munk de los HDLs NiAl obtenidos por co-precipitación.

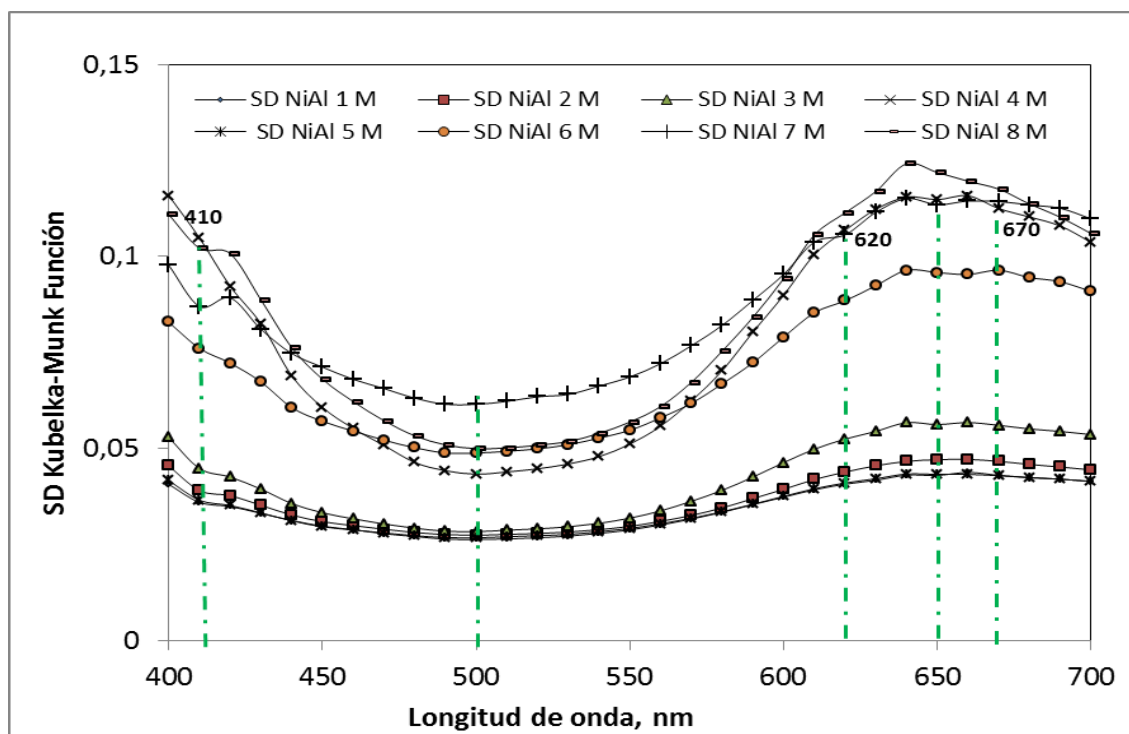


Figura 4.22. SD función Kubelka-Munk de los HDLs NiAl obtenidos por radiación de microondas.

4.1.3.3. DR-UV de HDLs NiFe

En las Figuras 4.24 y 4.25 se muestra el comportamiento de función Kubelka-Munk que se obtuvo a partir de los espectros de reflectancia difusa para las muestras de HDLs NiFe. Se observó en las muestras analizadas, independientemente del método de síntesis, poseen un patrón similar al reportado por Oliver-Tolentino *et al.*, (2014) y Abellán *et al.*, (2013). Los espectros DR-UV fueron analizados y registrados a través de la segunda derivada (SD) de la función de remisión Kubelka-Munk, mostrada en las Figuras 4.26 y 4.27 a efectos comparativos. Se obtuvo de manera mucho más clara, la multiplicidad de bandas no observables en los espectros originales de la función Kubelka-Munk. No se observó la banda ancha centrada alrededor de 250 nm típica de este tipo de HDLs debido a las limitaciones en el intervalo de medición del instrumento utilizado, la cual ha sido reportada por otros investigadores (Abellán *et al.*, (2013)) que la atribuyen a la transferencia de carga ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1(P)$ desde los hidróxidos hasta el Fe^{3+} en las capas de hidrotalcita. Tampoco se observó la banda característica alrededor de 210 nm atribuida a $O^{2-} \rightarrow Ni^{2+}$ por transiciones de transferencia de carga referida previamente por Oliver-Tolentino *et al.*, (2014). La especie Fe^{3+} posee configuración electrónica $3d^5$ y una configuración no degenerada desde su estado fundamental ${}^6S$ (Oliver-Tolentino *et al.*, (2014)). Para los cationes Ni^{2+} y Fe^{3+} se consideraron las transiciones de tipo d-d.

Debido a la complejidad de los gráficos evidenciados en la SD de la función Kubelka-Munk, se realizó el análisis de las transiciones en dos etapas, la primera para aquellas muestras sintetizadas por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas rotuladas como: NiFe-2CP, NiFe-4CP, NiFe-6CP, NiFe-8CP y NiFe-2M, NiFe-4M, NiFe-6M y NiFe-8M respectivamente. Estas muestras fueron sintetizadas con una relación Ni/Fe=1 y son de color verde, se observaron las mismas bandas para el ión níquel discutidas anteriormente para los HDLs NiAl con una banda adicional aproximadamente entre 420 y 470 nm respectivamente, estos resultados son comparables con los obtenidos por Oliver-Tolentino *et al.*, (2014) y Abellán *et al.*, (2013). La banda fue asociada también a la transición ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4E_g, A_{1g}(G)$ correspondiente a la presencia de Fe^{3+} en configuración octaédrica en las capas de la hidrotalcita reportada previamente por Parida *et al.*, (2012).

En las muestras NiFe-8CP y NiFe-8M se evidenciaron mayores intensidades en las bandas antes citadas, este comportamiento podría ser asociado con el acoplamiento spin-magnético debido a la alta interacción existente en $Fe^{3+}-OH-Ni^{2+}$. Este fenómeno es observado, pero con menor intensidad, en las muestras rotuladas con NiFe-2CP, NiFe-4CP, NiFe-6CP, y NiFe-2M, NiFe-4M y NiFe-6M respectivamente.

Con relación a las fases hidróxido de níquel hidratado $3Ni(OH)_2 \cdot 2H_2O$ e hidróxido de nitrato de níquel $Ni_3(NO_3)_2(OH)_4$ que fueron observadas en los patrones DRX de los HDLs NiFe específicamente para el NiFe-6CP, en ambas fases el ión níquel se encuentra como Ni^{2+} , en tal sentido las transiciones coinciden con las descritas para ión Ni^{2+} para la fase hidrotalcita, por tanto pudieran estar solapadas y su confirmación no es posible por esta técnica de caracterización. Sin embargo, su presencia no puede ser del todo descartada. Según Yu *et al.*, (2011) para el $Ni(OH)_2$ considerado en forma comparativa para elucidar la presencia de la fase emergente $3Ni(OH)_2 \cdot 2H_2O$, reportaron una banda alrededor de 640 y 670 nm correspondiente a la transición ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3A_{2g}$ debido a la simetría de los iones Ni^{2+} en configuración octaédrica que fue observada levemente en el gráfico de la SD de la función Kubelka Munk correspondiente a esta muestra alrededor de 640 nm.

Estos autores también refieren otras transiciones ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}({}^3F)$ en 1100 nm, ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ en 385 nm y ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g(D)$ a 877 nm; estas bandas no se observaron en la muestra analizada por las limitaciones en el intervalo de medición del instrumento.

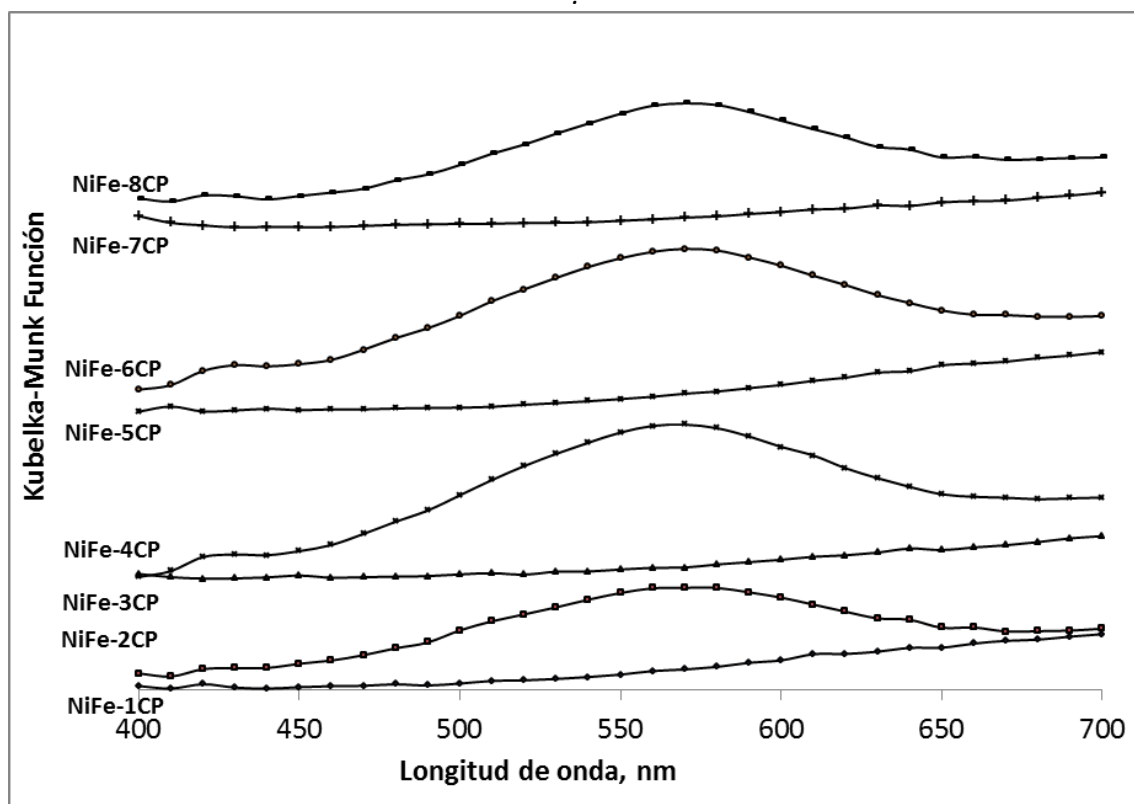


Figura 4.23. Espectros DR-UV de los HDLs NiFe sintetizados por co-precipitación.

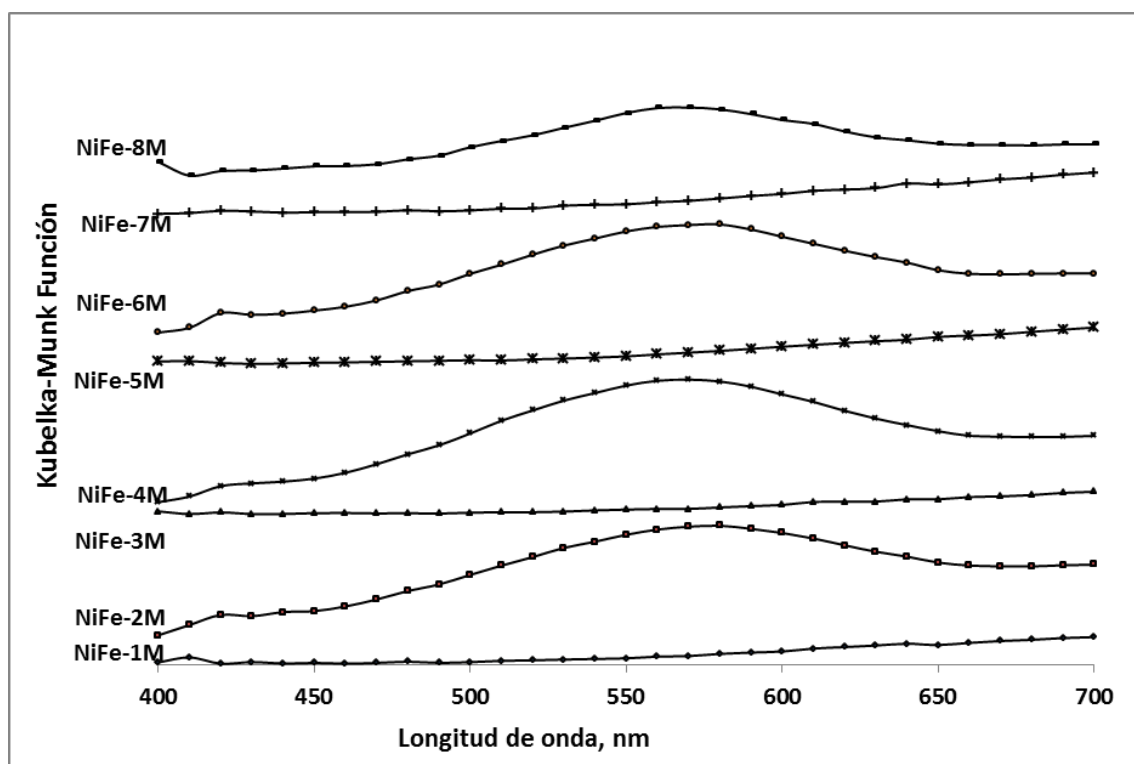


Figura 4.24. Espectros DR-UV de los HDLs NiFe sintetizados por radiación de microondas.

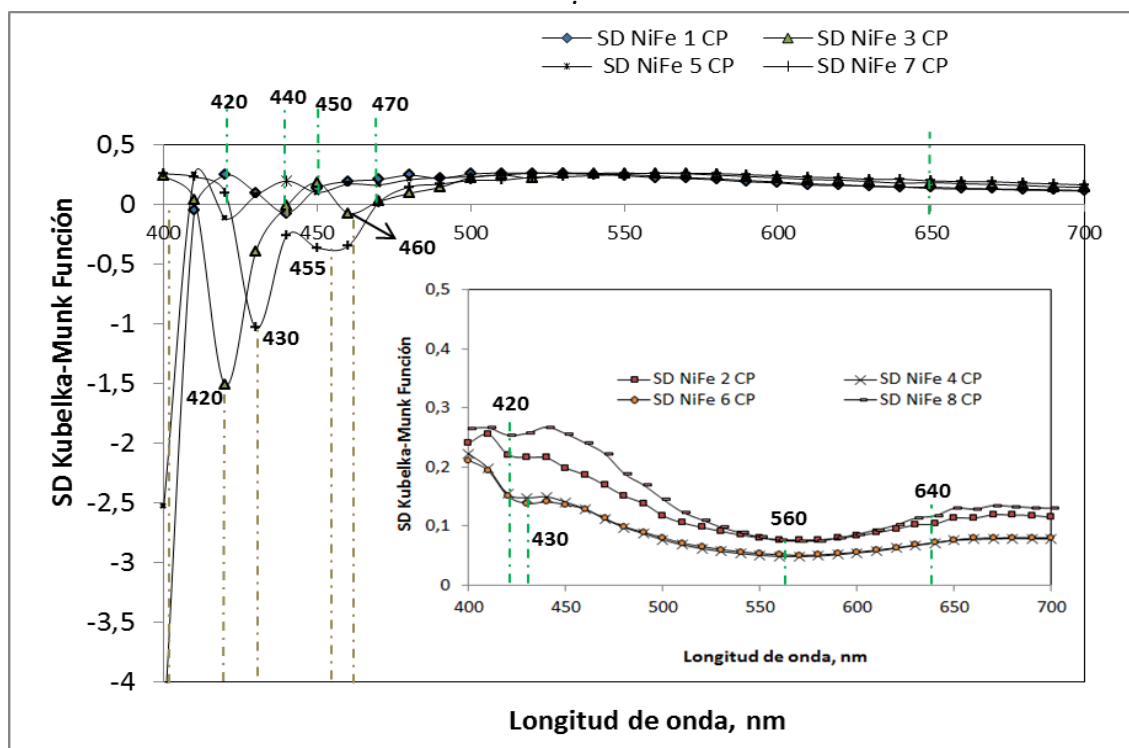


Figura 4.25. SD función Kubelka-Munk de los HDLs NiFe sintetizados por co-precipitación.

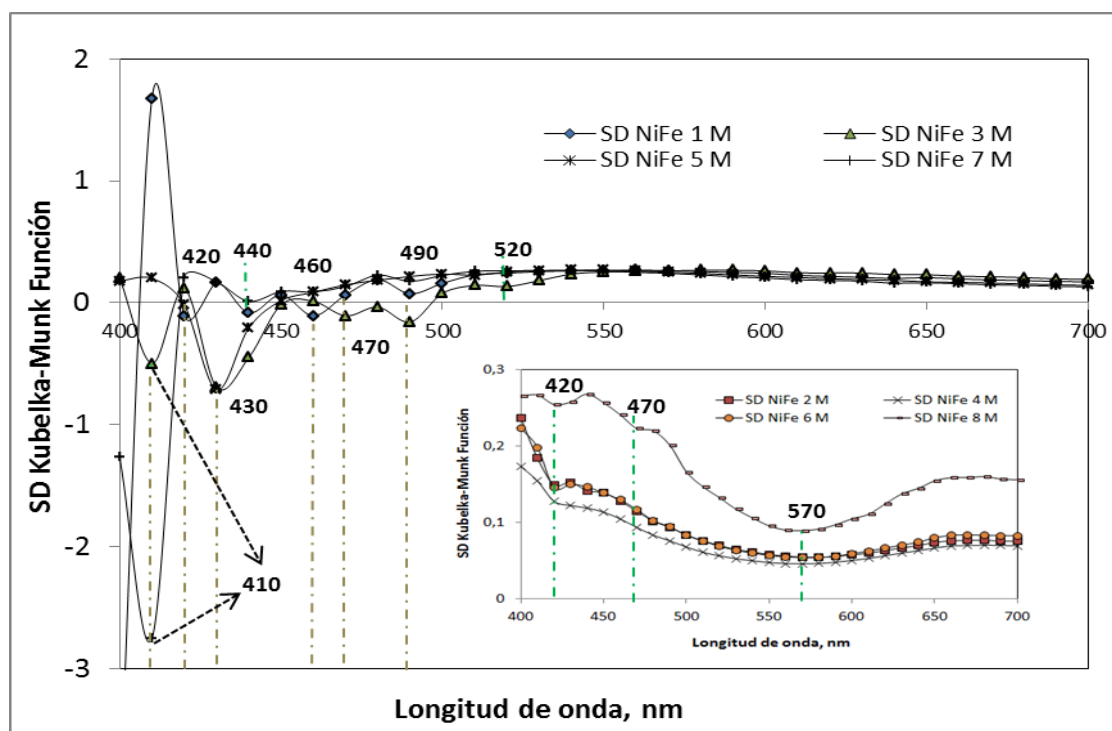


Figura 4.26. SD función Kubelka-Munk de los HDLs NiFe sintetizados por radiación de microondas.

En la Tabla 4.12 se muestra un resumen de las especies que han sido identificadas. Por otra parte, los espectros de FT-IR reportaron bandas de absorción alrededor de 1320 y 1360 cm^{-1} que fueron atribuidas a las impurezas del ión NO_3^- que probablemente pueden existir debido al procedimiento de síntesis, estas bandas pudieran ser debido a la presencia de la fase $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4$. Investigadores como Otten *et al.*, (2007) estudiaron la absorción UV-vis de iones nitrato encontraron que las transiciones son de tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ alrededor de 250 nm, la cual no pudo ser observada debido al intervalo de medición del instrumento.

Con respecto a la fase Nullaginita $\text{Ni}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ que fue reportada en los DRX para la muestra NiFe-4M, en el espectro de la SD mostró una leve banda alrededor de 640 nm que pudiera ser asignada a la transición $^3\text{A}_{2g} (^3\text{F}) \rightarrow ^3\text{T}_{1g} (^3\text{F})$ que fue observada previamente por Frost *et al.*, (2010) alrededor de 650 nm en sus estudios sobre DR-UV de minerales de Ni^{2+} que contienen carbonatos. Las demás bandas observadas por los autores antes citados debajo de 400 nm asignadas a las transiciones $^3\text{A}_{2g} (^3\text{F}) \rightarrow ^3\text{T}_{1g} (^3\text{P})$ y $^3\text{A}_{2g} (^3\text{F}) \rightarrow ^3\text{T}_{2g} (^3\text{F})$ no pueden ser observadas por limitaciones en el intervalo de medición del equipo y que están asociadas también a minerales de Ni^{2+} que contienen igualmente carbonatos. En consecuencia el conjunto de bandas que se observó alrededor de 620 y 690 cm^{-1} en los espectros de FT-IR para esta muestra que fue asignada a deformación en plano de la capa intermedia de aniones carbonato, puede justificar la presencia de esta fase.

El segundo análisis se realizó para aquellas muestras sintetizadas por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas rotuladas NiFe-1CP, NiFe-3CP, NiFe-5CP, NiFe-7CP y NiFe-1M, NiFe-3M, NiFe-5M y NiFe-7M respectivamente. Estas muestras fueron sintetizadas con una relación Ni/Fe= 10 son de color marrón intenso, en las cuales se observaron algunas bandas discutidas anteriormente para los HDLs NiFe rotuladas como NiFe-2CP, NiFe-4CP, NiFe-6CP, NiFe-8CP y NiFe-2M, NiFe-4M, NiFe-6M y NiFe-8M, sienten éstas de menores intensidad y desplazadas hacia longitudes de onda bajas. Este hecho pudiera ser explicado por la existencia de material amorfo no identificado en los espectros de DRX.

El hierro por poseer diferentes estados de oxidación (Fe^{2+} y Fe^{3+}), origina distintos comportamiento de interacción entre los metales de la fase hidrotalcita de NiFe. La aparición de bandas de absorción a longitudes de onda entre 410 y 450 nm indica la presencia de Fe extra-red en coordinación octaédrica y puede atribuirse a muy pequeñas especies de Fe oligo-nucleares $(\text{FeO})_n$ o “nano-clusters” de O-Fe, observado previamente por: Macario *et al.*, (2005), Allia, *et al.*, (1999) y De Stefanis *et al.*, (2007).

Se evidenció para todas las muestras una banda de absorción muy ancha entre 520-650 nm, los autores Wang *et al.*, (2001) lo atribuyen a la presencia de la fase Fe_2O_3 . Esta banda se hace más intensa para Fe_2O_3 puros, pero tal como se observó es ancha pero de baja intensidad posiblemente por la presencia de impurezas en las muestras analizadas y a la dispersión de la partículas en la muestra. Esta transición $^6\text{A}_1 (^6\text{S}) \rightarrow ^4\text{T}_2 (^4\text{G})$, de acuerdo a Sherman y Waite., (1985), es asignada al campo ligando del Fe^{3+} con coordinación octaédrica. Sin embargo, este tipo de sólidos puede contener algunas moléculas con conformación tetraédrica del ión Fe^{3+} con transmisión $^6\text{A}_1 (^6\text{S}) \rightarrow ^4\text{T}_1 (^4\text{G})$, también alrededor de 640 nm (Sherman y Waite., 1985), que pudieran causar algún tipo de interferencia. En los gráficos de la SD se observaron bandas espectrales adicionales a longitudes de onda más cortas que 600 nm evidenciadas también por Sherman y Waite., (1985) que refieren a la presencia de óxidos e hidróxidos de hierro.

En la investigación, estas transiciones se observaron desplazadas hacia longitudes de onda más bajas de 400 a 500 nm donde son mucho más intensas, como las que observaron alrededor de 430 nm por transiciones del campo ligando $^6\text{A}_1 \rightarrow ^4\text{E}$, $^4\text{A}_1$ el autor Manning., (1967). También se visualizaron intensidades alrededor de 470-520 nm debido posiblemente a la doble excitación del par electrónico con transición $^6\text{A}_1 + ^6\text{A}_1 \rightarrow ^4\text{T}_1 (\text{G}) + ^4\text{T}_1 (\text{G})$ observada previamente por Ferguson y Fielding., (1972). Autores como Torren y Barron., (2002) han reportado comportamiento de la SD de la función de remisión Kubelka Munk similares para óxidos de hierro a los obtenidos en esta investigación, con intensidades en

Tabla 4.12 Especies identificadas mediante la técnica DR-UV en HDLs NiFe

Muestra	Especie	Muestra	Especie
NiFe-1CP	$\text{Ni}^{2+}(\text{Oh}), \text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$	NiFe-1M	$\text{Ni}^{2+}(\text{Oh}), \text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$
NiFe-3CP	$\text{Ni}^{2+}(\text{Oh}), \text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$	NiFe-3M	$\text{Ni}^{2+}(\text{Oh}), \text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$
NiFe-5CP	$\text{Ni}^{2+}(\text{Oh}), \text{Fe}^{3+}(\text{Oh}), \text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ $\text{Ni}_{1,43}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_4 \rightarrow$	NiFe-5M	$\text{Ni}^{2+}(\text{Oh}), \text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$
NiFe-7CP	$\text{Ni}^{2+}(\text{Oh}), \text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$	NiFe-7M	$\text{Ni}^{2+}(\text{Oh}), \text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$
NiFe-2CP	$\text{Ni}^{2+}(\text{Oh}), \text{Fe}^{3+}(\text{Oh}), (\text{FeO})_n \rightarrow (\text{Oh}), \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}^{3+} (\text{Oh}, \text{Td}), \text{FeOH} \rightarrow \text{Fe}^{3+} (\text{Oh}, \text{Td}), \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}^{3+} (\text{Oh}, \text{Td}), \text{NiO} \rightarrow \text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$	NiFe-2M	$\text{Ni}^{2+}(\text{Oh}), \text{Fe}^{3+}(\text{Oh}), (\text{FeO})_n \rightarrow (\text{Oh}), \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}^{3+} (\text{Oh}, \text{Td}), \text{FeOH} \rightarrow \text{Fe}^{3+} (\text{Oh}, \text{Td}), \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}^{3+} (\text{Oh}, \text{Td}), \text{NiO} \rightarrow \text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$
NiFe-4CP	$\text{Ni}^{2+}(\text{Oh}), \text{Fe}^{3+}(\text{Oh}), (\text{FeO})_n \rightarrow (\text{Oh}), \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}^{3+} (\text{Oh}, \text{Td}), \text{FeOH} \rightarrow \text{Fe}^{3+} (\text{Oh}, \text{Td}), \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}^{3+} (\text{Oh}, \text{Td}), \text{NiO} \rightarrow \text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$	NiFe-4M	$\text{Ni}^{2+}(\text{Oh}), \text{Fe}^{3+}(\text{Oh}), (\text{FeO})_n \rightarrow (\text{Oh}), \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}^{3+} (\text{Oh}, \text{Td}), \text{FeOH} \rightarrow \text{Fe}^{3+} (\text{Oh}, \text{Td}), \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}^{3+} (\text{Oh}, \text{Td}), \text{NiO} \rightarrow \text{Ni}^{2+}(\text{Oh}), \text{Ni}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$
NiFe-6CP	$\text{Ni}^{2+}(\text{Oh}), \text{Fe}^{3+}(\text{Oh}), (\text{FeO})_n \rightarrow (\text{Oh}), \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}^{3+} (\text{Oh}, \text{Td}), \text{FeOH} \rightarrow \text{Fe}^{3+} (\text{Oh}, \text{Td}), \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}^{3+} (\text{Oh}, \text{Td}), \text{NiO} \rightarrow \text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ $3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4 \rightarrow \text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$	NiFe-6M	$\text{Ni}^{2+}(\text{Oh}), \text{Fe}^{3+}(\text{Oh}), (\text{FeO})_n \rightarrow (\text{Oh}), \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}^{3+} (\text{Oh}, \text{Td}), \text{FeOH} \rightarrow \text{Fe}^{3+} (\text{Oh}, \text{Td}), \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}^{3+} (\text{Oh}, \text{Td}), \text{NiO} \rightarrow \text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$
NiFe-8CP	$(\text{FeO})_n \rightarrow (\text{Oh}), \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}^{3+} (\text{Oh}, \text{Td}), \text{FeOH} \rightarrow \text{Fe}^{3+} (\text{Oh}, \text{Td}), \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}^{3+} (\text{Oh}, \text{Td}), \text{NiO} \rightarrow \text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$	NiFe-8M	$(\text{FeO})_n \rightarrow (\text{Oh}), \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}^{3+} (\text{Oh}, \text{Td}), \text{FeOH} \rightarrow \text{Fe}^{3+} (\text{Oh}, \text{Td}), \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}^{3+} (\text{Oh}, \text{Td}), \text{NiO} \rightarrow \text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$

la bandas alrededor de 400 nm asignada a la transición ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{E}, {}^4\text{A}_1$, en 500 nm para la doble excitación del par electrónico denotada por ellos como $2({}^6\text{A}_1) \rightarrow 2({}^4\text{T}_1)$ y una última banda ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ alrededor de 650 y 700 nm de baja intensidad.

También ha sido observado en las investigaciones de Sherman y Waite., (1985) que las intensidades de los óxidos e hidróxidos de hierro son similares, aunque los óxidos pudieran contener estructuras tetraédricamente coordinadas de Fe^{3+} análogas a los estados octaédricos coordinados Fe^{+3} . Este conjunto de bandas coincide con las observadas en los espectros de FT-IR en el rango de baja frecuencia región por debajo de 700 cm^{-1} relacionadas con las vibraciones Fe-O y metales-oxígeno-metal en la capa de brucita. Por tanto la presencia de fases entre el material amorfo reportado por los DRX queda confirmada mediante la aplicación de esta técnica de caracterización. Vale la pena destacar que

en los espectros de absorción reportados con la SD de la función Kubelka-Munk, no se evidenciaron por limitaciones en el equipo de medición las bandas anchas intensas centradas alrededor de 250 nm que los autores Abellán *et al.*, (2013) atribuyeron a la transferencia de carga desde el puente $O_2^- \rightarrow Fe^{3+}$ registrada por la transición ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ (P). No se evidenció, tampoco, la banda característica alrededor de 210 nm atribuida a $O_2^- \rightarrow Ni^{2+}$ por transiciones de transferencia de carga reportada por Oliver-Tolentino *et al.*, (2014). No se comprobó en las muestras la presencia de la banda de adsorción debida al NiO por limitaciones del instrumento, que ha sido reportada por El-Kemary *et al.*, (2013) alrededor de 330 nm. Vale la pena destacar que en los patrones de FT-IR no se evidencia una banda intensa entre 760 y 773 cm^{-1} que Ruano-Casero *et al.*, (2005) atribuyen al contenido de Ni^{2+} en las capas de los HDLs donde los autores Klopogge y Frost., (2001) han afirmado pertenecen al grupo Ni-O por el modo de estiramiento en octaédrico del Ni^{2+} en las capas. Sin embargo, el grupo de bandas que se encontró alrededor de 490 y 420 cm^{-1} en los mismos patrones de FT-IR pudieran ser asociadas a las vibraciones que corresponden al grupo Ni-O según Uzunova *et al.*, (1994). En tal sentido, la presencia de óxidos de NiO no puede ser del todo descartada de este conjunto de muestras analizadas en la presente investigación.

Con respecto a la fase Trevorita ($Ni_{1.43}Fe_{1.7}O_4$) reportada en los patrones de DRX en la muestra NiFe-5CP, las bandas que se observaron entre 410 y 510 nm pudieran atribuirse a las transiciones ${}^3A_2({}^3F) \rightarrow {}^3T_1({}^3P)$ y ${}^3A_2({}^3F) \rightarrow {}^1T_2({}^1D)$ en configuración octaédrica para el ión Ni^{2+} , estos intervalos se comparan bien con los intervalos de las bandas entre 410 y 480 nm reportados para la fase Trevorita pura, según Joshi *et al.*, (2014). Mientras que la banda entre 610 y 660 nm reportada por estos autores debido a la transición tetraédrica ${}^3T_1({}^3F) \rightarrow {}^3T_1({}^3P)$ del ión Ni^{2+} no fue evidenciada en la muestra analizada, estos resultados sugieren que las intensidades de las bandas asociadas a los sitios de tipo octaédrico son superiores sobre los tetraédricos. Una ligera banda posicionada entre 460 y 510 nm corresponde a una doble excitación del par electrónico con transición ${}^6A_1 + {}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ (G) + ${}^4T_1$ (G) observada previamente por Ferguson y Fielding., (1972) para la especie Fe^{3+} . Estos resultados se relacionan con las la bandas en la región de baja frecuencia por debajo de 700 cm^{-1} encontradas FT-IR y que están relacionadas con las vibraciones Fe-O, Ni-O, metales-oxígeno-metal. Las muestras analizadas independientemente del método presentan estas bandas reportadas en los espectros de FT-IR, unas con mayor intensidad y relevancia que otras, esto es comparable con los patrones de DRX en lo referente al material amorfo no identificado que pudieran estar asociados a la presencia de óxidos e hidróxidos de Fe^{3+} en las muestras y no que pueden ser descartadas. Tal vez por la forma y grado de dispersión en los sólidos analizados que hace imposible su detección a través de los patrones DRX.

Conclusiones parciales

Hidrotalcitas CoAl y NiAl

Se logró la síntesis de los HDLs CoAl, NiAl por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas, los patrones de XDR confirmaron alta cristalinidad de los sólidos obtenidos por radiación en horno microondas. A través de la técnica instrumental de espectroscopia de absorción infrarrojo (FT-IR) se identificaron los grupos funcionales característicos de las especies involucradas en los HDLs analizados. Los espectros DR-UV y SD de la Función Kubelka-Munk mostraron las bandas características de HDLs con los iones: $Co^{2+}(Oh)$, $Co^{3+}(Oh)$ y $Ni^{2+}(Oh)$.

La radiación microondas, como fuente de energía térmica aplicada a la síntesis de materiales laminares tipo hidrotalcita, conduce a la formación de sólidos de satisfactoria cristalinidad al compararlos con los obtenidos por el método de co-precipitación, aunque la aplicación de cada tratamiento induzca cambios interesantes en la cristalinidad de todos los sólidos obtenidos independientemente del método y serie

analizada. La radiación microondas conduce a la formación de cristales más pequeños que los obtenidos por el método de co-precipitación para las series de Co-Al y Ni-Al.

Los efectos de las condiciones de síntesis fueron investigadas, lográndose dilucidar que la temperatura afecta significativamente el tamaño del cristal y el porcentaje de cristalinidad relativa para las series estudiadas sólo para el método de síntesis de co-precipitación, lográndose un incremento en proporción al aumento de la temperatura. Para el método de microondas no existen cambios significativos en el tamaño del cristal y porcentaje de cristalinidad, asociados a la temperatura durante la síntesis de ambas series. Este hecho permite concluir que al utilizar radiación microondas no existen cambios significativos por la variación en el nivel de los factores estudiados para ϵ y % CR; así como, para los parámetros a y c excepto para la serie Co-Al donde en el parámetro a la relación metálica tiene una marcada influencia.

En las síntesis utilizando el método de co-precipitación el cambio del nivel en el Factor A (relación metálica o relación molar) afecta el parámetro a para la serie Co-Al y c en la serie Ni-Al. El valor de parámetro c en HDLs Ni-Al, también se ve afectado por los cambios en la variable B (pH). Al utilizar el método de co-precipitación se debe ser cuidadoso al seleccionar las condiciones de síntesis en función de las características del HDLs que deseen, mientras que al utilizar radiación de microondas se obtiene mayor versatilidad porque no se afectan significativamente casi ninguna de las características de calidad (a , c , ϵ y % CR) sólo las antes descritas.

No se encontró una diferencia significativa entre los métodos utilizados para la obtención de las hidrotalcitas de Co-Al y Ni-Al analizadas, considerando cada una de las características estructurales estudiadas. En tal sentido, el empleo de radiación de microondas como método alternativo de síntesis, supone un ahorro de tiempo y de energía comparado con el método convencional sin afectar significativamente las características de los HDLs obtenidos durante la investigación. Todo ello válido sólo en el intervalo de variación en los niveles de los factores estudiados en este estudio.

El diseño de experimentos de tipo factorial fraccionado logró una adecuada correlación entre los factores en estudio y las propiedades cristalinas de los HDLs obtenidos, además de permitir una interpretación de los efectos principales asociados con cada factor. Por tanto, es una herramienta efectiva en estudios de tipo exploratorios cuando se desea mejorar las características estructurales de este tipo de materiales en función de una aplicación en particular.

Hidrotalcitas NiFe

Se logró la síntesis de los HDLs Fe por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas, los patrones de XDR confirmaron una baja cristalinidad de los sólidos obtenidos por radiación en horno microondas. A través de la técnica instrumental de espectroscopia de absorción infrarrojo (FT-IR) se identificaron los grupos funcionales característicos de las especies involucradas en los HDLs analizados. Los espectros DR-UV y SD de la Función Kubelka-Munk mostraron la conformación de un sistema complejo, con una multiplicidad de bandas solapadas correspondientes a las configuraciones de los diferentes iones: $Ni^{2+}(Oh)$, $Fe^{3+}(Oh,Td)$ y $Fe^{3+}(Oh)$ que conforman las fases colaterales diferentes al HDLs confirmadas por los patrones XDR.

La radiación microondas conduce a la formación de fases colaterales que comprometen una satisfactoria cristalinidad al compararlos con los obtenidos por el método de co-precipitación. Se evidencia un mayor crecimiento en el tamaño del cristal a tiempos cortos de exposición para las síntesis por el método de radiación por microondas, con un débil aumento a tiempos de exposición mayores. Durante el método de

co-precipitación transferencia de calor por conducción y convección favorece el crecimiento de los cristales.

En las síntesis se ven afectados el parámetro a por la factor A (relación molar) y el parámetro c por el factor D (temperatura de precipitación) sólo en el caso de la síntesis utilizando el método de co-precipitación. Las variables de síntesis en el rango estudiado para el método de radiación por microonda no tienen efecto sobre las características estructurales de las hidrotalcitas obtenidas. Al emplear el diseño de experimentos se obtiene una adecuada correlación entre los factores en estudio y las propiedades cristalinas; además, de permitir una interpretación de los efectos principales asociados con cada factor. Es una herramienta efectiva en estudios de tipo exploratorios cuando se desea mejorar las características estructurales de este tipo de materiales en función de una aplicación en particular.

4.2. CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS MIXTOS PROVENIENTES DE LOS HDLs CoAl, NiAl y NiFe UTILIZADOS COMO SOPORTES, MEDIANTE LAS TÉCNICAS FT-IR, DRX Y DR-UV

A continuación se presentan los resultados obtenidos durante la caracterización de los óxidos mixtos seleccionados, provenientes de la calcinación en atmósfera de aire de los HDLs CoAl, NiAl y NiFe. Esta técnica de calcinación con la rampa especificada nos permitió obtener una mezcla de óxidos controlada hacia la evolución de estructuras tipo espinelas, además de promover la des-carbonatación.

4.2.1. Espectroscopia de absorción infrarrojo (FT-IR) de los óxidos mixtos (OM)

Se presenta a continuación la caracterización a través de la técnica de espectroscopia de absorción infrarrojo (FT-IR) de los óxidos mixtos (OM), seleccionados a partir de las condiciones de cristalinidad y tamaños de cristal especificados.

4.2.1.1. Espectroscopia de absorción infrarrojo (FT-IR) de los óxidos mixtos CoAl

A continuación, en la Figura 4.27 se presentan los FT-IR de los óxidos mixtos provenientes HDLs CoAl. En todos los espectros se evidenció una banda centrada alrededor de 660 cm^{-1} que corresponde al estiramiento simétricos de los enlaces Co-O, observado por Klopogge y Frost (1999) desplazada hacia frecuencias bajas alrededor de 583 cm^{-1} .

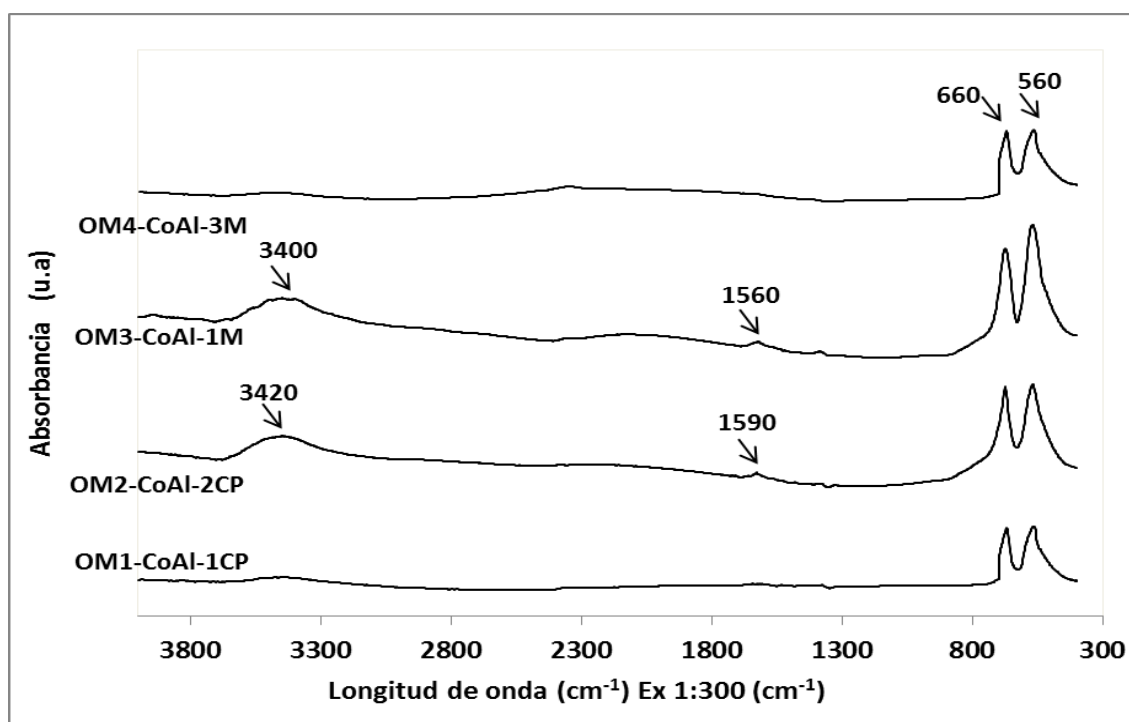


Figura 4.27. Espectros infrarrojos de óxidos mixtos provenientes de HDLs CoAl sintetizados por el método de co-precipitación y radiación en horno microondas.

La banda a 560 cm^{-1} puede ser atribuida al estiramiento Al-O, ambas bandas se comparan bien con lo observado por Pérez-Ramírez *et al.*, (2001) y Hernández-Moreno *et al.*, (1985); aunque algunos autores, tales como Miyata (1975) han reportado estas bandas desplazada hacia

frecuencias de 471 cm^{-1} . Estas bandas también son atribuidas al estiramiento y flexión de Co-Al-O reportado previamente por Hernández-Moreno *et al.*, (1985) y Klopogge y Frost (1999). Las bandas antes observadas, definidas en todos los espectros FT-IR, se correlacionan bien con la fase espinela CoAl_2O_4 que exhibe dos bandas características alrededor de 660 y 560 cm^{-1} (Kannan y Swamy (1999). La última banda es asociada al Co^{3+} en coordinación octaédrica. Vale la pena destacar que las bandas adscritas a la fase Co_3O_4 también son coincidentes con las bandas correspondientes a las fases: CoO y CoAl_2O_4 según lo especificado por Klopogge y Frost (1999).

Una pequeña banda en las muestras rotuladas OM2-CoAl-2CP y OM3-CoAl-1M alrededor 1590 y 1560 cm^{-1} respectivamente, corresponde a la presencia de agua (Pérez-Ramírez *et al.*, 2001). Para el resto de las demás muestras analizadas, la banda disminuyó notablemente debido a la pérdida parcial del agua en la capa intermedia en los HDLs en el proceso de colapso. Para estas dos muestras también se observó la presencia de una banda alrededor de 3400 y 3420 cm^{-1} , atribuida posiblemente, a la presencia de agua físicamente adsorbida (Pérez-Ramírez *et al.*, 2001). No se reportan cambios importantes asociados al método de síntesis de los HDLs de partida para los óxidos mixtos analizados, ni a la relación molar Co/Al utilizada. Por tanto, ambos métodos de síntesis al parecer no condicionan la aparición de bandas diferentes en los sólidos analizados.

4.2.1.2. Espectroscopia de absorción infrarrojo (FT-IR) de los óxidos mixtos NiAl

La Figura 4.28 muestra los FT-IR de los óxidos mixtos después de la calcinación de los HDLs NiAl, la banda que se exhibe entre 410 a 420 cm^{-1} para las muestras rotuladas OM5-NiAl-1CP y OM6-NiAl-8CP, corresponde a la vibración del enlace Ni-O que algunos autores la han observado alrededor de 412 cm^{-1} para NiO puro (El-Kemary *et al.*, 2013). Esta banda bien definida no se observa en las muestras rotuladas OM7-NiAl-6M y OM8-NiAl-7M, este comportamiento pudiera ser atribuido a un solapamiento de bandas por la presencia de espinelas o por la naturaleza del método de síntesis de los HDLs de partida.

Por otra parte, la banda que se evidenció entre 520 y 560 cm^{-1} es característica de la espinela NiAl_2O_4 con alta dispersión de los cationes Ni^{2+} y Al^{3+} sobre la superficie del óxido (Kannan *et al.*, 2003). Los resultados obtenidos sugieren la formación de las fases NiO + NiAl_2O_4 reportado previamente por Sato *et al.*, (1988), y Klopogge y Frost (1999). Aunque otros autores, tales como Titulaer *et al.*, (1994), reportan la adscripción de estas bandas a la formación de fases NiO+ Al_2O_3 . Esta combinación de fases no puede ser del todo descartada hasta analizar sus respectivos DRX.

Las bandas que fueron observadas alrededor de 2300 cm^{-1} en todas las muestras analizadas se deben al hecho de que los polvos calcinados tienden a absorber dióxido de carbono del aire (El-Kemary *et al.*, 2013).

Por lo que, la presencia de carbonatos, podría estar explicado por el efecto memoria que presenta los materiales de hidrotalcita, en su forma de óxidos, los cuales tienden absorber muy rápidamente el CO_2 del ambiente y agua (Isa *et al.*, (2008) para regenerar la estructura de la misma según la siguiente reacción:



Este fenómeno debe ser corroborado al aplicar otra técnica instrumental como difracción de rayos X donde se pueda identificar las fases presentes en los sólidos y la posible presencia de iones carbonatos en la estructura del HDLs calcinado. En las muestras rotuladas OM6-NiAl-8CP y OM7-NiAl-6M se observó la presencia de una banda alrededor de 3440 y 3425 cm^{-1} , atribuida, como se indicó anteriormente para los óxidos mixtos provenientes de HDLs CoAl, a la presencia de grupos hidróxidos y agua físicamente adsorbida (Pérez-Ramírez *et al.*, 2001).

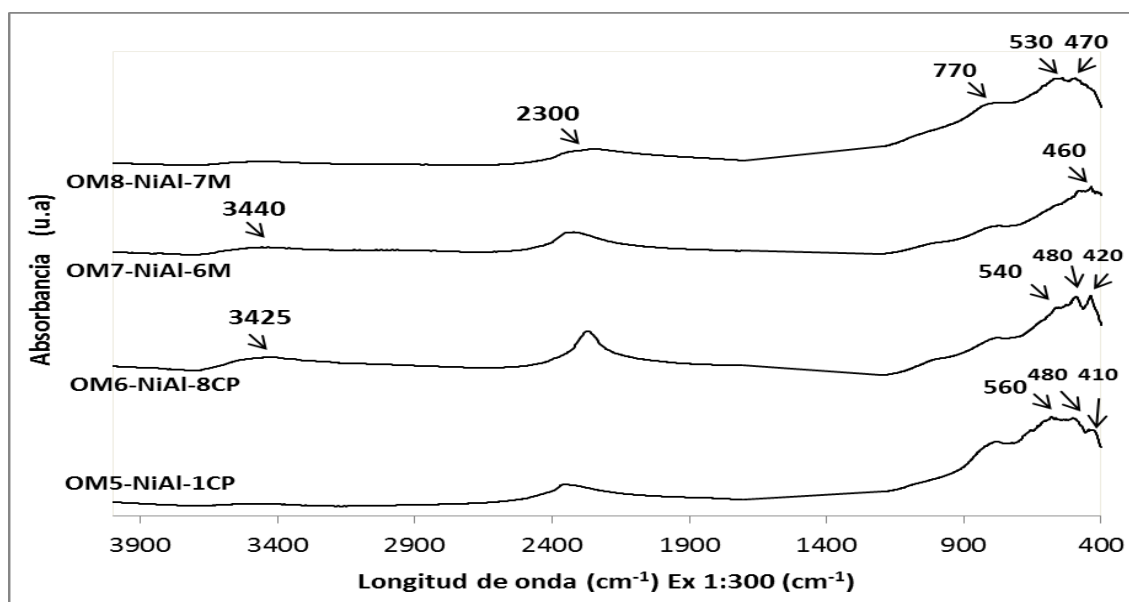


Figura 4.28. Espectros infrarrojos de óxidos mixtos provenientes de HDLs NiAl sintetizados por el método de co-precipitación y radiación en horno microondas.

Las bandas espectrales que han sido observadas alrededor de 770 cm^{-1} y 530 y 560 cm^{-1} , pudieran ser asignadas a vibraciones de estiramiento Al-O de la fase Al_2O_3 en estado puro que se presentan usualmente entre 757 y 566 cm^{-1} .

Se observó en el Figura 4.28, de las muestras analizadas, que el método de síntesis de los HDLs de partida que generan los óxidos mixtos analizados influye en la definición de las bandas; por ejemplo, en aquellas provenientes de HDLs sintetizados por co-precipitación se evidencia mejor dilucidación de la banda. No fueron observados cambios importantes asociados a la relación molar Ni/Al utilizada para la síntesis de los HLDs de partida, reflejándose en bandas leves en la zona por debajo de 900 cm^{-1} .

4.2.1.3. Espectroscopia de absorción infrarrojo (FT-IR) de los óxidos mixtos NiFe

La Figura 4.29 muestra los FT-IR de las muestras correspondientes a los óxidos mixtos provenientes de los HDLs NiFe, no se observaron las bandas de carbonatos, grupos de hidróxido y moléculas de agua. Las demás bandas se observaron por debajo de los 800 cm^{-1} asociadas a la presencia de especies M-O, M-O-M y O-M-O presentes en los óxidos mixtos analizados (Del Arco *et al.*, (1999)). La región de bandas observadas alrededor de 500 cm^{-1} están asignadas, no sólo a la presencia de espinelas, sino también a NiO (Busca *et al.*, 2010). Se evidenciaron dos bandas cercanas alrededor de 624 y 678 cm^{-1} , específicamente para las muestras rotuladas como OM10-NiFe-5CP y OM11-NiFe-1M, atribuidas a la espinela Fe_2NiO_4 en configuración octaédrica (Ruano-Casero *et al.*, (2005)). Esta banda también ha sido reportada alrededor de 600 cm^{-1} por Srivastava *et al.*, (2009).

En las muestras analizadas, esta banda se evidenció desplazada ligeramente a frecuencias más altas de 660 cm^{-1} , posiblemente debido a la diferencia entre las distancias $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$ en los complejos octaédricos y tetraédricos formados (Balaji *et al.*, (2005)).

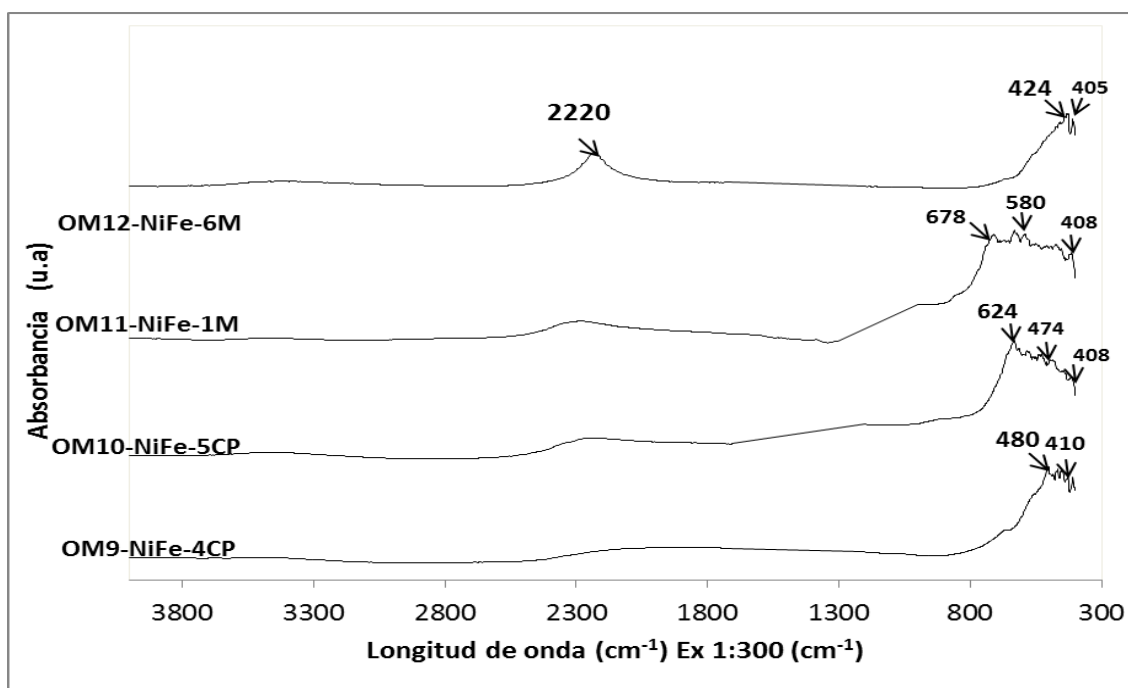


Figura 4.29. Espectros infrarrojos de óxidos mixtos provenientes de HDLs NiFe sintetizados por el método de co-precipitación y radiación en horno microondas.

Estos resultados se correlacionan con lo observado por Nyutu *et al.*, (2007) y Zhou *et al.*, (2002), especificando que las bandas alrededor de 600 y 400 cm^{-1} corresponden a las especies Fe-O y Ni-O respectivamente, asociadas a las bandas típicas de la espinela pura Fe_2NiO_4 .

La banda alrededor de 405 a 408 cm^{-1} puede ser atribuida a las vibraciones de la especie Ni-O, aunque algunos autores la han observado a frecuencia alrededor de 435 cm^{-1} (Abolanle *et al.*, 2014). Los cambios evidenciados en las intensidades y desplazamientos de las bandas, sugieren estar asociados a la relación Ni/Fe utilizada en los HDLs de partida. Se observaron mejores definiciones entre bandas para las muestras con Ni/Fe=1 rotuladas como OM10-NiFe-5CP y OM11-NiFe-1M.

La banda en 2220 cm^{-1} se debe al CO_2 fisisorbido del aire (Stevens, 2010). Estas intensidades son debidas principalmente a la gran capacidad de este tipo de materiales que absorbe el CO_2 de la atmósfera durante la formación de la pastilla de KBr (Kow *et al.*, (2008)) o durante el proceso de síntesis debido al posible carácter básico de estas muestras (Mey *et al.*, 2004 y Ruiyu *et al.*, (2003)).

4.2.2. DRX hidrotalcitas calcinadas y óxidos mixtos (OM)

A continuación se presentan los resultados obtenidos tras la caracterización de los óxidos mixtos seleccionados, luego de aplicar la técnica de DRX.

4.2.2.1. DRX hidrotalcitas calcinadas y óxidos mixtos CoAl

En las Figuras 4.30 al 4.32 se presentan los patrones de difracción de rayos X, para los óxidos mixtos provenientes de los HDLs seleccionados. En todos los casos se observó que el tratamiento térmico al que han sido sometidas las muestras colapsa la estructura laminar en las hidrotalcitas, dando lugar a la formación de variados óxidos mixtos. En todas las muestras analizadas, en general, se observa la desaparición de las reflexiones de los planos 003 y 006, asociados a la eliminación del agua

inter-laminar y presencia de carbonatos, lo que corresponde con la formación inicial de sólidos amorfos para luego dar paso a estructuras cristalinas bien definidas tales como: óxidos de metales y espinelas. En las espinelas los iones de oxígeno forman un arreglo compacto que dejan intersticios que son ocupados por los iones de metales para constituir una estructura cúbica de caras centradas (Gabrovska et al., 2011).

Para la serie de óxidos mixtos CoAl (Figura 4.30) se evidenció, independientemente del método de síntesis de los HDLs de partida, la posible coexistencia de dos fases cristalinas: la primera, óxido de cobalto aluminio Al_2CoO_4 (PDF 82-2252) la cual se caracteriza por intensidades alrededor de los ángulos $2\theta=18,95; 31,18; 36,7; 44,68; 59,17^\circ$ y $65,52^\circ$ correspondientes a los planos (111), (220), (311), (400), (511) y (440).

Esta espinela del óxido mixto de CoAl corresponde a la presencia de iones Co^{2+} en coordinación tetraédrica y los iones Al^{3+} en coordinación octaédrica (Genty et al., 2015). La segunda fase, asignada al óxido de cobalto Co_3O_4 , (PDF 78-1970) exhibió reflexiones en los ángulos $2\theta= 18,99; 31,27; 36,84; 44,80; 59,35$ y $65,22^\circ$ para los planos (111), (220), (311), (400), (511) y (440). Esta fase fue reportada también por Kayano y Ogawa (2006), Benito et al., (2007) y Zapata et al., (2001); la cual es termodinámicamente más estable que la fase CoO reportado por Kannan y Swamy (1999). La formación de espinelas se debe a la fácil oxidación de Co^{2+} a Co^{3+} en contacto con el aire explicado anteriormente por Kannan y Swamy (1999), Pérez-Ramírez et al., (2001) y Genty et al., (2015).

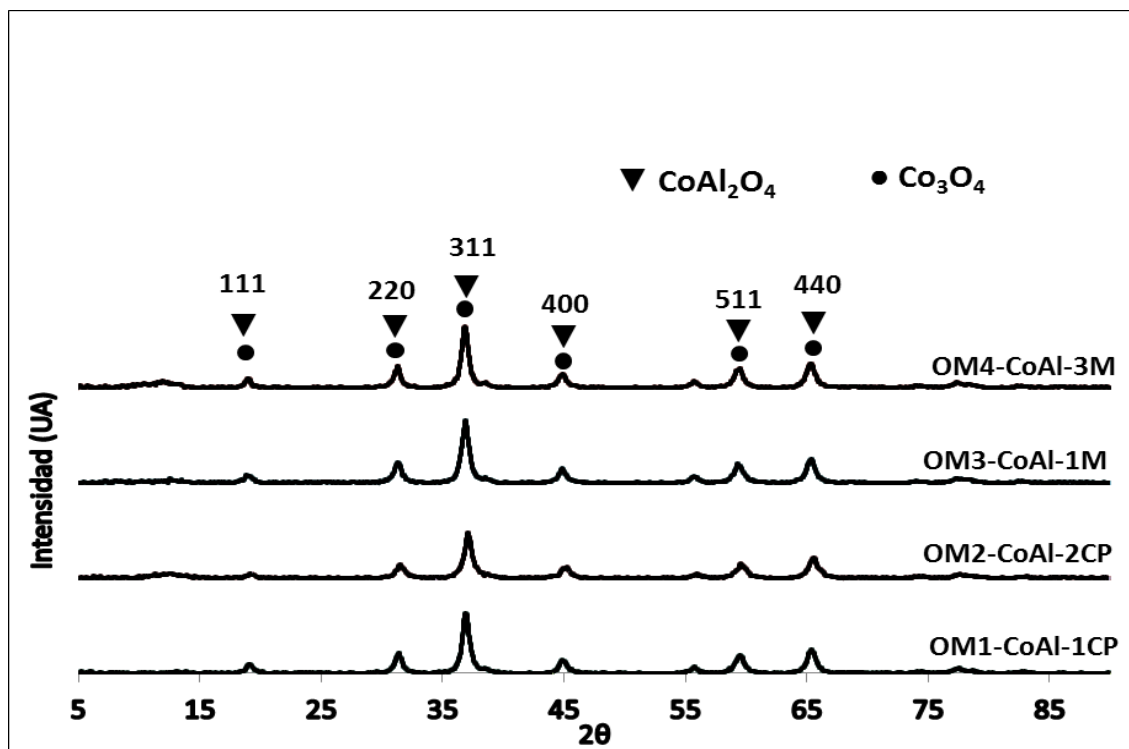


Figura 4.30. Difractogramas de rayos X de los óxidos mixtos provenientes de los HDLs CoAl sintetizadas por método de co-precipitación y radiación en horno microondas.

En consecuencia, no puede descartarse la presencia de la fase cristalina AlCo_2O_4 (PDF-38-0814) para las muestras analizadas porque los patrones de difracción de estas fases cristalinas de espinela y óxido exhiben el mismo perfil de difracción y son indistinguibles a través de los patrones de DRX (Gabrovska et al., (2011) y Pérez-Ramírez et al., (2001).

Además, no se evidenciaron en las muestras analizadas patrones de difracción característicos de la fase de Al_2O_3 reportado previamente por Gabrovská *et al.*, (2011) en muestras de CoAl calcinadas. En ninguna de las muestras analizadas de esta serie se evidenció la reconstrucción de la fase hidrotalcita por el efecto memoria característica de este tipo de materiales (Benito *et al.*, 2008). En consecuencia se confirma la estabilidad del óxido mixto obtenido. Las intensidades de las reflexiones de fases que fueron observadas en cada muestra parecen ser similares entre sí. Sin embargo, a través de los paquetes de DRX utilizados se determinó de manera cualitativa el porcentaje presente de estas fases en cada óxido mixto. En la Tabla 4.13 se recopiló la información respectiva.

Se observó que las relaciones Co/Al de 3 y 2 empleadas durante la síntesis de los HDLs por el método de co-precipitación a pH=9, para obtener los soportes de los OM1-CoAl-1CP y OM2-CoAl-2CP respectivamente, promueven diferencias importantes en los porcentajes de las fases Co_3O_4 y CoAl_2O_4 . Los resultados sugieren que la relación molar Co/Al=2 utilizada para obtener el óxido rotulado OM2-CoAl-2CP impulsa la presencia de la fase Co_3O_4 e inhibe la formación de la espinela CoAl_2O_4 .

Tabla 4.13. Porcentaje de las fases identificadas mediante la técnica DRX para los óxidos mixtos CoAl

Muestra	Fases	Porcentaje, %
OM1-CoAl-1CP	Co_3O_4	48,8
	CoAl_2O_4	51,2
OM2-CoAl-2CP	Co_3O_4	57,8
	CoAl_2O_4	42,2
OM3- CoAl-1M	Co_3O_4	70,1
	CoAl_2O_4	29,9
OM4-CoAl-3M	Co_3O_4	54,4
	CoAl_2O_4	45,5

Para el óxido OM1-CoAl-1CP que proviene de la síntesis de los HDLs utilizando una relación molar Co/Al= 3, pudiera proveer interacciones que potencien la formación de fases espinela CoAl_2O_4 a expensas de Co_3O_4 .

En el caso de los óxidos OM3-CoAl-1M y OM4-CoAl-3M, obtenidos de la calcinación de los HDLs sintetizados para una relación molar de Co/Al=3, por el método de radiación en horno microonda, las diferencias entre los porcentajes de las fases presentes, pudieran estar asociadas al pH durante la síntesis de los HDLs de partida. Se observó (ver Tabla 4.13) que a pH=9 se favorece la presencia de la fase Co_3O_4 con un porcentaje del 70,1 % a expensas de la fase Al_2CoO_4 con un 29,9 % para el óxido OM3-CoAl-1M. Mientras que el pH=11 para el óxido mixto rotulado OM4-CoAl-3M, se logra el aumento del porcentaje de la fase Al_2CoO_4 hasta un 45,5 %, manteniéndose un porcentaje alrededor de 54,4 % de la fase Co_3O_4 . La presencia de espinelas en los soportes puede conllevar a un bajo desempeño del precursor que utilice como soporte este tipo de materiales.

4.2.2.2. DRX hidrotalcitas calcinadas y óxidos mixtos NiAl

En la serie de óxidos mixtos provenientes de los HDLs NiAl calcinadas (Figura 4.31), se observó en todas las muestras analizadas los picos de difracción correspondiente a la fase espinela de aluminio Al_2NiO_4 (PDF 78-1601) con intensidades típicas de los ángulos $2\theta = 37,01; 45,01; 65,54; 77,73$ y $83,05^\circ$ correspondientes a los planos (311), (400), (440), (533) y (444).

La formación de Al_2NiO_4 está asociada a la temperatura de calcinación de la hidrotalcita de partida, aunque en la literatura especializada se presentan divergencias en cuanto al rango de temperaturas para la calcinación donde pueda darse la formación de esta fase. Cavani *et al.*, (1991), Reichle *et al.*, (1986), Rey *et al.*, (1992) y Fornasari *et al.*, (1995) refieren su formación a partir de los 800 °C, donde los iones aluminio pueden ser incorporados en una fase amorfa níquel-aluminio o como una separación de la fase amorfa de la alúmina. Sin embargo, los resultados mostraron que en 500°C se puede evidenciar la posible espinela Al_2NiO_4 .

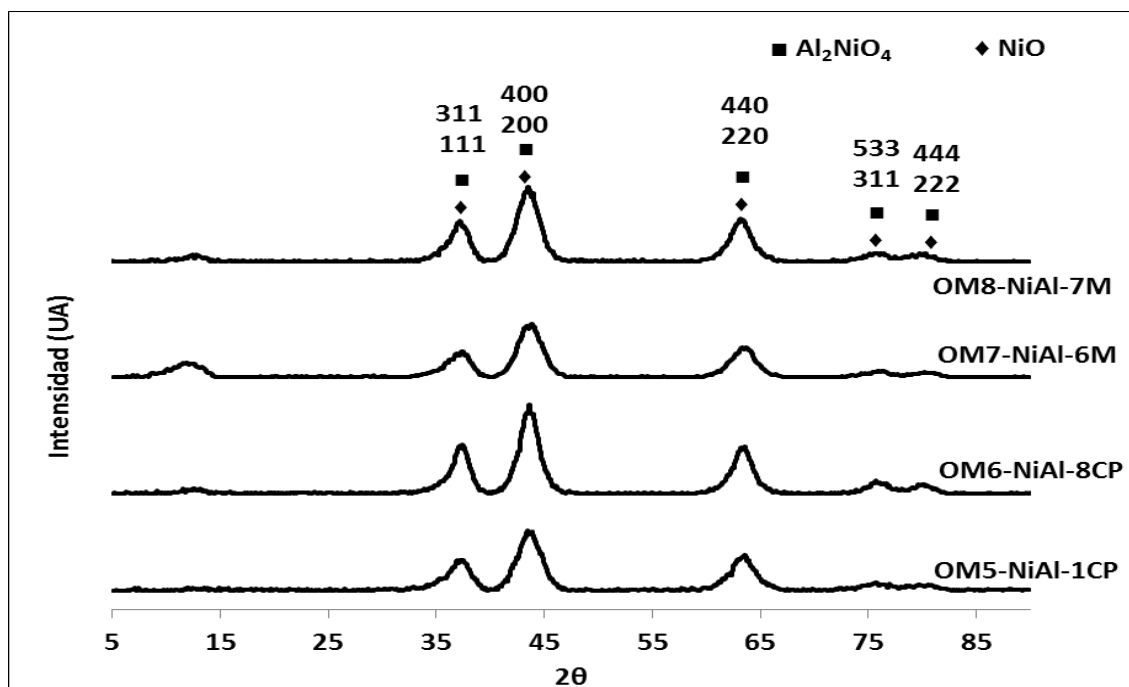


Figura 4.31. Difractogramas de rayos X de los óxidos mixtos provenientes de los HDLs NiAl sintetizadas por método de co-precipitación y radiación en horno microondas.

La segunda fase observada fue óxido de níquel NiO (PDF 78-0643), siendo sus intensidades características en los ángulos $2\theta = 37,26; 43,30; 62,90; 75,44$ y $79,43^\circ$ en los planos (111), (200), (220), (311) y (222). La presencia de NiO pudo estar asociada a la diferencia en las relaciones molares de la hidrotalcita de partida reportado previamente por Tu *et al.*, (1997) y Abelló *et al.*, (2013).

En general, independientemente del método utilizado durante las síntesis, los moles de níquel son mayores a los moles de aluminio, por tanto la presencia de la fase NiO pudiera atribuirse a esta diferencia estequiométrica. Sin embargo, Clause *et al.*, (1992) refiere que la fase NiO se forma posiblemente por la conjunción de tres fases: la primera como consecuencia de contener impurezas de Al^{3+} , la segunda fase, por la espinela localizada sobre la superficie de NiO y por último la fase Al_2O_3 dopada con níquel dentro de la estructura NiO y/o en la espinela. Sin embargo, cabe destacar que no hay reflexiones correspondientes a compuestos de aluminio, específicamente óxidos, en los patrones de difracción, aunque la formación de alúmina amorfa no puede descartarse.

La desaparición de las señales correspondientes a los planos 003 y 006 fue evidente en la mayoría de muestras analizadas debido al colapso de la estructura laminar, dando paso a una mezcla de óxidos de níquel y aluminio que conforme avanza el tratamiento térmico presentan estructuras cristalinas definidas como las reportadas en los DRX analizados (Benito *et al.*, 2006). En muestras analizadas, sólo la

rotulada como OM7-NiAl-6M, se evidenció una ligera reconstrucción de la fase hidrotalcita por el “efecto memoria” debido a la intensidad del pico alrededor del plano 003 que muestra un parcial desvanecimiento en los óxidos mixtos existentes en la muestra por la presencia de agua inter-laminar (Benito *et al.*, 2008).

En general, la intensidad de las fases evidenciadas en cada muestra pareciera, a simple vista, ser similares, con pocas variaciones en función del método de síntesis de los HDLs sintetizados. Sin embargo, al comparar los porcentajes obtenidos a través del paquete de DRX utilizado para la identificación de las fases en los sólidos analizados, se observaron diferencias las cuales se presentan en la Tabla 4.14.

Se obtuvo para todas las muestras analizadas la presencia mayoritaria de la espinela Al_2NiO_4 con porcentajes de 53,9, 59,3; 55,7 y 61,1 % para los óxidos mixtos OM5-NiAl-1CP; OM6-NiAl-8CP; OM7-NiAl-6M y OM8-NiAl-7M respectivamente.

Tabla 4.14. Porcentaje de las fases identificadas mediante la técnica DRX para los óxidos mixtos NiAl

Muestra	Fases	Porcentaje, %
OM5-NiAl-1CP	NiO	46,1
	Al_2NiO_4	53,9
OM6-NiAl-8CP	NiO	40,7
	Al_2NiO_4	59,3
OM7- NiAl-6M	NiO	44,3
	Al_2NiO_4	55,7
OM8-NiAl-7M	NiO	38,9
	Al_2NiO_4	61,1

Para los óxidos OM5-NiAl-1CP y OM6-NiAl-8CP la variación en el porcentaje de la espinela Al_2NiO_4 , sugiere estar relacionada con la relación molar Ni/Al utilizada en la síntesis de los HDLs de partida; es decir para una relación Ni/Al=3 en el óxido OM6-NiAl-8CP se obtuvo un porcentaje mayor de la espinela Al_2NiO_4 . Por otra parte, al parecer el pH no parece afectar este comportamiento al menos para este método de síntesis.

En cambio para los óxidos OM7-NiAl-6M y OM8-NiAl-7M, el comportamiento es totalmente distinto, el aumento de la relación molar Ni/Al=3 utilizada durante la síntesis de HDLs para obtener el OM7-NiAl-6M no pareciera favorecer la formación de la espinela Al_2NiO_4 ; ya que se obtiene un porcentaje del 55,7 % que es menor al de su homólogo el óxido mixto OM8-NiAl-7M quien posee un porcentaje de fase espinela 61,1 %. Este comportamiento pudiera ser atribuido, en cierta forma, a la reconstrucción de la fase hidrotalcita original por el efecto memoria que suelen presentar este tipo de materiales y que es evidente en el sólido OM7-NiAl-6M.

Otro aspecto a considerar, que pudiera estar afectando este comportamiento, es el pH durante la síntesis del HDLs de partida. Para el óxido OM7-NiAl-6M, el pH empleado fue 9. Es conocido, por las investigaciones de Tamura *et al.*, (2006) y Han *et al.*, (1982), que a pH bajos entre 9 y 10, el porcentaje de níquel precipitado es menor para la formación de HDLs, en consecuencia la cantidad de Ni que forma parte del HDLs sería menor. Este hecho podría estar correlacionado con el bajo porcentaje en la formación de espinela Al_2NiO_4 para este óxido. Este comportamiento es similar para los óxidos OM6-NiAl-8CP y OM7-NiAl-6M, donde para una misma relación molar utilizada en los HDLs de partida Ni/Al=3, el pH=9, en el óxido rotulado OM7-NiAl-6M, se traduce en una acción desfavorable para la formación de la fase espinela Al_2NiO_4 .

Por otra parte, para los óxidos OM5-NiAl-1CP y OM8-NiAl-7M que fueron obtenidos a partir de relaciones molares Ni/Al= 2 durante la síntesis de sus HDLs, el efecto del pH es similar.

4.2.2.3. DRX hidrotalcitas calcinadas y óxidos mixtos NiFe

Las muestras de los HDLs NiFe calcinadas (Figura 4.32) conducen a la formación de óxidos mixtos de tres posibles fases cristalinas: la primera, la cristalización de óxido de níquel hierro $\text{Ni}_{1,43}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_4$ (PDF 80-0072) que registró sus intensidades de difracción características en los ángulos $2\theta = 18,46; 30,34; 35,75; 62,94; 75,49$ y $79,48^\circ$ correspondiente a los planos (111) (220), (311), (440), (622) y (444). Esta fase pudiera estar solapada por la similitud en las intensidades con la segunda fase propuesta, el óxido de níquel hierro NiFe_2O_4 o Trevorita (PDF 03-0875), la cual también pudo emerger debido a la relación molar de los metales utilizados durante la síntesis de los HDLs de partida, así como también, por las condiciones de calcinación (Ruano-Casero *et al.*, 2005). Las intensidades máximas de esta fase se encuentran en los ángulos $2\theta = 18,40; 35,79; 37,79; 43,47; 62,96; 75,56$ y $79,58^\circ$ para los planos (111), (311), (222), (400), (440), (622) y (444), se correlacionan también con los picos de la fase Fe_2O_3 . La tercera fase, un óxido de níquel NiO (PDF 78-0643) que presentó sus reflexiones máximas características en los ángulos $2\theta = 37,26; 43,29; 62,90; 75,44$ y $79,43^\circ$ para los planos (111), (200), (220), (311) y (222). Estas intensidades coinciden con las reportadas previamente por Tu *et al.* (1997) para HDLs NiFe calcinadas a 400°C . No fue considerada inesperada la presencia de esta fase teniendo en cuenta la cantidad de níquel utilizada durante la síntesis de los HDLs NiFe. El NiO también fue registrado en las investigaciones de Ruano-Casero *et al.*, (2005). Esta fase fue observada como producto después de la calcinación a 450°C de hidrotalcitas NiFe ensayadas por Del Arco *et al.*, (1999).

Por otra parte, los iones Fe^{3+} pueden estar sustituyendo iones Ni^{2+} en la fase NiO, a fin de formar fases amorfas bien dispersas que no pueden ser detectadas claramente en los patrones de DRX. Resultados similares ha sido previamente reportados por Tu *et al.*, (1997) en HDLs calcinadas de NiFe (Cavani *et al.*, (1991), y Rey *et al.*, (1992)) al analizar los productos de calcinación de hidrotalcitas NiAl y MgAl.

Las fases descritas anteriormente coexisten en las muestras calcinadas y son coincidentes en algunas de sus reflexiones para ángulos específicos 2θ . Las reflexiones son más intensas para relaciones molares Ni/Fe mayores de los HDLs de partida, este comportamiento es comparable con reportado previamente por Abelló *et al.*, (2013).

En general las intensidades de las fases evidenciadas en cada muestra fueron variables, debido, posiblemente, a la composición química del HDLs de partida y las condiciones de síntesis. Por ejemplo, en las muestras rotuladas como OM9-NiFe-4CP y OM12-NiFe-4CP la señales de reflexión fueron de mayor intensidad, posiblemente asociadas a la relación Ni/Fe=10 que se utilizó durante la síntesis, no existiendo una efecto adicional para las demás variables y método de síntesis empleado previsto también por Abelló *et al.*, (2013).

En consecuencia, este comportamiento está íntimamente relacionado con la estequiometría de los HDLs de partida. Otros autores refieren que las intensidades que se registran son más intensas que lo reportado en las fichas PDF, debido al hecho de que en estas posiciones la difracción por la estructura NiO es también esperada, asociada posiblemente al exceso de níquel utilizado en los HDLs de partida que para las muestras especificadas anteriormente (Ni/Fe=10, Del Arco *et al.*, 1999). Comportamiento que se coteja bien con los resultados obtenidos en la presente investigación. Estas mayores intensidades sugieren, en ambos casos, la presencia de fases cristalinas mejor definidas (Del Arco *et al.*, 1999).

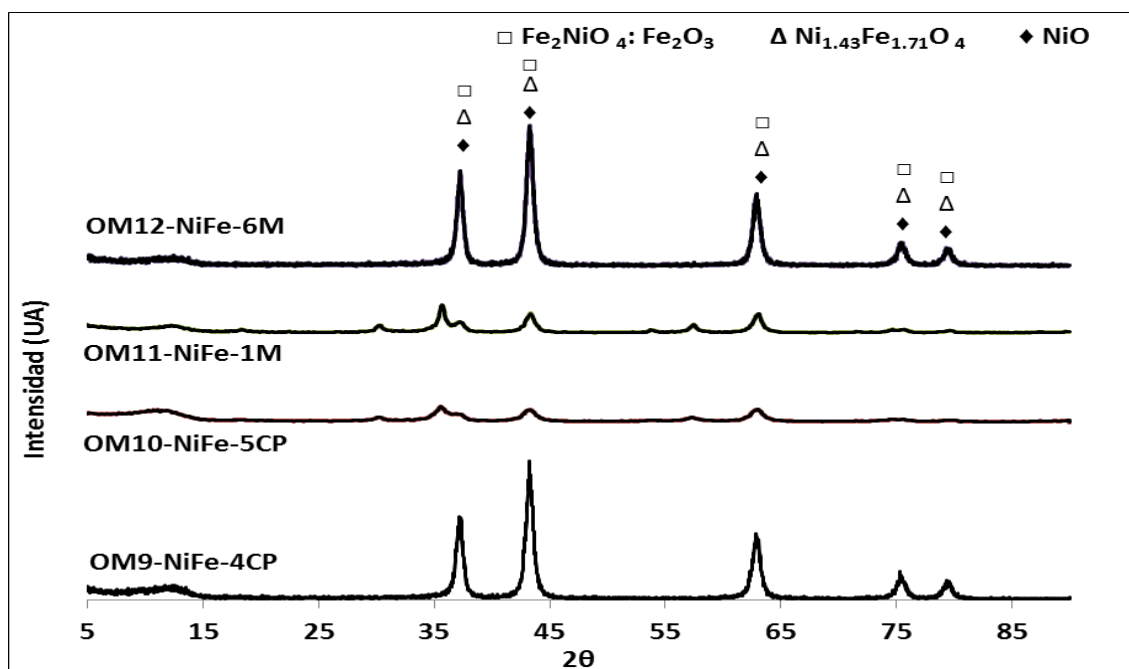


Figura 4.32. Difractogramas de rayos X de los óxidos mixtos provenientes de los HDLs NiFe sintetizadas por método de co-precipitación y radiación en horno microondas.

Las muestras rotuladas como OM10-NiFe-5CP y OM11-NiFe-1M presentaron menores intensidades en las líneas de difracción que las OM9-NiFe-4CP y OM12-NiFe-4CP, asociado posiblemente a la relación molar de partida en los HDLs sintetizados. En consecuencia los resultados obtenidos sugieren que las relaciones molares Ni/Fe bajas sólo potencian el registro de las intensidades en los planos característicos de las espinelas, y óxidos de níquel.

Por otra parte, no se detectaron reflexiones intensas asociadas a la presencia del óxido de hierro Fe_2O_3 (PDF 79-0416) en las muestras analizadas. Sin embargo, las reflexiones de difracción en esta fase exhiben el mismo patrón de difracción que para la fase NiFe_2O_4 , por lo que pudieran estar solapadas. Por tanto, aunque el contenido de níquel en los HDLs de partida va en función de la relaciones molares utilizadas Ni/Fe=1 y Ni/Fe=10 siendo éstas igual o mayor a la de hierro respectivamente, y considerando los resultados obtenidos que tras la calcinación se conduce a la formación de óxidos mixtos NiO y en NiFe_2O_4 , la descomposición parcial en Fe_2O_3 no puede ser del todo descartada, tal como lo reseñan Muroyama *et al.*, (2010) y Abelló *et al.*, (2013). Mientras que otros autores sugieren que la ausencia de iones Fe^{3+} para la formación de la fase Fe_2O_3 se debe a la alta dispersión del catión en la red de la fase NiO (Tu *et al.*, 1997).

En todas muestras analizadas se evidenció una ligera reconstrucción de la fase hidrotalcita por el efecto memoria propio de estos materiales con una modificación de la señal de reflexión alrededor del plano 003 por el desvanecimiento parcial de los óxidos detectados (Benito *et al.*, 2008). Esta señal es atribuida al agua inter-laminar incorporada parcialmente en la estructura del sólido analizado, producto de la humedad del ambiente circundante, como fue antes mencionado.

En la Tabla 4.15 se presenta un resumen del porcentaje de cada una de las posibles fases evidenciadas para los óxidos mixtos analizados a través de los paquetes de DRX. Se observó para aquellos óxidos OM9-NiFe-4CP y OM-12-NiFe-6M obtenidos a partir de relaciones molares Ni/Fe=10 durante la síntesis de sus HDLs de partida, que los sólidos están conformados mayoritariamente por la

fase NiO con porcentajes de 91,2 y 81,1 % respectivamente independientemente del método de síntesis utilizado en los HDLs.

Tabla 4.15. Porcentaje de las fases identificadas mediante la técnica DRX para los óxidos mixtos NiFe

Muestra	Fases	Porcentaje, %
OM9-NiFe-4CP	NiO	91,2
	Fe ₂ O ₃	8,8
OM10-NiFe-5CP	NiO	26,0
	Fe ₂ O ₃	27,2
	Ni _{1,43} Fe _{1,7} O ₄	37,3
	NiFe ₂ O ₄	9,5
OM11- NiFe-1M	NiO	20,4
	Fe ₂ O ₃	33,2
	Ni _{1,43} Fe _{1,7} O ₄	42,5
	NiFe ₂ O ₄	3,9
OM12-NiFe-6M	NiO	81,1
	Fe ₂ O ₃	18,9

La fase Fe₂O₃ se evidenció en menor proporción con porcentajes de 8,8 y 18,9 % respectivamente. Para los óxidos OM10-NiFe-5CP y OM11- NiFe-1M obtenidos empleando relaciones molares de Ni/Fe= 1 durante la síntesis de sus HDLs, se obtuvo una variedad de posibles fases NiO, Fe₂O₃, Ni_{1,43}Fe_{1,7}O₄ y NiFe₂O₄. Para estos sólidos la fase mayoritaria estuvo conformada por la espinela Ni_{1,43}Fe_{1,7}O₄ con porcentajes de 37,3 y 42,5 % respectivamente; los resultados sugieren que la conformación de las fases en los óxidos mixtos analizados, está influenciada por la relación molar Ni/Fe utilizada durante la síntesis de sus HDLs de partida más que por el método de síntesis de los mismos. Es decir, mayores relaciones de Ni/Fe inhiben la presencia de óxidos de hierro y de espinelas de níquel-hierro tal como ha sido explicado anteriormente,

4.2.2.4. Parámetros de red y tamaños de cristal a partir de DRX de los óxidos mixtos seleccionados

En la Tabla 4.16 se muestra un resumen del tamaño del cristal y los parámetros de red *a* y *c* para cada una de las posibles fases presentes en los distintos OM. En el caso de los óxidos mixtos provenientes de los HDLs CoAl, se incluye el parámetro de red *a* para las fases puras: CoAl₂O₄, Co₂AlO₄ y Co₃O₄ a modo de comparación.

Es claro que los parámetros de red para la muestras analizadas para el plano de difracción (311) son ligeramente superiores a los reportados por Kannan y Swamy., (1999), Kannan *et al.*, (1995), Pérez-Ramírez *et al.*, (2001) y Gabrovska *et al.*, (2011). Así como también, para los valores de estos parámetros de red en los óxidos de cobalto y óxidos de cobalto-aluminio puros. Este hecho puede ser explicado por la presencia no estequiometría de los elementos utilizados durante la síntesis de los HDLs de partida y/o por la disolución de los iones Al³⁺ en la fase espinela (Kannan, y Swamy., 1999). La parcial oxidación de Co²⁺ a Co³⁺ durante la calcinación pudiera también contribuir con estos resultados por la incorporación de Co³⁺ en la fase espinela (Kannan *et al.*, 1995)

Tabla 4.16. Tamaños de cristal y parámetros de red a y c para las diferentes fases presentes en los óxidos mixtos

OM-CoAl		OM-NiAl		OM-NiFe	
1CP	CoAl₂O₄ $\epsilon = 16,01 \text{ nm}$ $a=c=8,108 \text{ \AA}$	1CP	Al₂NiO₄ $\epsilon = 4,70 \text{ nm}$ $a=c=8,104 \text{ \AA}$	4CP	NiO $\epsilon = 14,00 \text{ nm}$ $a=c=4,176 \text{ \AA}$
	Co₃O₄ $\epsilon = 16,01 \text{ nm}$ $a=c=8,108 \text{ \AA}$		NiO $\epsilon = 4,70 \text{ nm}$ $a=c=4,159 \text{ \AA}$		Fe₂O₃ $\epsilon = 14,00 \text{ nm}$ $a=c=8,364 \text{ \AA}$
2CP	CoAl₂O₄ $\epsilon = 17,03 \text{ nm}$ $a=c=8,107 \text{ \AA}$	8CP	Al₂NiO₄ $\epsilon = 4,00 \text{ nm}$ $a=c=8,038 \text{ \AA}$	5CP	NiO $\epsilon = 10,00 \text{ nm}$ $a=c=4,168 \text{ \AA}$
					Fe₂NiO₄ $\epsilon = 17,00 \text{ nm}$ $a=c=8,343 \text{ \AA}$
1M	Co₃O₄ $\epsilon = 17,03 \text{ nm}$ $a=c=8,107 \text{ \AA}$	6M	NiO $\epsilon = 4,00 \text{ nm}$ $a=c=4,151 \text{ \AA}$	1M	Fe_{1,7}Ni_{1,43}O₄ $\epsilon = 17,00 \text{ nm}$ $a=c=8,320 \text{ \AA}$
	CoAl₂O₄ $\epsilon = 17,10 \text{ nm}$ $a=c=8,130 \text{ \AA}$		Al₂NiO₄ $\epsilon = 3,90 \text{ nm}$ $a=c=8,049 \text{ \AA}$		Fe₂NiO₄ $\epsilon = 17,00 \text{ nm}$ $a=c=8,357 \text{ \AA}$
3M	Co₃O₄ $\epsilon = 17,10 \text{ nm}$ $a=c=8,130 \text{ \AA}$	7M	NiO $\epsilon = 3,90 \text{ nm}$ $a=c=4,181 \text{ \AA}$	6M	Fe_{1,7}Ni_{1,43}O₄ $\epsilon = 17,00 \text{ nm}$ $a=c=8,328 \text{ \AA}$
	CoAl₂O₄ $\epsilon = 16,60 \text{ nm}$ $a=c=8,121 \text{ \AA}$		Al₂NiO₄ $\epsilon = 3,10 \text{ nm}$ $a=c=8,089 \text{ \AA}$		NiO $\epsilon = 15,03 \text{ nm}$ $a=c=4,181 \text{ \AA}$
	Co₃O₄ $\epsilon = 16,60 \text{ nm}$ $a=c=8,121 \text{ \AA}$		NiO $\epsilon = 3,10 \text{ nm}$ $a=c=4,151 \text{ \AA}$		Fe₂O₃ $\epsilon = 15,00 \text{ nm}$ $a=c=8,350 \text{ \AA}$

CoAl₂O₄ ($a=8,106 \text{ \AA}$); Co₂AlO₄ ($a= 8.086 \text{ \AA}$); Co₃O₄ ($a=8,084 \text{ \AA}$); NiO ($a=4,177 \text{ \AA}$); Al₂NiO₄ ($a=8,050 \text{ \AA}$); Fe₂NiO₄ ($a=8,337 \text{ \AA}$); Fe_{1,7}Ni_{1,43}O₄ ($a=8,347 \text{ \AA}$).

Por otra parte, se observó una ligera disminución del parámetro a con la disminución de relación molar Co/Al específicamente para la muestra OM2-CoAl-2CP, comportamiento contrario al evidenciado por Kannan y Swamy (1999) los cuales atribuyen al incremento del parámetro a por una mayor presencia de sitios defectuosos. Sin embargo, las investigaciones de Kannan *et al.*, (1995) lo asocian con el incremento de iones Co³⁺ en la fase espinela.

Los resultados obtenidos en la presente investigación sugieren que no existe un comportamiento claro sobre el parámetro a conforme cambia la relación Co/Al, pero sí en función del método de síntesis de los HDLs de partida detallado a continuación. Para las muestras provenientes de los HDLs sintetizados

por radiación en horno microondas rotuladas OM3-CoAl-1M y OM4-CoAl-3M, donde se mantiene la relación molar Co/Al=3, se evidenció una ligera variación para el parámetro de red analizado, siendo estos superiores a los reportados para los óxidos mixtos provenientes de los HDLs sintetizados por co-precipitación.

En las muestras analizadas se comprobó que los parámetros de red para las muestras calcinadas provenientes de los HDLs sintetizados por co-precipitación, aumenta ligeramente con el aumento de la cantidad de cobalto presente en las HDLs de partida; es decir para aquella sintetizada con una relación Co/Al=3. Resultados contrarios a los aquí observados han sido reportados por Gabrovská *et al.*, (2011) que atribuyen este aumento en función de una mayor concentración del anión utilizado durante la síntesis y/o a la posible disolución de iones Al^{3+} en fase de Co_3O_4 tipo espinela expuesta previamente por Kannan, y Swamy., (1999). Otros autores Pérez-Ramírez *et al.*, (2001), lo atribuyen a la formación de la espinela $\text{Co}^{2+}(\text{Co}^{3+}, \text{Al})_2\text{O}_4$.

En función de los resultados obtenidos, el método de síntesis por radiación en horno microondas de los HDLs de partida, sugiere la evolución de óxidos mixtos con parámetros de red ligeramente mayores a los obtenidos a partir de método de co-precipitación asociado posiblemente a la naturaleza del calentamiento y formación de cristales ya descrito anteriormente.

En cuanto a los tamaños de cristal, se observaron que éstos disminuyen con el aumento la relación molar Co/Al=3. Al relacionar los tamaños de cristal obtenidos con el método de síntesis de los HDLs de partida, no se obtiene un comportamiento claro sobre su influencia en esta característica estructural. Sin embargo, el rango de variación del tamaño de cristal se relaciona adecuadamente con los valores reportados por Genty *et al.*, (2015).

Los parámetros de red estimados para los óxidos mixtos provenientes de los HDLs NiAl, específicamente para la fase NiO estimados para el plano (111), se relacionan adecuadamente con los reportados por Benito *et al.*, (2008) y Pérez-Ramírez *et al.*, (2001) que se encuentran alrededor de 4,153 y 4,145 Å respectivamente. Los valores estimados son ligeramente menores al reportado para el NiO puro, debido a la posible inclusión de algunos iones Al^{3+} con menor radio iónico dentro de la estructura (Benito *et al.*, 2008). Al comparar los valores del parámetro a con respecto al método de síntesis de los HDLs de partida, las muestras rotuladas OM7-NiAl-6M y OM8-NiAl-7M presentaron valores más pequeños posiblemente asociado a un cambio en la posición del pico de difracción (Benito *et al.*, 2006). Adicionalmente, se observó una ligera variación de este parámetro en función de la relación molar Ni/Al para las muestras rotuladas OM5-NiAl-1CP y OM6-NiAl-8CP, mientras que para las rotuladas OM7-NiAl-6M y OM8-NiAl-7M las variaciones son de mayor relevancia.

Con respecto al valor del parámetro a en el plano de difracción (220) para la espinela de níquel-aluminio, se obtuvo que disminuye cuando aumenta la relación molar Ni/Al de los HDLs de partida. Cuando se compararon estos valores con el reportado para la espinela pura, se observó que presentaron valores ligeramente menores para las muestras provenientes de HDLs con relación molar Ni/Al=3, mientras que las analizadas provenientes de relaciones molares Ni/Al=2 son mayores.

Para los tamaños de cristal que fueron obtenidos en las muestras analizadas se observa que el método de síntesis por radiación en horno microondas de los HDLs de partida, origina óxidos mixtos ligeramente menores a los provenientes de la ruta de síntesis por co-precipitación; posiblemente asociado a la naturaleza del calentamiento y formación de los cristales de partida por el método de radiación en horno microondas, explicado anteriormente para los HDLs. No se observó una correspondencia definida en la variación de los tamaños de cristal en función de la relación molar Ni/Al de HDLs de partida. Las variaciones podrían estar asociados a los cambios relacionados con la posición y anchura del pico de difracción de interés por la formación o coexistencia de los óxidos y espinelas (Benito *et al.*, 2006).

En los óxidos mixtos provenientes de los HDLs NiFe para la fase NiO se obtuvieron los parámetros de red $a=c$ característicos para esta fase, que se comparan bien con los valores reportados por Tu *et al.*, (1997) alrededor de 4,673; 5,389 y 3,309 Å para las relaciones molares en Ni/Fe de 3:1; 2:1 y 1:1 respectivamente.

Se evidenció en los resultados que los parámetros de red fueron sólo ligeramente mayores conforme aumenta la relación Ni/Fe con valores de 4,176 y 4,181 Å para relación Ni/Fe=10 en comparación con 4,168 Å que se obtuvo para la relación Ni/Fe=1. En los parámetros de red obtenidos en función de la relación molar Ni/Fe se observó que son ligeramente mayores con el aumento de la relación molar que el correspondiente a la fase pura de NiO.

Estos resultados se relacionan adecuadamente con lo reportado por Abelló *et al.*, (2013), como consecuencia de la transformación en fases adicionales del sólido meta-estable del Ni(Fe)Ox (Puxley *et al.*, 1983). Para los casos en que este parámetro es menor al valor reportado para el NiO, el resultado sugiere que el hierro está parcialmente segregado en el sólido que conduce a la espinela de NiFe₂O₄ y parte importante del sólido sigue siendo Ni(Fe)Ox (Abelló *et al.*, 2013).

Por otro lado, en las fases espinela de níquel-hierro y óxido de hierro los parámetros de red se comportaron de manera similar a los reportados por Djallal-Saiah *et al.*, (2009) y Del Arco *et al.*, (1999) al cotejarse con los desplazamientos característicos de esta fase citados por estos autores. Sus valores aumentan ligeramente con la relación Ni/Fe utilizada en la síntesis de los HDLs.

Los tamaños de cristal reportados para la fase NiO para el plano (111) aumentan conforme aumentan la relación molar Ni/Fe=10 y la cristalinidad, mientras que un comportamiento similar es observado para los tamaños de cristal en el plano (311) en la espinela Fe_{1.17}Ni_{1.43}O₄ a relaciones molares más bajas de Ni/Fe=1.

En la Fe₂NiO₄ los tamaños de cristal reportados para el plano (311) son similares para diferentes relaciones molares de los HDLs de partida, asociado posiblemente a la coincidencia de las reflexiones con la fase espinela Fe_{1.17}Ni_{1.43}O₄ y Fe₂O₃ que pudieran causar algún tipo de efecto en el comportamiento observado. Los tamaños de cristal menores observados para la fase Fe_{1.17}Ni_{1.43}O₄ y Fe₂O₃ en las muestras analizadas, puede atribuirse debido a la sinterización de la fase NiO y cristalización/crecimiento de la fase NiFe₂O₄ (Abelló *et al.*, (2013).

4.2.3. Espectroscopia de reflectancia difusa ultravioleta-visible (DR-UV) de los óxidos mixtos (OM)

A continuación se muestran los resultados obtenidos al aplicar la técnica de caracterización de espectroscopia de reflectancia difusa ultravioleta-visible (DR-UV).

4.2.3.1. Espectroscopia de reflectancia difusa ultravioleta-visible (DR-UV) de los óxidos mixtos CoAl

La Figura 4.33 muestra el comportamiento de los DR-UV para óxidos mixtos provenientes de los HDLs CoAl, que se compara bien con los resultados reportados por (Chmielarz *et al.*, 2011) con leves bandas de absorción alrededor de 450, 500 y 620 nm respectivamente.

En la Figura 4.34 se representa la función de remisión Kubelka Munch expresada como la SD, en ella se analizaron las bandas de absorción relacionadas con las fases presentes en los óxidos mixtos estudiados. Las bandas fuertes de absorción que se observaron en todas las muestras analizadas entre los intervalos 410 a 430 nm están relacionadas a la presencia de Co³⁺ en configuración octaédrica (Oh) con las transiciones $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$ y $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ respectivamente, específicamente debido a la fase CoO₃, estos resultados se correlacionan adecuadamente con lo reportado por Van de Water *et al.*, (2006). Vale la pena destacar que otros autores tales como Liotta *et al.*, (2003) y Vakros *et al.*, (2002) hacen referencia a intervalos alrededor de 371 y 700 nm respectivamente, correspondiente a la existencia de la especie

Co^{3+} en coordinación octaédrica. Las tres bandas de absorción que se observaron aproximadamente en 530 nm, 580 nm y 600 nm corresponden a la especie Co^{2+} en coordinación tetraédrica con transición ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ debido a la formación de la espinela CoAl_2O_4 , la cual puede ser formada por la migración de Co hacia los sitios tetraédricos en la capas de Al_2O_3 .

Estos resultados son semejantes a los reportados previamente por Van de Water *et al.*, (2006), Rangappa *et al.*, (2007) y Feldmann (2001). Otros autores como Liotta *et al.*, (2003) hacen referencia a que están absorciones se ubican alrededor de 545 y 580 nm, mientras que Zayat y Levy., (2000) las ha reportado en 548, 591 y 639 nm. Aunque existen ligeras diferencias entre los rangos antes citados, los resultados obtenidos en las muestras analizadas se comparan adecuadamente. Alternativamente se observó que la intensidad de las bandas está relacionada con la relación molar Co/Al que se utilizó durante la síntesis de los HDLs; es decir, a relaciones de Co/Al=3 las intensidades son mayores para el rango de absorción especificado anteriormente para la especie CoO_3 para las muestras rotuladas como: OM1-CoAl-1CP, OM3-CoAl-1M y OM4-CoAl-3M respectivamente, asociado posiblemente al predominio de esta fase en los sólidos antes citados que se corresponde con el color beige obtenido en los HDLs de partida donde evidenció la oxidación de la especie Co^{2+} a Co^{3+} . Este hecho ha sido señalado también por Van de Water *et al.*, (2006) y Liotta *et al.*, (2003) donde especifican que altas Co/Al favorecen la formación de CoO_3 , mientras que la fase espinela se evidencia una influencia similar pero con relaciones Co/Al bajas.

Los resultados obtenidos señalan que el método de síntesis de los HDLs de partida no mostró diferencias importantes en los desplazamientos de longitudes de onda entre una muestra y otra característicos de las especies identificadas.

En la Tabla 4.17 se presenta un resumen con las fases identificadas con esta técnica de caracterización; así como, de las fracciones de las especies de $\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$ y $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$ respectivamente. Se obtuvo para todos los óxidos mixtos analizados que existe predominancia de las especies $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$ que le da un carácter ácido a los sólidos analizados que servirán posteriormente de soporte para los precursores catalíticos.

Estas configuraciones se cotejan adecuadamente con lo establecido por Cornelli *et al.*, (1995), los cuales atribuyen que la presencia de iones metálicos son más ácidos en complejos o estructuras tetraédricas que en sistemas octaédricos, debido a que ellos reducen la carga del campo. En función de esta premisa se pudo correlacionar de forma cualitativa, a través de los resultados de la SD de la función Kubelka-Munk, la posible acidez de los soportes, determinándose la fracción de especies tetraédricas y octaédricas respectivamente (Tabla 4.17).

En consecuencia, los soportes con mayor fuerza ácida son: OM1-CoAl-1CP y OM1-CoAl-2CP con porcentajes de especies (Td) de 89,45 y 75,19 % respectivamente. En cambio, para los óxidos obtenido por la síntesis de HDLS por radiación en horno microondas, el soporte OM4-CoAl-3M presentó una posible mayor acidez por la presencia de especies tetraédricas alrededor de 61,19 % en relación al 39,31 % del soporte OM3-CoAl-1M.

Tabla 4.17 Fases identificadas mediante la técnica DR-UV en óxidos mixtos obtenidos de HDLs CoAl.

Muestra	Fases	Configuración	Porcentaje de Especies (Td), %	Porcentaje de Especies (Oh), %
OM1-CoAl-1CP	Co_3O_4 , CoAl_2O_4	$\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$, $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$	89,45	10,55
OM2-CoAl-2CP	Co_3O_4 , CoAl_2O_4	$\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$, $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$	75,19	24,81
OM3- CoAl-1M	Co_3O_4 , CoAl_2O_4	$\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$, $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$	39,31	60,69
OM4-CoAl-3M	Co_3O_4 , CoAl_2O_4	$\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$, $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$	61,19	38,81

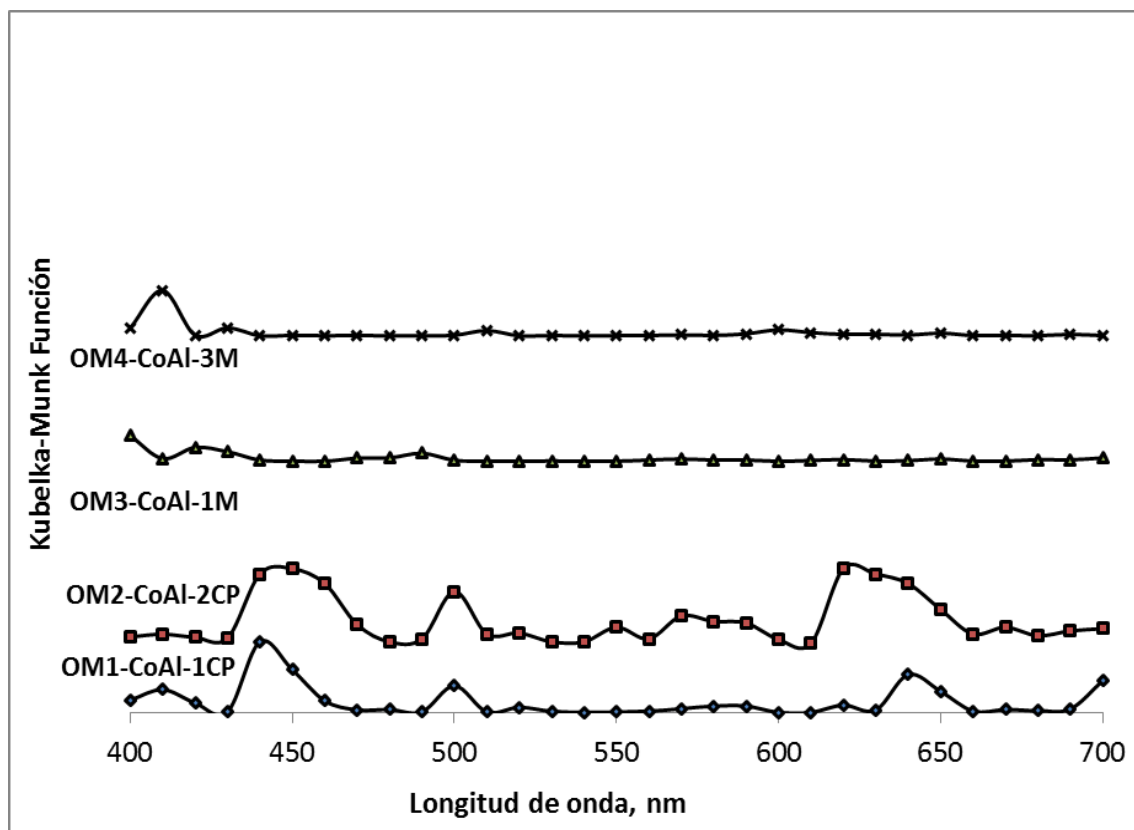


Figura 4.33. Espectros DR-UV de óxidos mixtos provenientes de HDLs CoAl sintetizadas por método de co-precipitación y radiación en horno microondas.

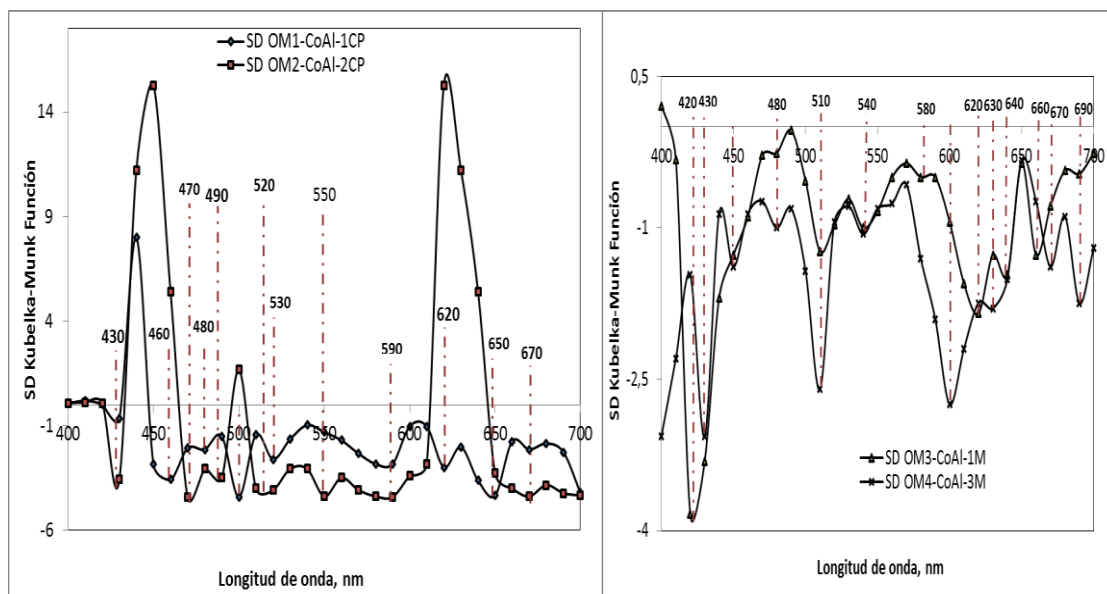


Figura 4.34. SD función Kubelka-Munk de óxidos mixtos provenientes de HDLs CoAl sintetizadas por método de co-precipitación y radiación en horno microondas.

4.2.3.2. Espectroscopia de reflectancia difusa ultravioleta-visible (DR-UV) de los óxidos mixtos NiAl

La Figura 4.35 muestra los espectros UV-vis de los óxidos mixtos obtenidos de los HDLs NiAl, en ellos no se observan cambios importantes con relación al método de síntesis de los HDLs de partida, así como tampoco con la relación molar Ni/Al utilizada.

Los cambios de interés fueron analizados a través del comportamiento de la SD de la función Kubelka Munk (Figura 4.36), las bandas que se evidenciaron entre los intervalos de 420-460 nm y 620-670 nm adscritas a las transiciones ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ y ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ de los iones Ni^{2+} en configuración octaédrica asignadas a la fase espinela (Zannoni *et al.*, 1999). Estas bandas asociadas a las transiciones citadas anteriormente han sido previamente observadas por Rives y Kannan (2000), Zhaoping *et al.*, (2007), Benito *et al.*, (2008) y, Benito *et al.*, (2009). Sin embargo, las bandas a 610 y 660 nm se atribuyen a las transiciones ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ de la especie Ni^{2+} en los sitios tetraédricos.

La banda alrededor de 510 nm que se observó puede ser atribuida a la transferencia de carga (CTB) de la especie NiO reportada por Heracleous *et al.*, (2005), y Atanasov y Reinen., (1997). Las limitaciones en el rango del instrumento no permitió evidenciar la presencia de la banda de absorción característica de la especie NiO, que ha sido reportada para la especie pura en 330 nm y 714 nm asociada a las transiciones d-d de especies Ni^{2+} en coordinación octaédrica en la capas de NiO (El-Kemary *et al.*, (2013) y Heracleous *et al.*, (2005).

Sin embargo otros autores, tales como Wang *et al.*, (2001), refieren que la banda cercana a 512 nm está adscrita a la transición ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ de la especie Ni^{2+} en configuración octaédrica referida a la especie NiO. Vale la pena destacar que el conjunto de bandas observado alrededor de 420 y 660 cm^{-1} en patrones de FT-IR pudieran ser asociadas a las vibraciones que corresponden al grupo Ni-O según Uzunova *et al.*, (1994). En consecuencia, la presencia de óxidos de NiO no puede ser del todo descartada de este conjunto de muestras analizadas en la presente investigación.

La Tabla 4.18 presenta un resumen con las fracciones de las especies correspondientes Ni asociadas a las fases identificadas con esta técnica de caracterización. Para todos los óxidos mixtos analizados se obtuvo un porcentaje mayoritario de especies $Ni^{2+}(Td)$ y $Ni^{2+}(Oh)$ correspondiente a la intensidades asociadas a la fase espinela $NiAl_2O_4$, cuando se comparan con los porcentajes de $Ni^{2+}(Oh)$ de la fase NiO. En los óxidos OM5-NiAl-1CP y OM6-NiAl-8CP las diferencias entre los porcentajes de la especie $Ni^{2+}(Oh)$ para fase NiO, son más notables con porcentajes de 23,33 y 29,21 % respectivamente. En las especies $Ni^{2+}(Td)$ y $Ni^{2+}(Oh)$ de fase espinela $NiAl_2O_4$ se obtuvieron porcentajes de 50,00 y 26,67 %, 41,57 y 29,21 % respectivamente.

La diferencia entre las relaciones molares Ni/Al utilizadas durante las síntesis de los HDLs de partida para obtener los óxidos mixtos analizados, al parecer pudieran estar influyendo en los resultados obtenidos así como el método de síntesis.

Para los óxidos OM7-NiAl-6M y OM8-NiAl-7M los porcentajes para la especie $Ni^{2+}(Oh)$ de la fase NiO, fueron de 15,89 y 49,66 % respectivamente no observándose variaciones importantes entre ellos. El mismo comportamiento se obtuvo para estos mismos óxidos con las especies $Ni^{2+}(Td)$ y $Ni^{2+}(Oh)$ de fase espinela $NiAl_2O_4$ con porcentajes de 50,99 y 31,11 %, 49,66 y 34,01 % respectivamente.

En general, la presencia mayoritaria del porcentaje de especies $Ni^{2+}(Td)$ en los óxidos OM7-NiAl-6M y OM8-NiAl-7M, le confiere un carácter ligeramente ácido cuando se comparan con sus homólogos OM5-NiAl-1CP y OM6-NiAl-8CP. Los resultados sugieren en función de las ligeras diferencias en el porcentaje de especies $Ni^{2+}(Td)$ para los óxidos OM5-NiAl-1CP y OM6-NiAl-8CP, están influenciados por la diferencia existente en la relación Ni/Al utilizada en la síntesis de los HDLs de partida. Estas diferencias no son tan marcadas en los óxidos OM7-NiAl-6M y OM8-NiAl-7M aun cuando también existe diferencia entre las relaciones Ni/Al empleadas.

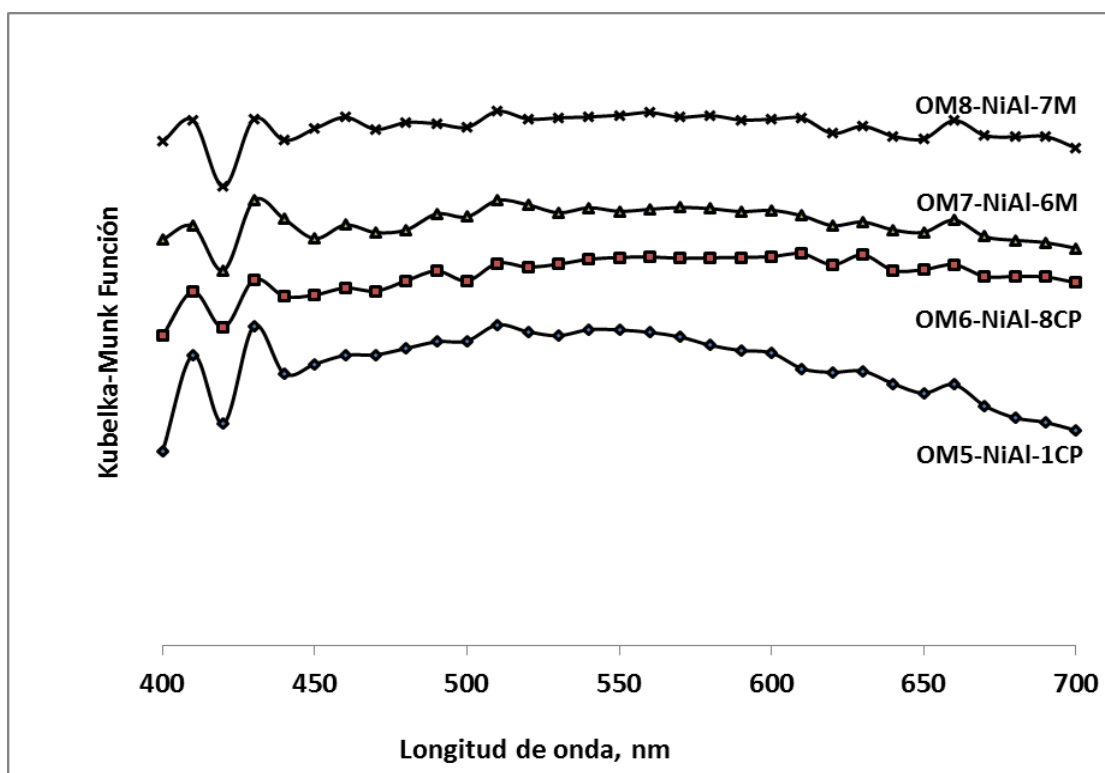


Figura 4.35. Espectros DR-UV de óxidos mixtos provenientes de HDLs NiAl sintetizadas por método de co-precipitación y radiación en horno microondas.

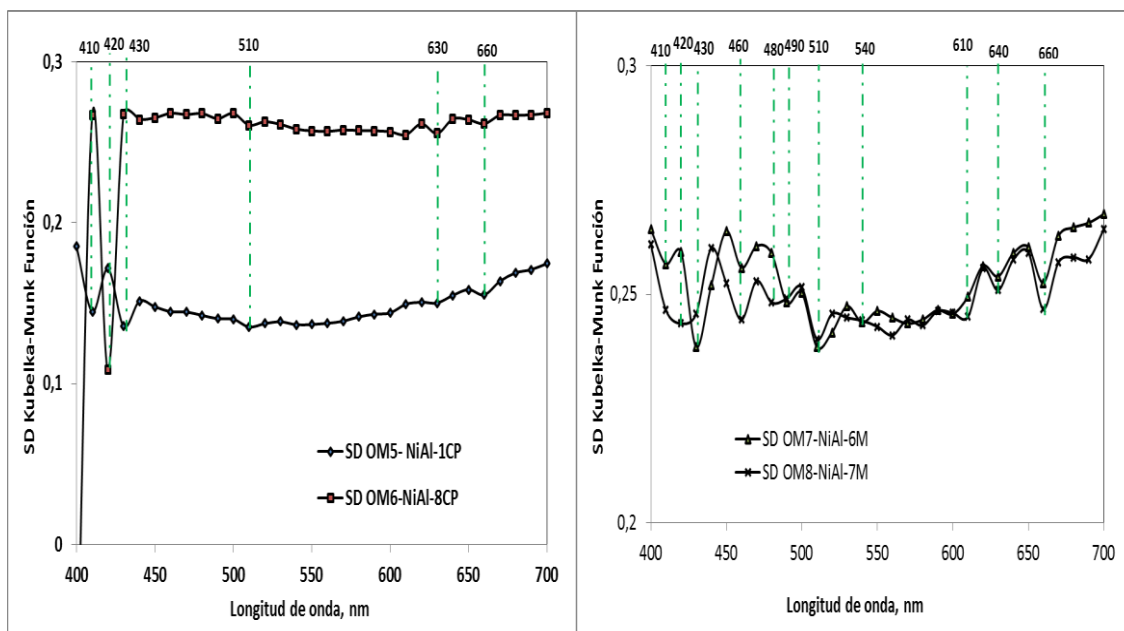


Figura 4.36. SD función Kubelka-Munk de óxidos mixtos provenientes de HDLs NiAl sintetizadas por método de co-precipitación y radiación en horno microondas.

Tabla 4.18. Fases identificadas mediante la técnica DR-UV en óxidos mixtos provenientes de HDLs NiAl.

Muestra	Fases	Configuración	Porcentaje de especies $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$, % 510 nm	Porcentaje de especies $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$, % 420-460 nm 620-670 nm	Porcentaje de especies $\text{Ni}^{2+}(\text{Td})$, % 620-660 nm
OM5-NiAl-1CP	NiO NiAl ₂ O ₄	$\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})\text{-Ni}^{2+}(\text{Td})$	23,33	50,00	26,67
OM6-NiAl-8CP	NiO NiAl ₂ O ₄	$\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})\text{-Ni}^{2+}(\text{Td})$	29,21	41,57	29,21
OM7-NiAl-6M	NiO NiAl ₂ O ₄	$\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})\text{-Ni}^{2+}(\text{Td})$	15,89	50,99	33,11
OM8-NiAl-7M	NiO NiAl ₂ O ₄	$\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})\text{-Ni}^{2+}(\text{Td})$	16,33	49,66	34,01

4.2.3.3. Espectroscopia de reflectancia difusa ultravioleta-visible (DR-UV) de los óxidos mixtos NiFe

La Figura 4.37 muestra los espectros de reflectancia difusa para las muestras de los óxidos mixtos obtenidas a partir de la calcinación controlada de los HDLs NiFe. En ellos se observan cambios importantes en función del método de síntesis de los HDLs de partida y de la relación molar Ni/Fe utilizada. Estos cambios fueron analizados a partir de la SD de la función de remisión (Figura 4.38), que según Schwertmann y Cornell (2006) citados por Torrent y Barrón (2002), los óxidos de hierro exhiben cuatro bandas que pueden ser asociadas a las siguientes transiciones de campo ligando: ${}^6\text{A}_1(6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_2(4\text{G})$ a 404 nm y 649 nm, y ${}^6\text{A}_1(6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{E}$; ${}^4\text{A}_1(4\text{G})$ a 444 nm. La última transición se asigna a la transición de par electrónico (EPT) o ${}^6\text{A}_1(6\text{S})$ con doble excitación $2({}^6\text{A}_1) \rightarrow 2[{}^4\text{T}_1(4\text{G})]$.

Las bandas entre 420 y 460 nm están adscritas a las transiciones ${}^3\text{A}_{2\text{g}}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1\text{g}}(\text{F})$ y ${}^3\text{A}_{2\text{g}}(\text{F}) \rightarrow {}^1\text{T}_{2\text{g}}(\text{F})$ de los iones Ni^{2+} en configuración octaédrica (Zannoni *et al.*, 1999). Las bandas posicionadas en 450 y 520 nm son asignadas a la transición del Fe^{3+} ($3\text{d}^5 \rightarrow 3\text{d}^4 4\text{s}$) donde un electrón es excitado y puede pasar al orbital 4s desde la capa de electrones 3d^5 (Katsuhisa *et al.*, 2003). La banda muy ancha evidenciada por encima de 600 nm, autores como Seema *et al.*, (2014), la relacionan con la superposición de las transiciones de los iones Ni^{2+} y Fe^{3+} . La banda en 600 nm se asigna a la transición $3\text{d}^5 \rightarrow 3\text{d}^4 4\text{s}$ de los iones

Fe^{3+} . Las bandas débiles alrededor de 610 y 660 nm pudieran ser atribuidas a las transiciones ${}^3\text{T}_1 \rightarrow {}^3\text{T}_1$ del $\text{Ni}^{2+}(\text{Td})$. Todas estas bandas pueden estar relacionada con la presencia de la fase espinela Fe_2NiO_4 . La Tabla 4.19 presenta un resumen con las especies asociadas a cada fase identificadas por esta técnica.

Las absorciones que se observaron alrededor de 450 nm en todas las muestras analizadas indican la presencia de Fe extra-red en coordinación octaédrica y puede atribuirse, tal como se indicó en el análisis correspondiente a los DR-UV de los HDLs NiFe de partida, a muy pequeñas especies de Fe oligonucleares (FeO)_n; es decir pequeñas especies clusters. Así como también “nano-clusters” de O-Fe que aún permanecen luego de la calcinación (Macario *et al.*, (2005) y Allia *et al.*, (1999). Estas bandas se evidenciaron con mayor intensidad en los óxidos OM9-NiFe-4CP y OM11-NiFe-1M. Las bandas observadas entre 500 y 520 nm, pueden asignarse a la formación de nano-partículas de óxidos de Fe tal como Fe_2O_3 (Lu *et al.*, 2007) fueron observadas con ligera intensidad en los óxidos OM10-NiFe-5CP y OM11-NiFe-1M respectivamente.

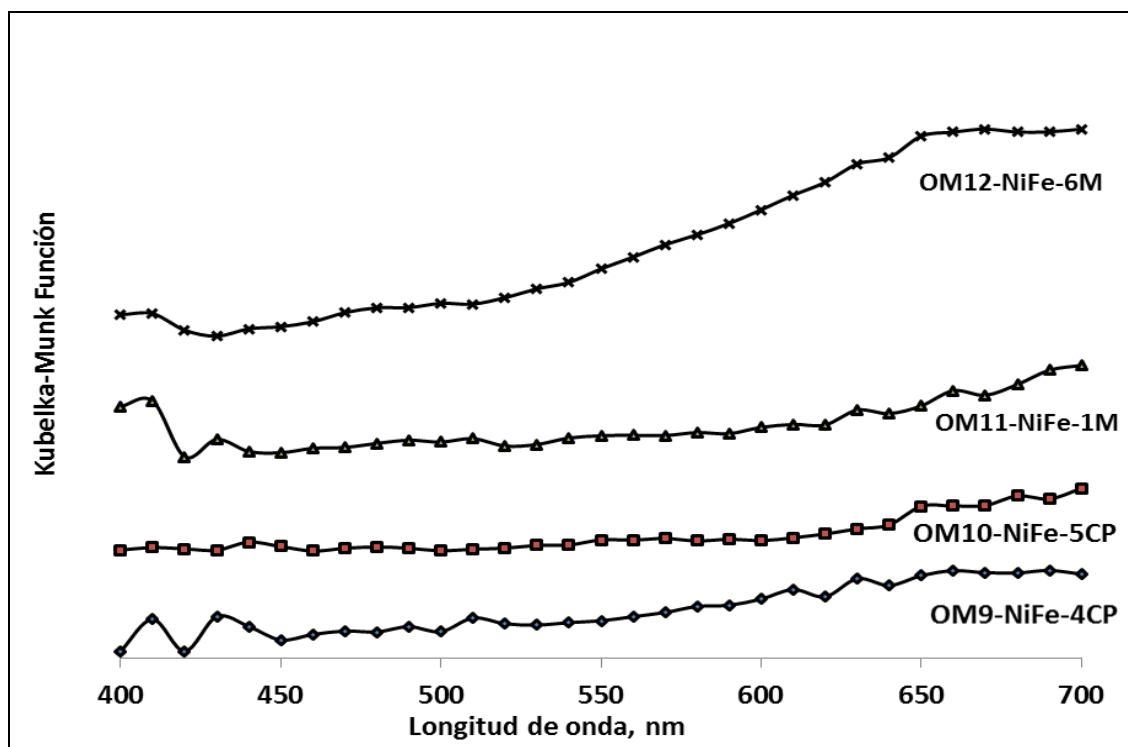


Figura 4.37 Espectros DR-UV de óxidos mixtos provenientes de HDLs NiFe sintetizadas por método de co-precipitación y radiación en horno microondas.

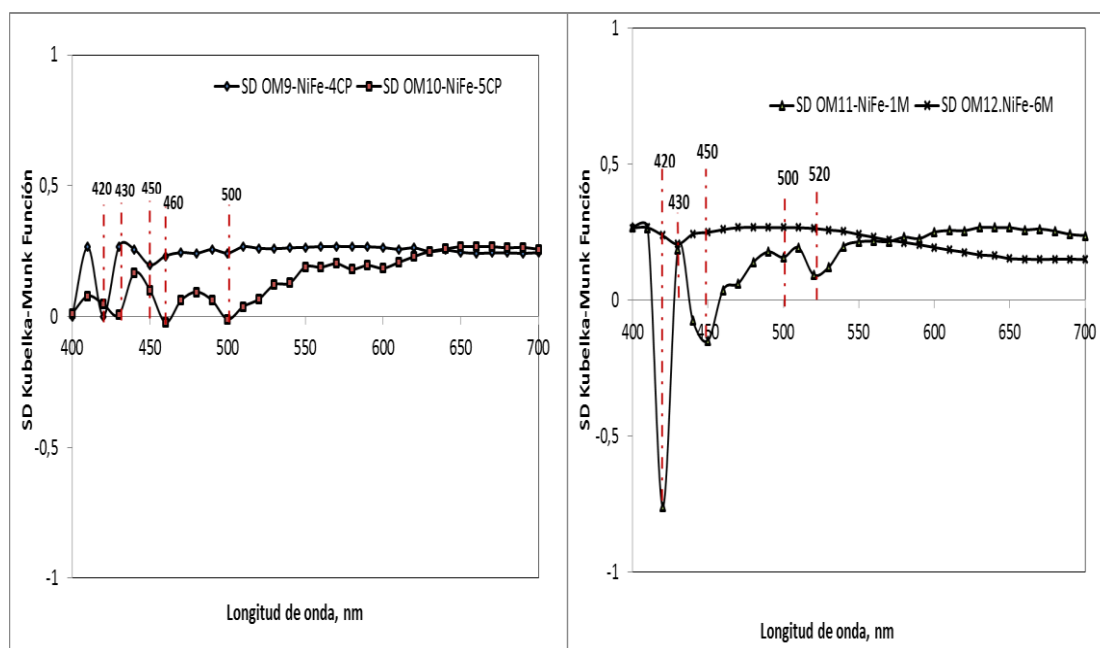


Figura 4.38. SD función Kubelka-Munk de óxidos mixtos provenientes de HDLs NiFe sintetizadas por método de co-precipitación y radiación en horno microondas.

Tabla 4.19. Fases identificadas mediante la técnica DR-UV en HDLs NiFe

Muestra	Fases	Configuración
OM9-NiFe-4CP	(FeO)n	Fe (Oh)
	Fe ₂ O ₃	Fe ³⁺ (Oh)- Fe ³⁺ (Td)
	NiFe ₂ O ₄ ,	Ni ²⁺ (Oh)-Ni ²⁺ (Td)
	Ni _{1,43} Fe _{1,7} O ₄	Ni ²⁺ (Oh)-Ni ²⁺ (Td)
	NiO	Ni ²⁺ (Oh)
OM10-NiFe-5CP	(FeO)n	Fe (Oh)
	Fe ₂ O ₃	Fe ³⁺ (Oh)- Fe ³⁺ (Td)
	NiFe ₂ O ₄ ,	Ni ²⁺ (Oh)-Ni ²⁺ (Td)
	Ni _{1,43} Fe _{1,7} O ₄	Ni ²⁺ (Oh)-Ni ²⁺ (Td)
	NiO	Ni ²⁺ (Oh)
OM11-NiFe-1M	(FeO)n	Fe (Oh)
	Fe ₂ O ₃	Fe ³⁺ (Oh)- Fe ³⁺ (Td)
	NiFe ₂ O ₄ ,	Ni ²⁺ (Oh)-Ni ²⁺ (Td)
	Ni _{1,43} Fe _{1,7} O ₄	Ni ²⁺ (Oh)-Ni ²⁺ (Td)
	NiO	Ni ²⁺ (Oh)
OM12-NiFe-6M	(FeO)n	Fe (Oh)
	Fe ₂ O ₃	Fe ³⁺ (Oh)- Fe ³⁺ (Td)
	NiFe ₂ O ₄ ,	Ni ²⁺ (Oh)-Ni ²⁺ (Td)
	Ni _{1,43} Fe _{1,7} O ₄	Ni ²⁺ (Oh)-Ni ²⁺ (Td)
	NiO	Ni ²⁺ (Oh)

De acuerdo a Sherman y Waite., (1985), esta transición ${}^6A_1 ({}^6S) \rightarrow {}^4T_2 ({}^4G)$ es asignada al campo ligando del Fe³⁺ con coordinación octaédrica. Sin embargo, estos sólidos pueden contener algunas moléculas con conformación tetraédrica del ión Fe³⁺ con transmisión ${}^6A_1 ({}^6S) \rightarrow {}^4T_1 ({}^4G)$, también alrededor de 640 nm (Sherman y Waite., 1985), que pudieran causar algún tipo de interferencia. Otros autores como Wang *et al.*, (2002) refieren que la fase Fe₂O₃ pura exhibe una banda de absorción muy ancha a 320-670 nm con un máximo a 560 nm, la cual no fue observada en los sólidos analizados. Dado a la presencia de otras fases tipo espínelas de NiFe y NiO, así como de las especies oligonucleares (FeO)n y las nano partículas de Fe₂O₃ afectan ligeramente el área superficial de las muestras, podría considerarse que las mismas se encuentran confinadas dentro de los poros y están dispersas finamente sobre la superficie de los mismos y la señal de estas pudiera verse desplazada o disminuida. La presencia de las fase Fe₂O₃ no pueden ser del todo descartadas en los óxidos OM9-NiFe-4CP y OM12-NiFe-6M.

La banda entre 500 y 510 nm observada en la Figura 4.38 puede ser atribuida a la transferencia de carga (CTB) de la especie NiO, mencionadas previamente por Heracleous *et al.*, (2005) y Atanasov y Reinen., (1997). Las limitaciones en el rango del instrumento no permitió evidenciar en las muestras analizadas la presencia de la banda de absorción característica al NiO puro reportada por El-Kemary *et al.*, (2013) alrededor de 330 nm y 714 nm respectivamente, asociada a las transiciones d-d de especies Ni²⁺ en coordinación octaédrica en la capas de NiO (Heracleous *et al.*, 2005). Sin embargo, el grupo de bandas que se encontró alrededor de 420 y 660 cm⁻¹ en los mismos patrones de FT-IR pudieran ser asociadas a las vibraciones que corresponden al grupo Ni-O según Uzunova *et al.*, (1994).

Para la fase Trevorita (Ni_{1,43}Fe_{1,7}O₄) las bandas que se observaron en la Figura 4.38 entre 420 y 520 nm pueden atribuirse a las transiciones ${}^3A_2 ({}^3F) \rightarrow {}^3T_1 ({}^3P)$ y ${}^3A_2 ({}^3F) \rightarrow {}^1T_2 ({}^1D)$ en configuración octaédrica del ión Ni²⁺. Estos intervalos son semejantes al rango de las bandas entre 410 y 480 nm reportados para la fase Trevorita pura, según Seema *et al.*, (2014). Mientras que la banda entre 610 y

660 nm reportada por estos autores debido a la transición tetraédrica ${}^3T_1({}^3F) \rightarrow {}^3T_1({}^3P)$ del ión Ni^{2+} no fue evidenciada en la muestra analizada, estos resultados sugieren que las intensidades de las bandas asociadas a los sitios de tipo octaédrico son superiores sobre los tetraédricos.

Estos resultados se relacionan adecuadamente con las bandas en la región de baja frecuencia por debajo de 600 cm^{-1} encontradas en los FT-IR y que están relacionadas con las vibraciones Ni-O y Ni-O-Ni. Vale la pena destacar que debido a la absorción de las diferentes especies de Fe^{2+} y Fe^{3+} en configuraciones octaédricas y tetraédricas que se suelen solapar con las configuraciones Ni^{2+} en iguales sistemas de configuración, se hace complejo identificar a través de esta herramienta el porcentaje presente de estas especies en cada una de las fases identificadas.

Conclusiones parciales

La caracterización a través de la técnica de espectroscopia de absorción infrarrojo (FT-IR) de los óxidos mixtos, permitió evidenciar las bandas que se correlacionan adecuadamente con las fases espinelas y óxidos detectados en los patrones de DRX.

Los óxidos mixtos obtenidos a partir de la calcinación de los HDLs CoAl, se evidenciaron presencia de las fases Al_2CoO_4 y Co_3O_4 , el método de síntesis no conllevó a la conformación de fases colaterales distintas.

Los patrones de DRX para las muestras de óxidos mixtos provenientes de los HDLs NiAl, se observaron las fases: espinela Al_2NiO_4 y NiO (PDF 78-0643). El método de síntesis de los HDLs no influyó en la conformación de fases distintas en la serie analizada.

Las muestras de los HDLs NiFe calcinadas conducen a la formación de óxidos mixtos conformados por tres fases cristalinas posibles: $Ni_{1,43}Fe_{1,7}O_4$, $NiFe_2O_4:Fe_2O_3$ y NiO. Los resultados sugieren que la conformación de las fases en los óxidos mixtos analizados, está influenciada por la relación molar Ni/Fe utilizada durante la síntesis de sus HDLs de partida más que por el método de síntesis.

Se observó que las relaciones molares (Co/Al, Ni/Al, Ni/Fe) y pH empleados durante la síntesis de los HDLs por el método de co-precipitación y radiación en horno microondas, promueven diferencias importantes en los porcentajes de las fases encontradas en sus óxidos mixtos.

En los óxidos mixtos provenientes de la síntesis de los HDLs CoAl por radiación en horno microondas los parámetros de red encontrados son mayores a los reportados por sus homólogos obtenidos por el método de co-precipitación. Este comportamiento pudiera estar influenciado posiblemente, por la naturaleza del método de síntesis de los HDLs de partida. Para los óxidos mixtos CoAl se demostró que no existe una tendencia clara sobre el comportamiento del parámetro a conforme cambia la relación Co/Al.

Se observaron variaciones en el parámetro a función de la relación molar Ni/Al para los óxidos mixtos provenientes de los HDLs NiAl. Al comparar sus valores con respecto al método de síntesis de los HDLs de partida, los resultados confirman que se presentaron valores más pequeños para las muestras tratadas en horno microondas.

Para la serie de óxidos mixtos de los HDLs NiFe, se evidenció en los resultados que los parámetros de red fueron sólo ligeramente mayores conforme aumenta la relación Ni/Fe.

En cuanto los tamaños de cristal para todos los óxidos analizados se revela que son ligeramente menores aquellos óxidos obtenidos por la ruta de la síntesis por co-precipitación. Estos cambios pudieran estar asociados a la naturaleza del calentamiento y formación de los cristales de partida. Para la serie de óxidos mixtos provenientes de los HDLs CoAl se observaron que éstos disminuyen con el aumento la relación molar Co/Al=3. No observó una correspondencia definida en la variación de los tamaños de cristales en función de la relación molar Ni/Al en los óxidos mixtos provenientes de HDLs NiAl. Los tamaños de cristal para la serie de óxidos mixtos NiFe reportados para la fase NiO aumentan conforme aumentan la relación molar Ni/Fe=10, mientras que un comportamiento similar es observado para los tamaños de cristal en la espinela $Fe_{1.17}Ni_{1.43}O_4$ a relaciones molares más bajas de Ni/Fe=1. Mientras que para las Fe_2NiO_4 los tamaños de cristal reportados para el plano son similares para diferentes relaciones molares de los HDLs de partida.

Los espectros de la SD la función Kubelka-Munk para todos los óxidos mixtos analizados reportan las transiciones electrónicas de los iones en sus configuraciones octaédricas y tetraédricas asociados a las diferentes fases detectadas en los patrones de DRX.

En los óxidos mixtos provenientes de los HDLs CoAl, se evidenciaron bandas fuertes de absorción entre los intervalos 410 a 430 nm relacionadas a la presencia de $Co^{3+}(Oh)$ debido a la fase CoO_3 . Por otra parte, las tres bandas de absorción que se observaron en 530 nm, 580 nm y 600 nm corresponden a la especie $Co^{2+}(Td)$ por la presencia de espinela $CoAl_2O_4$. Los resultados sugieren que los soportes con mayor fuerza ácida la exhiben el siguiente orden: OM1-CoAl-1CP > OM1-CoAl-2CP > OM4-CoAl-3M > OM3-CoAl-1M.

En las muestra los espectros UV-vis de los óxidos mixtos obtenidos de los HDLs NiAl, las bandas que se evidenciaron entre 420-460 nm y 620-670 nm corresponde a de los iones $Ni^{2+}(Oh)$ asignadas a la fase espinela. La banda alrededor de 510 nm fue atribuida a la transferencia de carga (CTB) de la especie NiO. En general, la presencia mayoritaria del porcentaje de especies $Ni^{2+}(Td)$ en los óxidos han permitido establecer el siguiente orden de acidez: OM8-NiAl-7M ≈ OM7-NiAl-6M > OM6-NiAl-8CP > OM5-NiAl-1CP. La diferencia entre las relaciones molares Ni/Al utilizadas durante las síntesis de los HDLs de partida, al parecer pudieran estar influyendo en los resultados obtenidos así como el método de síntesis.

En los espectros de la SD de la función Kubelka-Munk para los óxidos mixtos provenientes de los HDLs NiFe, pudieron confirmar que se trata de un sistema complejo por la multiplicidad de bandas que se producen en dichos sólidos y el solapamiento de algunas de ellas. Sin embargo, se pudieron detectar las bandas correspondientes a los óxidos de hierro en 404, 649 y 444 nm, así como las bandas entre 420 y 460 nm adscritas $Ni^{2+}(Oh)$ y las de 610 y 660 nm atribuidas $Ni^{2+}(Td)$ relacionada con la presencia de la fase espinela Fe_2NiO_4 . Las absorciones en 450 nm Fe extra-red en coordinación octaédrica de especies de Fe oligonucleares $(FeO)_n$ o “nano-clusters” de O-Fe fueron también evidentes. Se observó la banda entre 500 y 510 nm que puede ser atribuida a la transferencia de carga (CTB) de la especie NiO. Para la fase Trevorita ($Ni_{1.43}Fe_{1.7}O_4$) las bandas que se observaron entre 420 y 520 nm pueden atribuirse ión $Ni^{2+}(Oh)$. Vale la pena destacar que debido a la absorción de las diferentes especies de Fe^{2+} y Fe^{3+} en configuraciones octaédricas y tetraédricas que se suelen solapar con las configuraciones Ni^{2+} en iguales sistemas de configuración, se hace complejo identificar a través de esta herramienta el porcentaje presente de estas especies en cada una de las fases identificadas.

4.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRECURSORES CATALÍTICOS: CoMo, NiMo, NbMo y EDTA-CoMo, MEDIANTE LAS TÉCNICAS FT-IR, DRX Y DR-UV

A continuación se presenta la caracterización de los diferentes precursores catalíticos CoMo, NiMo, NbMo y EDTA-CoMo soportados sobre los óxidos mixtos provenientes de los HDLs seleccionados. La fase activa para todos estos precursores fue el metal Mo que al combinarse con los promotores: Co, Ni y Nb promueve fases sulfuradas tales como: Co-Mo, Ni-Mo y Nb-Mo que son activas al hidro-procesamiento. Estas series de precursores serán utilizados en las reacciones de hidrotratamiento que se detallarán en el capítulo siguiente.

4.3.1. Caracterización de los precursores catalíticos CoMo soportados en los óxidos mixtos CoAl, NiAl y NiFe

4.3.1.1. Sistema CoAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas

Espectroscopia de absorción infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

A continuación, en la Figura 4.39, se muestran los resultados obtenidos de los FT-IR. En todos los espectros se observaron bandas asociadas al agua inter-laminar alrededor de 3400 cm^{-1} , evidenciadas previamente en los soportes.

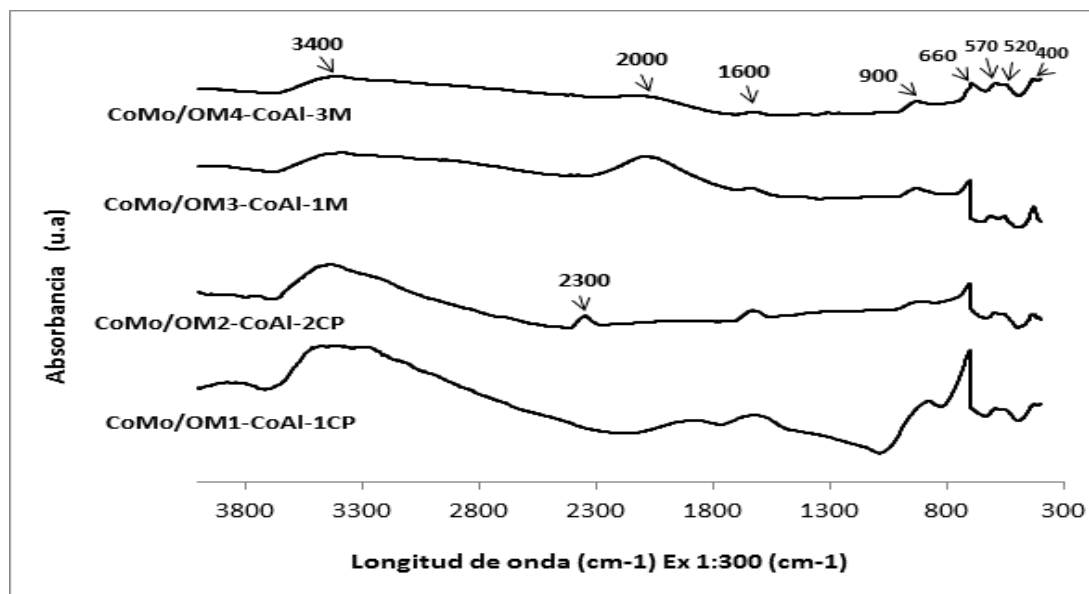


Figura 4.39. Espectros infrarrojos de los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos CoAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas.

Estas bandas observadas en la Figura 4.39, son menos pronunciadas en aquellos precursores catalíticos sintetizados por radiación en horno microondas (CoMo/OM3-CoAl-1M y CoMo/OM4-CoAl-3M). De manera similar, se observaron bandas menos intensas correspondientes a deformaciones en el plano de la capa intermedia de aniones carbonato alrededor de 570 cm^{-1} (Djellal. Saïah *et al.*, (2009); Benito *et al.*, (2007) y Herrero *et al.*, (2007)). En longitudes de onda por debajo de 700 cm^{-1} , estuvieron presentes bandas asignadas a vibraciones de estiramiento y flexión de los enlaces tipo $M^{2+}\text{-O-M}^{3+}$ y M^{2+} -

O o M^{3+} -O características de octaedros (Kayano y Ogawa., 2006). La banda observada alrededor de 660 cm^{-1} , para todas las muestras, según Stoyanova *et al.*, (2009), es típica de la vibración de las entidades Mo_2O_2 formadas por bordes compartidos de poliedros MoO_6 que construyen la estructura ortorrómbica del α - MoO_3 .

La banda alrededor de 900 cm^{-1} ha sido asignada a enlace $\text{Mo}=\text{O}$ y se hace más visible en aquellos precursores catalíticos $\text{CoMo}/\text{OM1-CoAl-1CP}$, $\text{CoMo}/\text{OM2-CoAl-2CP}$ y $\text{CoMo}/\text{OM4-CoAl-3M}$ donde la relación Co/Al es 3. Marques *et al.*, (2008), han reportado bandas alrededor de 670, 880 y 990 cm^{-1} atribuidas al estiramiento de los enlaces $\text{Mo}-\text{O}$ de la fase MoO_3 , que se correlacionan adecuadamente con las bandas que se observaron entre 900 y 660 cm^{-1} en todas las muestras analizadas en esta investigación.

La banda alrededor de 2300 cm^{-1} , observada en algunos de los precursores catalíticos, es atribuida a la absorción CO_2 del aire (Zhou *et al.*, 2011) como ya ha sido mencionado en la sección 4.2.2. También se observa en todas las muestras una banda alrededor de los 1600 cm^{-1} que puede asignarse a las vibraciones de estiramiento y doblamiento de los enlaces de los grupos OH o agua ocluida dentro del sólido. Esta banda se hace más pronunciada en las muestras $\text{CoMo}/\text{OM1-CoMo-1CP}$, $\text{CoMo}/\text{OM2-CoMo-2CP}$ y $\text{CoMo}/\text{OM3-CoMo-1M}$. La aparición de esta última banda les confiere un carácter básico a los sólidos analizados (Seftel *et al.*, 2010).

Borello *et al.*, (1967), atribuyen que la banda alrededor de 3750 cm^{-1} observada ligeramente más intensa en el precursor $\text{CoMo}/\text{OM1-CoMo-1CP}$, estaría asociada a las vibraciones de estiramiento de los enlaces del agua y grupos OH. Por otra parte, la presencia de grupos OH, la cual se vuelve menos intensa y más ancha hacia frecuencias más bajas en los demás precursores analizados; podría estar asociado a un posible incremento de la acidez (Wachs, 1995).

Aunque por esta técnica, no pudieron ser identificados con precisión los enlaces correspondientes a los óxidos de cobalto, se puede indicar que los mismos, se encuentran solapados en la región de baja frecuencia alrededor de 570 cm^{-1} . Esta banda se asigna a los estiramientos simétricos de los enlaces $\text{Co}-\text{O}$ provenientes de los $\text{Co}(\text{OH})_2$ que se forman en medio básico, similar a lo reportado por Loaiza-Gil y La Cruz., (2006) y Trujillano *et al.*, (2000).

Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 4.40 se muestran los resultados obtenidos de difracción de rayos X (DRX) para la serie de precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos de CoAl provenientes de los HDLs sintetizados por co-precipitación y radiación en horno microondas. En líneas generales, para ambas series, al impregnar los sólidos con los metales Co y Mo , se observaron las fases Al_2CoO_4 y Co_3O_4 reportadas previamente para los soportes. En las muestras se evidenciaron picos de difracción adicionales, correspondientes a la especie molibdato de cobalto CoMoO_4 (PDF 73-1331) con intensidades en los planos (110), (201), (112), (222), (402), (023), y (424) para los ángulos alrededor de $2\theta=14,14$; $18,86$; $25,05$; $32,26$; $38,29$; $43,35$ y $55,67^\circ$ respectivamente. Vale la pena destacar que la fase CoMoO_4 está presente en los precursores catalíticos: $\text{CoMo}/\text{OM1-CoAl-1CP}$, $\text{CoMo}/\text{OM2-CoAl-2CP}$ y $\text{CoMo}/\text{OM4-CoAl-3M}$ con picos más intensos alrededor de: $18,86$; $25,05$; $32,26$; $38,29$ y $43,35^\circ$ en 2θ . Los resultados se correlacionan con el aumento de la relación molar $\text{Co}/\text{Al}=3$ de los HDLs de partida.

La aparición de CoMoO_4 ha sido asociada a conglomerados de gran tamaño poco dispersos en la superficie del soporte (Benito *et al.*, 2007). Se comprobaron intensidades relacionadas con la fase MoO_3 (ficha PDF 75-0912) en los planos (020), (110), (021) y (131) para los ángulos (2θ): $12,69$; $23,55$; $27,50$ y $38,81^\circ$ respectivamente. Estos resultados se comparan adecuadamente con lo reportado por Zapata *et al.*, (2001).

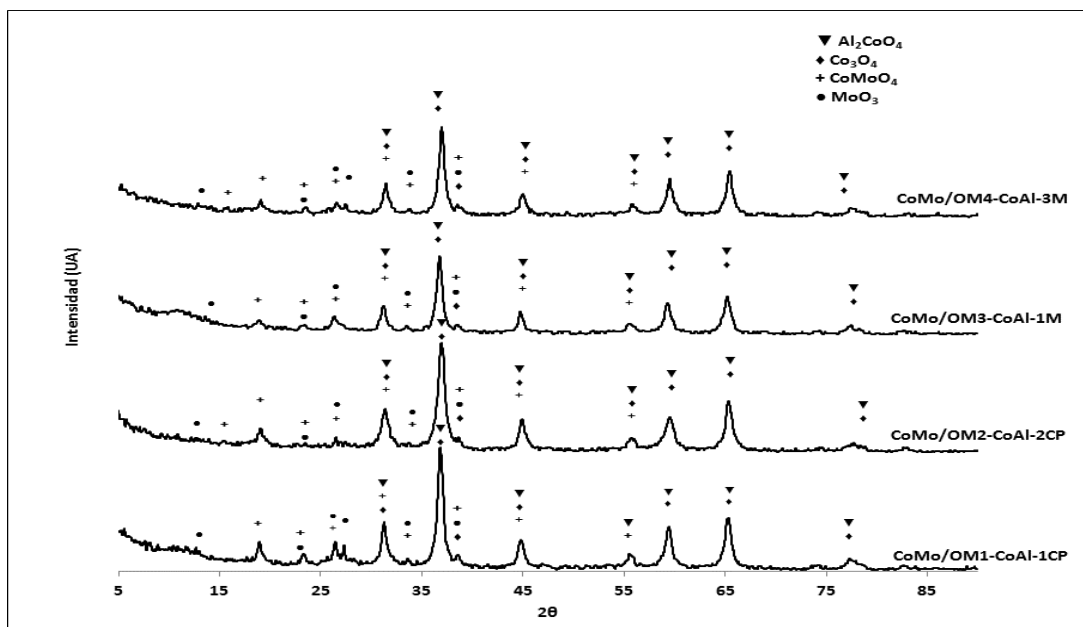


Figura 4.40. Difractogramas de rayos X de los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos CoAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas.

Para esta fase se detectó que las intensidades a 23,55 y 27,50° de (2θ) se vuelven ligeramente intensas en los precursores catalíticos CoMo/OM1-CoAl-1CP, CoMo/OM2-CoAl-2CP y CoMo/OM4-CoAl-3M a medida que aumenta la relación Co/Al=3. En general, los métodos de síntesis empleados en los HDLs de partida de los soportes utilizados por estos precursores catalíticos, no influyen en la conformación de fases, son idénticas para los todos los sólidos analizados. En consecuencia, se tienen sistemas homogéneos y su comportamiento no estaría influenciado por la presencia de fases distintas, siendo conveniente para su análisis catalítico.

Por otra parte, al analizar el reporte de los porcentajes de las fases formadas realizado por el paquete de computación Match (Tabla 4.20), se observó para todos los precursores analizados el siguiente orden de concentración de las fases: CoAl_2O_4 , $> \text{Co}_3\text{O}_4$, $\text{CoMoO}_4 > \text{MoO}_3$. Sin embargo, las diferencias encontradas entre los porcentajes de las fases formadas para cada uno de los precursores catalíticos, puede estar influenciada por las interacciones metal-soporte en función de la relación Co/Al y pH utilizado en los HDLs de partida.

Para los precursores CoMo/OM1-CoAl-1CP y CoMo/OM2-CoAl-2CP con relaciones Co/Al de 3 y 2 respectivamente e igual pH=9, los resultados sugieren porcentajes ligeramente mayores en las fases CoAl_2O_4 , CoMoO_4 y MoO_3 respectivamente. La relación Co/Al=2 en el precursor CoMo/OM2-CoAl-2CP, disminuye el porcentaje de la fase Co_3O_4 con un valor de 24,7 % frente a 31,4 % en el precursor CoMo/OM1-CoAl-1CP, tal vez debido a un re-arreglo del cobalto hacia la formación de las fases CoAl_2O_4 y CoMoO_4 . Mientras que para los precursores CoMo/OM3-CoAl-1M y CoMo/OM4-CoAl-3M, cuyos soportes fueron sintetizados con una relación Co/Al=3, y pH 9 y 11 respectivamente, se verificó que a pH=11, se favorece el porcentaje de las fases CoAl_2O_4 y MoO_3 con valores de 54,6 y 10,7 % frente a 49,2 y 6,4 % en el precursor CoMo/OM3-CoAl-1M sintetizado a pH= 9.

Tabla 4.20. Porcentaje de las fases identificadas mediante la técnica DRX para los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos CoAl

Precursor catalítico	Fases Presentes	Porcentaje, %
CoMo/OM1-CoAl-1CP	Co ₃ O ₄	31,4
	CoAl ₂ O ₄	44,9
	CoMoO ₄	14,6
	MoO ₃	9,0
CoMo/OM2-CoAl-2CP	Co ₃ O ₄	24,7
	CoAl ₂ O ₄	50,3
	CoMoO ₄	15,6
	MoO ₃	9,4
CoMo/OM3-CoAl-1M	Co ₃ O ₄	26,2
	CoAl ₂ O ₄	49,2
	CoMoO ₄	18,2
	MoO ₃	6,4
CoMo/OM4-CoAl-3M	Co ₃ O ₄	18,9
	CoAl ₂ O ₄	54,6
	CoMoO ₄	15,9
	MoO ₃	10,7

Los porcentajes de las fases CoMoO₄ y Co₃O₄, para el precursor CoMo/OM3-CoAl-1M, mostraron mayores valores de estas fases con un 26,2 y 18,2% respectivamente comparado con su homólogo CoMo/OM4-CoAl-3M quien exhibió valores ligeramente menores en 18,9 y 15,9 % para estas fases.

Pareciera que el método de síntesis de los HDLs de partida para obtener los soportes podría tener alguna influencia en la distribución de las fases. Sin embargo, estos cambios estarán también asociados a la relación molar Co/Al y pH empleados durante la síntesis. El método de síntesis, co-precipitación o radiación en horno microondas, brindará algún tipo de cambios en los porcentajes de esta a fases en la medida en que se combinen estas dos variables: relación Co/Al y pH.

Espectroscopia de reflectancia difusa ultravioleta-visible (DR-UV)

En la Figura 4.41 se muestran los resultados obtenidos de la técnica DR-UV. Al observar los espectros se apreciaron bandas más intensas alrededor de 450 nm para los precursores: CoMo/OM1-CoAl-1CP y CoMo/OM1-CoAl-2CP, respectivamente. Este último exhibe un triplete de bandas en 620, 650 y 670 nm no observadas en los demás precursores. Sin embargo, estas diferencias fueron analizadas a través de la SD de la función Kubelka-Munk. En todos los precursores catalíticos (Figura 4.42) prevalecen las bandas correspondientes a las fases CoO₃ y CoAl₂O₄. Las bandas se observaron con menor intensidad posiblemente por la presencia de polimolibdatos. Las absorción del ión Co²⁺ en coordinación tetraédrica (Td) correspondiente a la espinela CoAl₂O₄ en la transición ⁴A_{2g} → ⁴T_{1g}, se observó más intensa alrededor del intervalo entre 560 y 600 nm en los precursores CoMo/OM1-CoAl-1CP y CoMo/OM2-CoAl-2CP. Las bandas de absorción alrededor de 410 a 430 nm observadas con menor intensidad, están relacionadas a

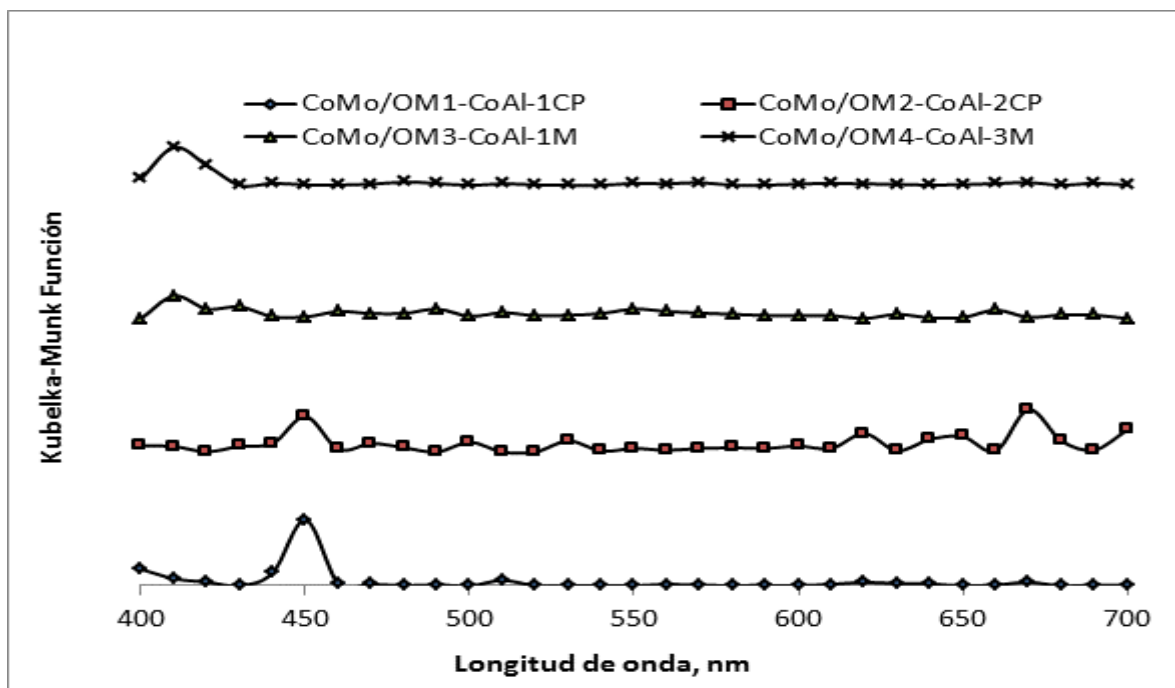


Figura 4.41. Espectros DR-UV de los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos CoAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas.

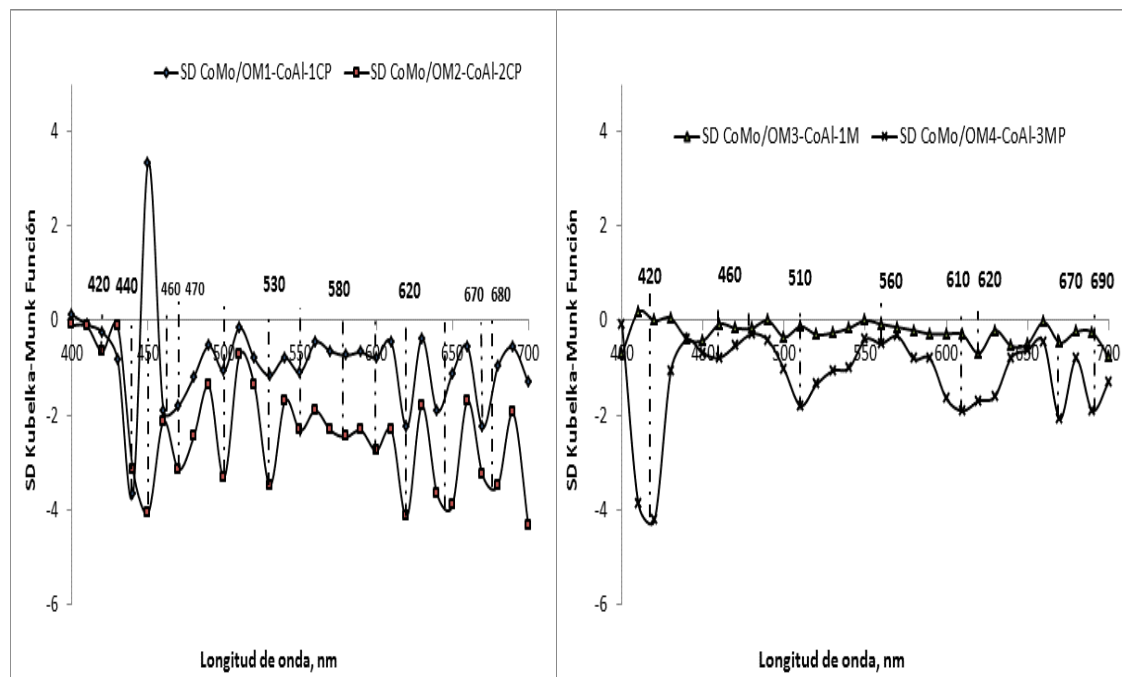


Figura 4.42. SD función Kubelka-Munk de los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos CoAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas.

la presencia de Co^{3+} en configuración octaédrica (Oh) debido a la fase CoO_3 . El ión Mo posee una configuración electrónica d^0 por tanto las bandas observables son aquellas referidas a la transferencia de carga metal-ligando $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ alrededor de 200-400 nm (Afanasiev *et al.*, 1995) que no fueron observadas por limitaciones instrumentales. Las bandas entre 260 y 280 nm, y 300 y 320 nm asignadas a molibdatos y polimolibdatos tetraédricos MoO_4^{2-} con fuertes enlaces M-O (Basiev *et al.*, 2000), y las especies octaédricas de heptamolibdatos Mo^{6+} (Furnier *et al.*, 1989) tampoco fueron apreciadas por limitaciones en el instrumento de medición.

Sin embargo, para el cúmulo CoMoO_4 típico del ión $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ se han observado bandas alrededor de 440, 480 y 530 nm (De Moura *et al.*, 2012) comparables con las bandas visualizadas alrededor de 460, 470 y 530 nm, siendo la más intensa en 460 nm que Marqués *et al.*, (2008) las atribuyen al efecto Jahn-Teller del anión complejo $[\text{MoO}_4]^{2-}$ tetraédrico ligeramente distorsionado debido a la transición $A_1 \rightarrow T_1(2)$. Estas bandas de absorción se observaron con menor intensidad en los precursores $\text{CoMo}/\text{OM2-CoAl-1M}$ y $\text{CoMo}/\text{OM1-CoAl-3M}$. Brito y Barbosa., (1997) asignan las bandas correspondientes al CoMoO_4 alrededor de 480 y 610 nm respectivamente.

Las bandas de absorción para este cúmulo se evidenciaron más intensas para aquellos precursores que utilizan como soporte el obtenido por la calcinación de los HDLs por co-precipitación. Los análisis de DR-UV, sugieren que hay un incremento en las especies octaédricas, en los precursores que utilizan como soporte los provenientes de las síntesis de los HDLs por co-precipitación, las cuales son más fáciles de sulfurar. La presencia de mayor cantidad de Ni o Co octaédrico representa una fuente de especies activas que durante el proceso de sulfuración migran hacia las láminas de MoS_2 , generando catalizadores mejores promovidos y por añadidura más activos. La Tabla 4.21 presenta un resumen con las fases identificadas con esta técnica de caracterización.

Tabla 4.21 Especies identificadas mediante la técnica DR-UV los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos CoAl

Muestra	Especies	Configuración
CoMo/OM1-CoAl-1CP	Co_3O_4 , CoAl_2O_4 , CoMoO_4	$\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$, $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$, $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$
CoMo/OM2-CoAl-2CP	Co_3O_4 , CoAl_2O_4 , CoMoO_4	$\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$, $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$, $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$
CoMo/OM3- CoAl-1M	Co_3O_4 , CoAl_2O_4 , CoMoO_4	$\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$, $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$, $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$
CoMo/OM4-CoAl-3M	Co_3O_4 , CoAl_2O_4 , CoMoO_4	$\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$, $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$, $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$

4.3.1.2. Sistema NiAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas

Espectroscopia de absorción infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

La Figura 4.43 muestra el comportamiento de los FT-IR para los precursores catalíticos CoMo/óxidos mixtos de NiAl obtenidos para los dos tipos de síntesis. Todos los espectros muestran una banda ancha alrededor 3400 cm^{-1} , la cual pudiera representar el H_2O inter-laminar que tiende a rodear los aniones ($\text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$) involucrados en el sólido (Kloprogge *et al.*, 2004). Las bandas que se evidenciaron por debajo de los 1000 cm^{-1} corresponden a enlaces de las especies O-M, O-M-O y M-O-M, las cuales se encuentran en conjunto con bandas débiles probablemente producto del agua fisisorbida en el sistema (Monzón *et al.*, 1999).

También puede ser observado en la Figura 4.43, que las bandas pertenecientes al grupo OH siguen presentes en esta estructura después de la calcinación, esto se debe, a que existe, de forma estable, una alta hidroxilación en la superficie del sólido. La banda alrededor de los 1580 cm^{-1} puede asignarse a las vibraciones de estiramiento y doblamiento de los enlaces del Al-OH y agua ocluida dentro del sólido. En la zona de baja frecuencia entre los 1000 y 650 cm^{-1} , se obtuvieron bandas anchas asimétricas, que pueden corresponder a mezcla de óxidos mixtos NiAl, que coinciden con los resultados reportados por Álvarez *et al.*, (2010) y Seftel *et al.*, (2010). Estas bandas son un poco más pronunciadas en los precursores cuyos soportes sintetizados mediante microondas debido posiblemente a una mejor dispersión de los óxidos mixtos asociados o mayores tamaños de cristal. En esta misma zona, debe existir un solapamiento de las especies de óxidos de cobalto y molibdeno característicos de los componentes del precursor catalítico, este hecho puede justificar las bandas poco definidas en esta área.

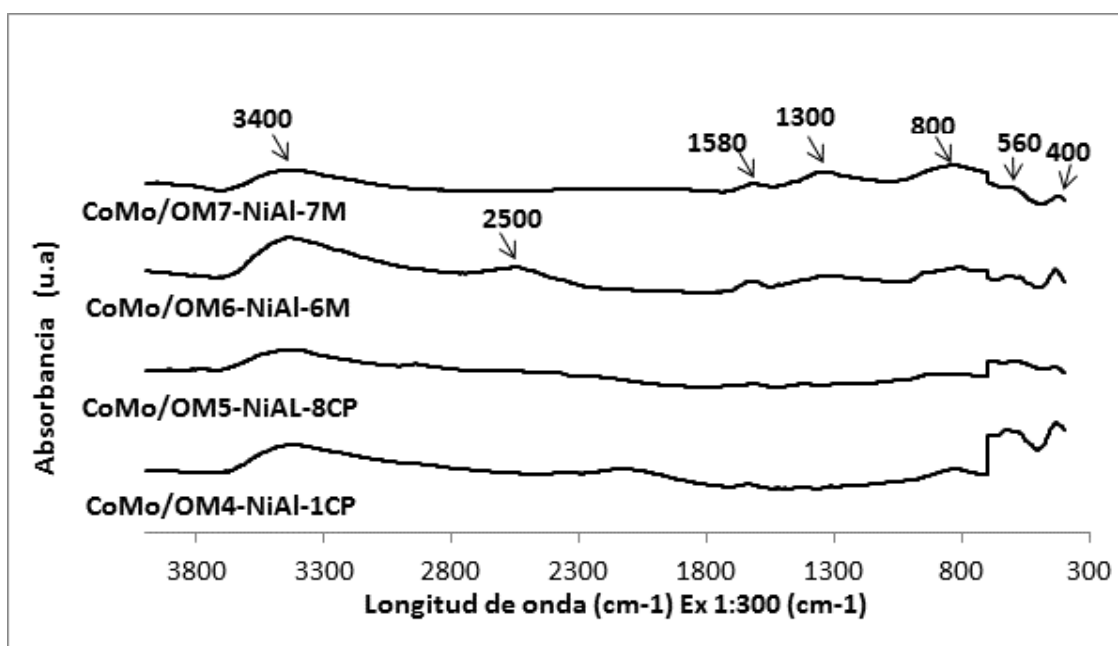


Figura 4.43. Espectros infrarrojos de los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos NiAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas.

No obstante, para los precursores sobre los soportes obtenidos por radiación en horno microondas se logró observar bandas más intensas. Esto puede ser relacionado a un mayor conglomerado de los cristales sobre el soporte catalítico que aumentan la intensidad de las señales en la red cristalina, que no se observa con la misma intensidad para los precursores soportados obtenidos por co-precipitación. Para cada serie de precursores catalíticos estudiados CoMo soportados sobre los óxidos mixtos NiAl, se observó una banda alrededor de 2500 cm^{-1} , la cual puede ser atribuida al CO_2 absorbido del aire sobre la superficie de estos sólidos (Zhou *et al.*, 2011). Esta banda está más atenuada para los precursores obtenidos por radiación en horno microondas. Resultados similares han sido reportados por Loaiza-Gil y La Cruz, (2006) y Trujillano *et al.*, (2000). Los enlaces de óxidos de molibdeno, no pudieron ser identificados por esta técnica instrumental.

Difracción de rayos X (DRX)

La Figura 4.44 muestra los resultados obtenidos de difracción de rayos X (DRX). Se evidenció la fase espinela Al_2CoO_4 (ficha PDF 80-2252) por la presencia de los picos en los ángulos de difracción $2\theta = 36,74; 44,68; 65,09$ y $77,08^\circ$ para los planos (311), (400), (440) y (533) respectivamente. También se observó la espinela Al_2NiO_4 (PDF 78-1601) con sus intensidades en los ángulos $2\theta = 37,00; 45,00; 65,54; 77,72$ y $83,04^\circ$ correspondiente de los planos (311), (400), (440), (533) y (444). Las intensidades correspondientes a la fase MoO_3 (ficha PDF 75-0912), no se observaron en los patrones de difracción analizados para ninguno de los precursores analizados.

Por otra parte, se visualizaron los picos de difracción correspondientes a la fase CoMoO_4 (ficha PDF 73-1331) para los planos (110), (201), (112), (202), (023), (254) y (424) con intensidades en los ángulos $2\theta = 14,44; 18,87; 25,05; 38,29; 43,35; 46,82$ y $55,68^\circ$ respectivamente. Finalmente la fase NiO (ficha PDF 78-0643) presentó sus intensidades en los ángulos $2\theta = 37,26; 43,30; 75,44^\circ$ para los planos (111); (200) y (311) respectivamente. En general, esta serie de fases mixtas que fueron encontradas luego de la etapa de calcinación, originó una mezcla heterogénea entre los elementos que conforman al soporte catalítico y los metales empleados en la impregnación.

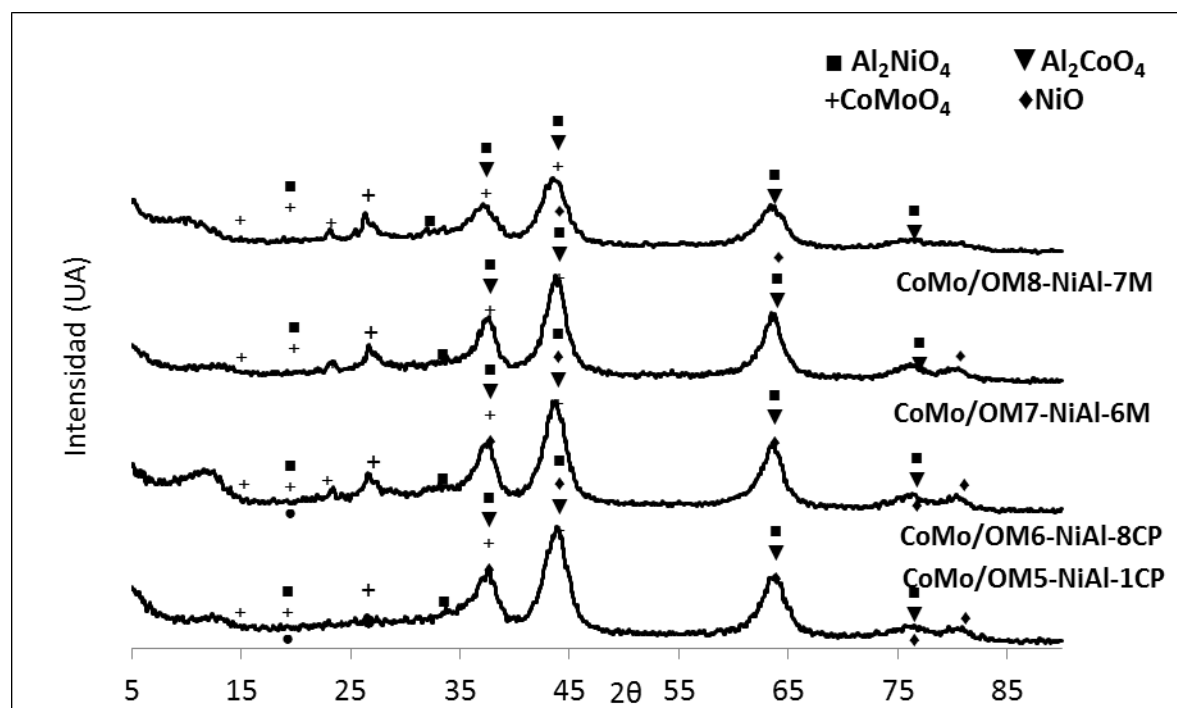


Figura 4.44. Difractogramas de rayos X de los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos provenientes NiAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas.

En la Tabla 4.22 se muestra un resumen de los porcentajes encontrados de estas fases antes descritas, para cada uno de los precursores analizados. Se observó para los precursores CoMo/OM5-NiAl-1CP y CoMo/OM6-NiAl-8CP, que los porcentajes de las fases formadas no presentaron diferencias importantes asociadas a la relación molar Ni/Al y pH utilizado durante la síntesis de los HDLs de partida para obtener los soportes de estos dos precursores analizados. En cambio para los precursores

CoMo/OM7-NiAl-6M y CoMo/OM8-NiAl-7M, el comportamiento es distinto. Los resultados sugieren que la relación Ni/Al y el pH durante la síntesis de los HDLs que dan origen a los soportes, pudieran estar afectando en la conformación de las fases en estos precursores. Se observó que la relación molar Ni/Al=2 y el pH= 11 inhibe la conformación de la fase NiO en el precursor CoMo/OM8-NiAl-7M.

La presencia de la fase NiO en el precursor CoMo/OM7-NiAl-6M, puede estar asociada a la diferencia en las relaciones molares en la síntesis de la hidrotalcita de partida, que se relaciona con lo reportado por Tu *et al.*, (1997) y Abelló *et al.*, (2013). En general, independientemente del método utilizado durante las síntesis, los moles de níquel son mayores a los moles de aluminio, por tanto la presencia de la fase NiO pudiera atribuirse a esta diferencia estequiométrica.

Sin embargo, Clause *et al.*, (1992) refieren que la fase NiO se forma posiblemente por la conjunción de tres fases: la primera como consecuencia de contener impurezas de Al^{3+} , la segunda fase, por la espinela localizada sobre la superficie de NiO y por último la fase Al_2O_3 dopada con níquel dentro de la estructura NiO y/o en la espinela. Es posible que en el precursor CoMo/OM8-NiAl-7M algunas de estas tres condiciones no estén presentes y se limite considerablemente la formación de la fase NiO.

Tabla 4.22. Porcentaje de las fases identificadas mediante la técnica DRX para los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos NiAl

Precusores catalíticos	Fases presentes	Porcentaje, %
CoMo/OM5-NiAl-1CP	NiO	21,9
	Al_2NiO_4	30,7
	Al_2CoO_4	26,8
	$CoMoO_4$	20,5
CoMo/OM6-NiAl-8CP	NiO	20,9
	Al_2NiO_4	31,8
	Al_2CoO_4	28,2
	$CoMoO_4$	19,2
CoMo/OM7-NiAl-6M	NiO	22,3
	Al_2NiO_4	22,1
	Al_2CoO_4	27,5
	$CoMoO_4$	28,2
CoMo/OM8-NiAl-7M	NiO	0,0
	Al_2NiO_4	38,3
	Al_2CoO_4	33,5
	$CoMoO_4$	28,3

Espectroscopia de reflectancia difusa ultravioleta-visible (DR-UV)

En la Figura 4.45 se muestran los resultados obtenidos de la técnica DR-UV para los precursores catalíticos CoMo soportados sobre los óxidos mixtos provenientes de los HDLs NiAl por los métodos de síntesis co-precipitación y radiación en horno microondas. Al observar los espectros no se apreciaron cambios importantes; sin embargo, las diferencias existentes fueron analizadas a través de la SD de la función Kubelka-Munk.

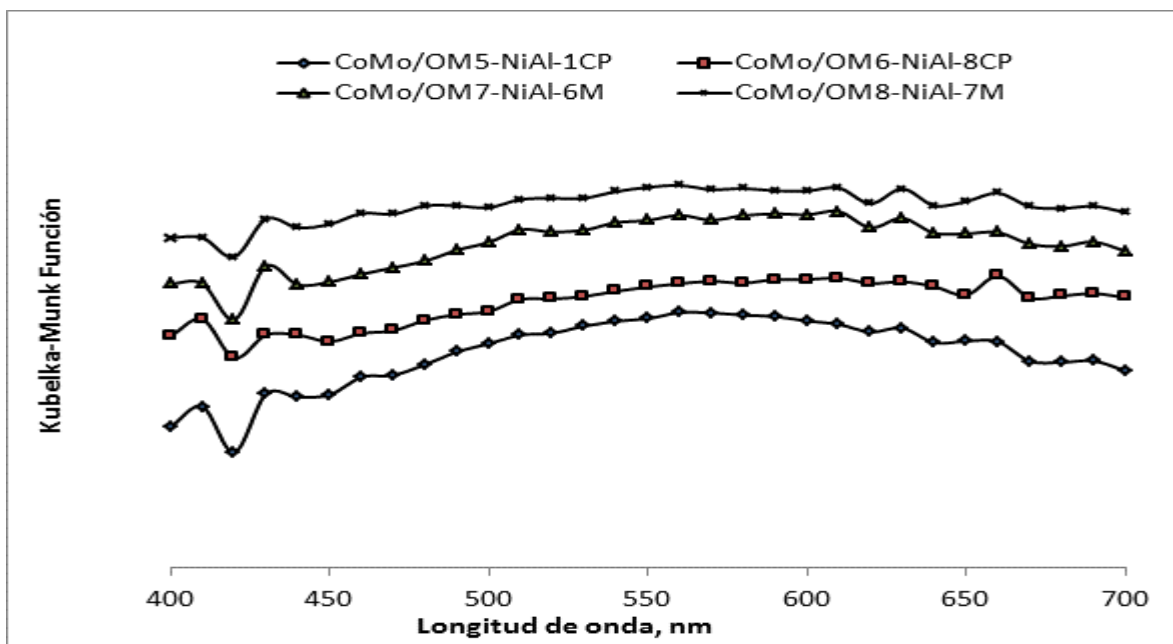


Figura 4.45. Espectros DR-UV de los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos NiAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas.

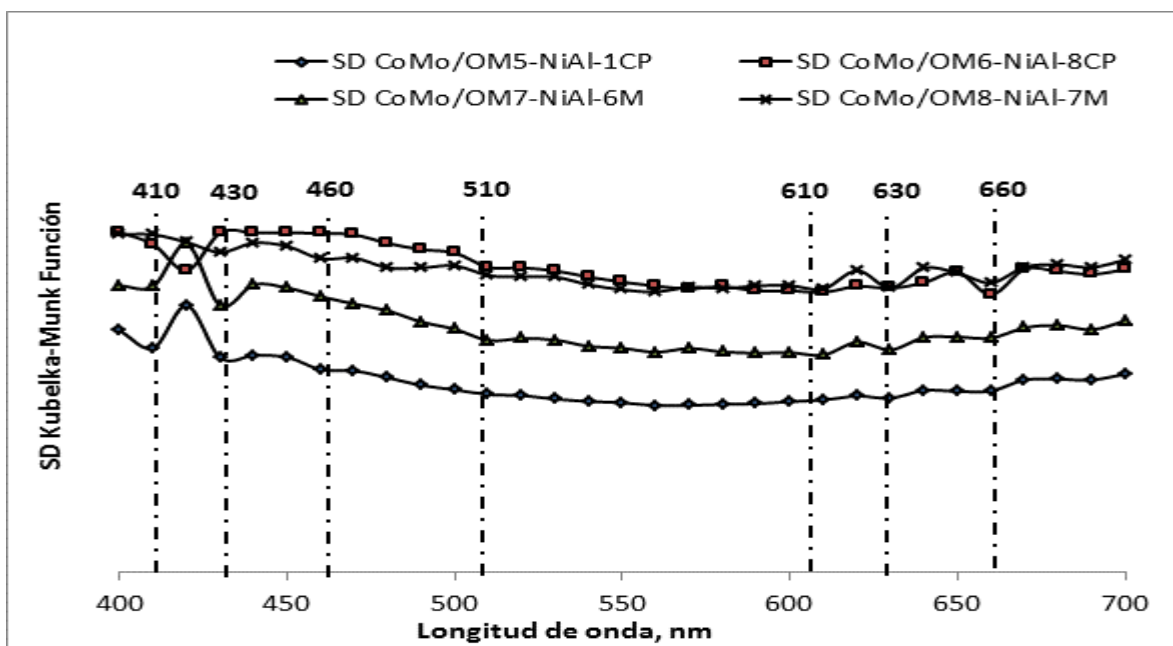


Figura 4.46. SD función Kubelka-Munk de los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos NiAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas.

En la Figura 4.46 se observó que la banda más intensa entre 600 y 630 nm en los precursores catalíticos CoMo/OM6-NiAl-8CP y CoMo/OM8-NiAl-7RM, se corresponden con el ión Co^{2+} en coordinación tetraédrica (Td) de la espinela CoAl_2O_4 . La espinela Al_2NiO_4 exhibió señales para todos los precursores entre 420 y 460 nm correspondiente al ion Ni^{2+} en configuración octaédrica (Oh); así como bandas en el intervalo entre 630 y 670 nm pertenecientes al Ni^{2+} (Td) (Marques *et al.*, 2008). La fase NiO presentó dos bandas, una a 510 nm correspondiente a especies Ni^{2+} (Oh), asignada a la transferencia de carga, ligeramente observada en todos los precursores.

La segunda banda, con una mayor intensidad a 410 nm para los precursores CoMo/OM5-NiAl-1CP, CoMo/OM6-NiAl-8CP y CoMo/OM7-NiAl-6RM. No se evidencia esta banda para el precursor CoMo/OM8-NiAl-7M, comportamiento que se correlaciona con los resultados de los patrones de difracción para este precursor. Las bandas débiles evidenciadas alrededor 460, 510 y 610 nm en los precursores CoMo/OM6-NiAl-8CP y CoMo/OM7-NiAl-7RM, pudieran representar a cúmulos CoMoO_4 con el ión Co^{2+} (Oh) (Zannoni *et al.*, 1999). Las bandas observadas en todos los precursores analizados entre 410 y 430 nm, y 660 nm, pudieran ser asignadas a especies de NiMoO_4 con iones Ni^{2+} (Oh) y Ni^{2+} (Td) respectivamente (Marques *et al.*, 2008 y Zannoni *et al.*, 1999).

En los precursores CoMo/OM5-NiAl-1CP y CoMo/OM7-NiAl-6M, se observó la predominancia de bandas intensas entre 410 y 430 nm atribuidas al ión Ni^{2+} (Oh). La configuración para los iones Ni^{2+} (Td), fue más intensa en los precursores CoMo/OM6-NiAl-8CP y CoMo/OM7-NiAl-7M. Estos resultados sugieren que el pH durante la síntesis de los HDLs controla las simetrías de los iones Ni^{2+} encontradas en cada una de las fases. A pH= 9 se favorece la configuración Ni^{2+} (Oh)sobre Ni^{2+} (Td). Aunque los patrones de difracción no evidencian intensidades correspondientes a la fase NiMoO_4 , su presencia no puede ser del todo descartada. Por otra parte, las absorciones del Mo debidas a las coordinaciones (Oh) entre los intervalos 300 y 320 nm y (Td), y 260 y 280 nm respectivamente, no fueron mostradas por limitaciones en el rango de medición. La Tabla 4.23 presenta un resumen con las fases y configuraciones identificadas con esta técnica de caracterización.

Tabla 4.23 Especies identificadas mediante la técnica DR-UV los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos NiAl

Muestra	Especies	Configuración
CoMo/OM5-NiAl-1CP	CoAl_2O_4 , CoMoO_4 , NiO NiAl_2O_4 , NiMoO_4	Co^{2+} (Td), Co^{2+} (Oh), Ni^{2+} (Oh) Ni^{2+} (Oh)- Ni^{2+} (Td), Ni^{2+} (Oh)- Ni^{2+} (Td)
CoMo/OM6-NiAl-8CP	CoAl_2O_4 , CoMoO_4 , NiO NiAl_2O_4 , NiMoO_4	Co^{2+} (Td), Co^{2+} (Oh), Ni^{2+} (Oh) Ni^{2+} (Oh)- Ni^{2+} (Td), Ni^{2+} (Oh)- Ni^{2+} (Td)
CoMo/OM7- NiAl-6M	CoAl_2O_4 , CoMoO_4 , NiO NiAl_2O_4 , NiMoO_4	Co^{2+} (Td), Co^{2+} (Oh), Ni^{2+} (Oh) Ni^{2+} (Oh)- Ni^{2+} (Td), Ni^{2+} (Oh)- Ni^{2+} (Td)
CoMo/OM8-NiAl-7M	CoAl_2O_4 , CoMoO_4 , NiAl_2O_4 , NiMoO_4	Co^{2+} (Td), Co^{2+} (Oh) Ni^{2+} (Oh)- Ni^{2+} (Td), Ni^{2+} (Oh)- Ni^{2+} (Td)

4.3.1.3. Sistema NiFe sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas

Espectroscopia de absorción infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

En la Figura 4.47 se muestran los resultados obtenidos por espectroscopia de absorción infrarrojo (FT-IR), para la serie de los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos provenientes de los HDLs NiFe sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas. En líneas generales, los espectros obtenidos para cada serie de precursores, son similares a los arrojados por la serie anteriores de precursores. La banda evidenciada alrededor de 1600 cm^{-1} puede ser asociada a moléculas de agua ocluida en las láminas de los sólidos. En la zona de inferior a 650 cm^{-1} , se observaron bandas que pudieran ser atribuidas a óxidos de hierro y óxidos de níquel, las mismas no se distinguen con precisión, ya que podrían estar siendo solapadas por las otras bandas de los metales que conforman la estructura del sólido dando el aspecto de ser anchas y asimétricas.

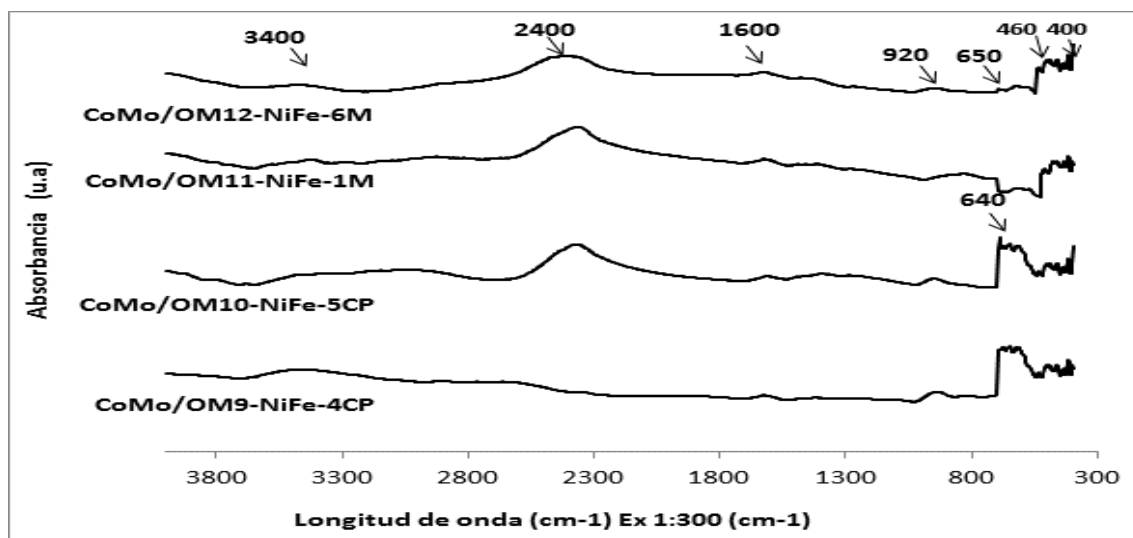


Figura 4.47. Espectros infrarrojos de los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos NiFe sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas.

En la serie de los precursores obtenidos mediante radiación en horno microondas, se siguen observando con mayor intensidad la banda alrededor de los 2400 cm^{-1} , características de iones carbonatos formados por la absorción de CO_2 del aire como ha sido explicado anteriormente. Esta técnica no permite la identificación de los enlaces entre óxidos de molibdeno y de hierro-níquel entre la superficie del sólido sintetizado.

Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 4.48 se muestran los difractogramas para la serie de los precursores catalíticos soportados sobre óxidos mixtos NiFe, a fin de identificar las fases que emergen. En las muestras analizadas de todos los precursores catalíticos, se observó la presencia de óxido de níquel NiO (PDF 78-0643), la cual pudiera dificultar la actividad catalítica en los precursores analizados. Las intensidades de los picos de difracción de esta fase se muestran más intensas en las muestras CoMo/OM9-NiFe-4CP y CoMo/OM12-NiFe-6M. Los porcentajes encontrados para esta fase pueden ser observados en la Tabla 4.24 con valores de 71,4 y 90,9 % respectivamente.

Estos resultados se correlacionan adecuadamente con las mayores intensidades en los picos de difracción mostrados en la Figura 4.48 para estos precursores. Vale la pena destacar que los precursores antes citados, utilizan como soporte aquellos óxidos sintetizados con una relación molar Ni/Fe=10. En

consecuencia, el método de síntesis de los HDLs de partida para la obtención de los soportes no parece inhibir los altos porcentajes encontrados para esta fase en los precursores analizados. Asimismo, se encontraron presentes picos de difracción de óxido de níquel-hierro NiFe_2O_4 o Trevorita (PDF 03-0875).

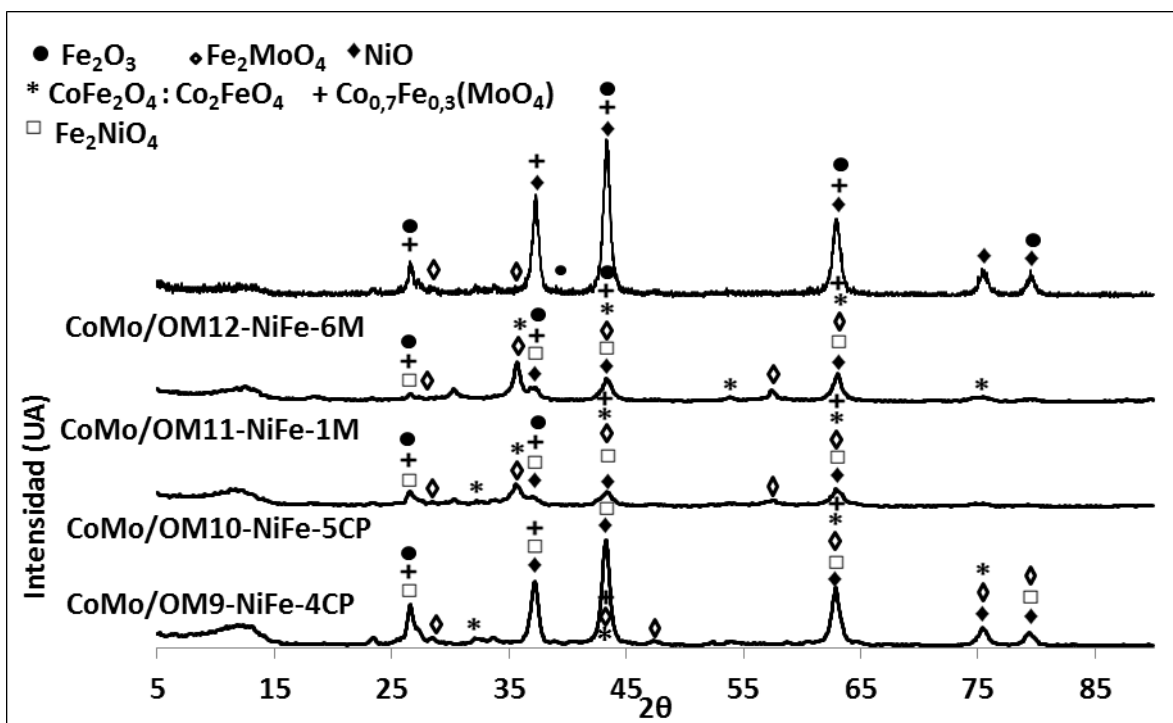


Figura 4.48. Difractogramas de rayos X de los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos NiFe sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas.

Los porcentajes de la fase NiFe_2O_4 , en los precursores CoMo/OM10-NiFe-5CP y CoMo/OM11-NiFe-1M fueron de 44,2 y 32,8 % respectivamente, mayores a los reflejados para los precursores CoMo/OM9-NiFe-4CP (14,6 %) y CoMo/OM12-NiFe-6M (0,0 %) respectivamente. Este comportamiento pudiera estar asociado a la diferencia en la relación molar utilizada por los HDLs NiFe de partida. El porcentaje reflejado en el precursor CoMo/OM12-NiFe-6M, tal vez este asociado al incremento en el porcentaje de fase NiO que presenta el precursor con respecto a los demás.

Se observó en todos precursores catalíticos, excepto en el precursor CoMo/OM12-NiFe-6M, intensidades débiles asociadas a la fase molibdato de hierro Fe_2MoO_4 (PDF 43-082 y PDF 73-0236), para los planos: (111), (220), (311), (222), (400), (311), (422), (511), (440), (531), (533) y (622) asignados a los ángulos $2\theta=10,11; 30,35; 35,12; 37,27; 42,34; 47,24; 52,05; 56,20; 62,32; 65,89; 72,34; \text{ y } 74,56^\circ$ respectivamente. Los porcentajes de la fase molibdato de hierro Fe_2MoO_4 , son ligeramente mayores en los precursores CoMo/OM10-NiFe-5CP y CoMo/OM11-NiFe-1M con valores de 5,7 y 2,4 % respectivamente, en contraste con el valor reportado para el precursor CoMo/OM9-NiFe-4CP de 1,0 %. No fue posible la distinción entre las fases $\alpha\text{-Fe}_2\text{MoO}_4$ y $\beta\text{-Fe}_2\text{MoO}_4$ respectivamente, en ninguno de los precursores catalíticos analizados, porque no se evidenciaron claramente sus picos de difracción.

Se detectaron ligeras reflexiones que pudieran estar asociadas a la presencia de óxido de hierro Fe_2O_3 en las muestras analizadas. En la Tabla 4.24 se muestran los porcentajes estimados para la fase óxido de hierro Fe_2O_3 .

Tabla 4.24. Porcentaje de las fases identificadas mediante la técnica DRX para los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos NiFe

Precursores catalíticos	Fases presentes	Porcentaje, %
CoMo/OM9-NiFe-4CP	NiO	71,4
	NiFe ₂ O ₄	14,6
	CoFe ₂ O ₄	1,5
	Co ₂ FeO ₄	0,0
	Fe ₂ MoO ₄	1,0
	Fe ₂ O ₃	5,8
	Co _{0,7} Fe _{0,3} MoO ₄	5,7
CoMo/OM10-NiFe-5CP	NiO	10,1
	NiFe ₂ O ₄	44,2
	CoFe ₂ O ₄	16,0
	Co ₂ FeO ₄	15,1
	Fe ₂ MoO ₄	5,7
	Fe ₂ O ₃	0,0
CoMo/OM11- NiFe-1M	Co _{0,7} Fe _{0,3} MoO ₄	8,9
	NiO	12,4
	NiFe ₂ O ₄	32,8
	CoFe ₂ O ₄	0,0
	Co ₂ FeO ₄	10,4
	Fe ₂ MoO ₄	2,4
	Fe ₂ O ₃	39,6
CoMo/OM12-NiFe-6M	Co _{0,7} Fe _{0,3} MoO ₄	2,4
	NiO	90,9
	NiFe ₂ O ₄	0,0
	CoFe ₂ O ₄	0,0
	Co ₂ FeO ₄	0,0
	Fe ₂ MoO ₄	0,0
	Fe ₂ O ₃	4,6
	Co _{0,7} Fe _{0,3} MoO ₄	4,5

Se observó que el precursor catalítico CoMo/OM11-NiFe-1M presenta el mayor porcentaje con un valor de 39,6 %. Porcentajes similares son reportados para las muestras de precursores CoMo/OM9-NiFe-4CP y CoMo/OM12-NiFe-6M con valores de 5,8 y 4,6 %. No se reportó la presencia de esta fase para el precursor CoMo/OM10-NiFe-5CP. No obstante, las reflexiones de difracción en esta fase exhiben el mismo patrón de difracción de la fase NiFe₂O₄ y no puede ser del todo descartada.

En cuanto a la ferrita de cobalto CoFe₂O₄ (PDF 22-1086), sus reflexiones son idénticas y corresponden a los picos indexados de los planos: (111), (220), (311), (400), (422), (511) y (440) asignados a los ángulos 2θ alrededor de: 30,02; 35,37; 42,84; 53,41; 56,84; 62,32 y 74,14°

respectivamente de la celda cubica unitaria característica de la estructura espinela mixta de ferrita de cobalto Co_2FeO_4 (PDF 22-1084) (López *et al.*, 2012). Estas ferritas no fueron observadas en el precursor CoMo/OM12-NiFe-6M. Los porcentajes para los demás precursores catalíticos analizados se muestran en la Tabla 4.24. Los precursores CoMo/OM10-NiFe-5CP y CoMo/OM11-NiFe-1M presentaron porcentajes de 15,1 y 10,4 % respectivamente para la ferrita de cobalto Co_2FeO_4 ; mientras que, no fue evidenciada esta fase en los precursores CoMo/OM9-NiFe-4CP y CoMo/OM12-NiFe-6M. La ferrita de cobalto CoFe_2O_4 sólo fue observada en los precursores CoMo/OM9-NiFe-4CP y CoMo/OM10-NiFe-5CP con porcentajes de 1,5 y 16,0 % respectivamente.

Finalmente, los picos de difracción correspondientes a fase $\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{MoO}_4$, se evidenciaron débilmente en todos los precursores analizados en los ángulos 2θ signados: 26,56; 36,74; 43,27 y 62,89° para los planos: (220), (400), (240) y (260) respectivamente. Los porcentajes para esta fase en cada uno de los precursores catalíticos se muestran en la Tabla 4.24, los resultados sugieren que los menores porcentajes se obtuvieron para los precursores CoMo/OM11-NiFe-1M y CoMo/OM12-NiFe-6M con valores alrededor de 2,4 y 4,5 %. Al parecer, para esta fase, el método de síntesis y la relación molar Ni/Fe en los HDLs de partida, pudieran estar influyendo en la conformación de esta fase $\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{MoO}_4$.

Otro aspecto que pudiera considerarse, es el reemplazo del Co en la red cristalina de la fase $\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{MoO}_4$, el cual estaría asociado a una posible distorsión de la red como consecuencia de la sustitución de los iones Co^{2+} por iones Fe^{2+} para conformar las iso-estructuras $\beta\text{-CoMoO}_4$ y $\beta\text{-FeMoO}_4$ en donde existe un bajo y alto contenido de hierro respectivamente (Benaichouba *et al.*, 1990).

Así mismo, las diferencias existentes entre los radios iónicos del Co^{2+} (0,72 Å) y Fe^{2+} (0,74 Å), estarían afectando el contenido de estos iones en la fase $\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{MoO}_4$ (Benaichouba *et al.*, 1990). En general, las mezclas de molibdatos de cobalto y hierro ($\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{MoO}_4$) pueden existir en sus formas $\alpha\text{-Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{MoO}_4$ y $\beta\text{-Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{MoO}_4$. En las muestras analizadas no se evidenciaron patrones de difracción para la distinción de estas dos fases (Millet *et al.*, 1993). La transición de las fases α y β puede ser observada en función del contenido de hierro, es decir altos contenido de este metal promueve la disminución de la fase $\alpha\text{-Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{MoO}_4$ a expensas de la fase $\beta\text{-Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{MoO}_4$ (Benaichouba *et al.*, 1995). En consecuencia, es posible que para aquellos precursores rotulados CoMo/OM9-NiFe-4CP y CoMo/OM12-NiFe-6M, donde el contenido de hierro es menor (relación Ni/Fe=10), la fase que pudiera estar predominando es $\alpha\text{-Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{MoO}_4$.

En las muestras no se evidenciaron picos de difracción, asociados a las especies molibdato de cobalto CoMoO_4 (PDF 73-1331), molibdatos de níquel $\beta\text{-NiMoO}_4$ (PDF 12-0348) y $\alpha\text{-NiMoO}_4$ (PDF 33-948). Estas no fueron detectadas tal vez debido a interferencias ocasionadas por las demás especies detectadas o la baja cristalinidad de estas fases que no permite su difracción y en consecuencia su detección. Además, no fueron observados picos de difracción que pudieran corresponder a la fase $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (PDF 83-1702), indexados en los ángulos 2θ = 22,36; 26,28; 28,07; 30,73; 37,05 y 42,73° en los planos (214), (122), (224), (222), (402) y (035). La ausencia de picos de difracción asociados a fases de óxidos metálicos para MoO_3 sugiere la alta dispersión de las especies que contienen dichos metales, los cuales muy probablemente se encuentren como fase amorfa o como cristalitas demasiado pequeños para ser detectados por análisis DRX. Siendo necesario un mayor tamaño de cristal y una concentración adecuada en su dispersión en la superficie del sólido.

Considerando los resultados para cada una de las fases reportadas en la Tabla 4.24, se evidencia que existe una diversa variación en cuanto a las fases formadas y sus porcentajes en los precursores catalíticos analizados. En tal sentido, no existe una tendencia clara entre estas variaciones cuando se pretenden relacionar con el método de síntesis y relación molar Ni/Fe de los HDLs de partida, resultando un sistema complejo por la multiplicidad de fases que emergen. En todas las muestras analizadas se evidenció una ligera reconstrucción de la fase o estructura hidrotalcita por el efecto memoria propio de

este tipo de materiales, con modificación de la reflexión alrededor del plano 003 producto del desvanecimiento parcial de los óxidos detectados (Benito *et al.*, 2008). Esta señal es atribuida al agua inter-laminar incorporada parcialmente en la estructura del sólido analizado, producto de la humedad y CO₂ del ambiente circundante.

Espectroscopia de reflectancia difusa ultravioleta-visible (DR-UV)

En la Figura 4.49 se muestran los resultados obtenidos de la técnica DR-UV para los precursores catalíticos CoMo soportados sobre los óxidos mixtos provenientes de los HDLs NiFe por los métodos de síntesis co-precipitación y radiación en horno microondas. Al observar los espectros se apreciaron bandas más intensas entre 400 y 450 nm para los precursores rotulados CoMo/OM9-NiFe-4CP y CoMo/OM12-NiFe-6M. Estas diferencias serán analizadas a través de los resultados obtenidos de la SD de la función de remisión Kubelka-Munk (Figura 4.50).

En ninguna de las muestras analizadas de los precursores catalíticos, se observó por limitaciones en el rango de medición del instrumento, la banda de absorción en el intervalo de longitudes de onda entre 200 y 300 nm asociada a la transferencia de carga entre átomos de Fe y O, característica de especies de Fe (Td) aislado en la red cristalina previamente reportado por Macario *et al.*, (2005) y Allia *et al.*, (1999), no pudiéndose descartar su presencia en el sólido analizado. Las bandas observadas entre 400 y 450 nm, podrían atribuirse a la presencia de Fe(OH) extra-red, por la formación de pequeñas especies de Fe oligonucleares (FeO)_n o “nano-clusters” de O-Fe (Macario *et al.*, 2005).

En los precursores catalíticos no se observó la banda de absorción ancha alrededor de 320 por limitaciones en el rango de medición, tampoco se evidenció la banda en 670 nm con un máximo a 560 nm reportadas por Wang *et al.*, (2002), asociada a la presencia de Fe₂O₃ asignada a la presencia del ión Fe³⁺(Oh). En consecuencia, no puede descartarse la presencia de esta fase en los precursores analizados, ya que inicialmente fue observada en los HDLs y sus óxidos mixtos. Vale la pena destacar que los DRX sus planos de difracción coinciden con la formación de la Trevorita. Sin embargo, Gallardo *et al.*, (2000) refieren que el Fe³⁺(Oh) presenta una absorción principal a 352 nm con hombros adicionales próximos a 252, 450 y 510-515 nm. La primera absorción no puede ser evidenciada en los precursores analizados por limitaciones en el rango de medición del instrumento, pero las bandas alrededor de 450 y 510 y 515 nm se observaron ligeramente en los precursores CoMo/OM9-NiFe-4CP y CoMo/OM12-NiFe-6M respectivamente. Estos autores mencionan también otras bandas más débiles que se encuentran a mayores longitudes de ondas, próximas a 641 y 869 nm las cuales no fueron observadas en ninguno de los precursores. De acuerdo con los estudios previos realizados por Manning., (1997), las bandas de absorción alrededor de 510 y 515 nm pueden relacionarse razonablemente con transferencias de carga O²⁻→Fe³⁺ y Fe³⁺→Fe³⁺ del ión Fe³⁺(Oh), respectivamente. Mientras que las bandas características alrededor de 641 y 869 nm son debidas a las transiciones d→d, ⁴A₂(⁴F)→⁴T₂(⁴G) y ⁴A₂(⁴F)→⁴T₁(⁴G), del ión Fe³⁺(Oh). Algunos autores como Busca *et al.*, 1993a y Busca *et al.*, 1993b asocian estas bandas con el Fe³⁺(Oh) situado en la superficie y por tanto la intensidad va a depender acusadamente del método de síntesis.

Las bandas alrededor de 352 y 450 nm tienen una interpretación más compleja debido a que sus posiciones, forma e intensidad varían significativamente en función de la matriz de Fe³⁺. Teniendo en cuenta estas circunstancias, podrían corresponder a las transiciones d→d, ⁴A₂(⁴F)→⁴E(⁴D) y ⁶A₁→⁴T₂(⁴D), de Fe³⁺ en coordinación (Oh) y (Td), respectivamente. La primera de ellas no puede ser observada por las razones explicadas anteriormente. No obstante, la segunda asignación también se fundamenta en la tendencia de iones Ni²⁺ o Co²⁺ a ocupar posiciones tetraédricas, que pudieran influenciar en la ocupación del Fe³⁺ (Kanazirev *et al.*, 1990).

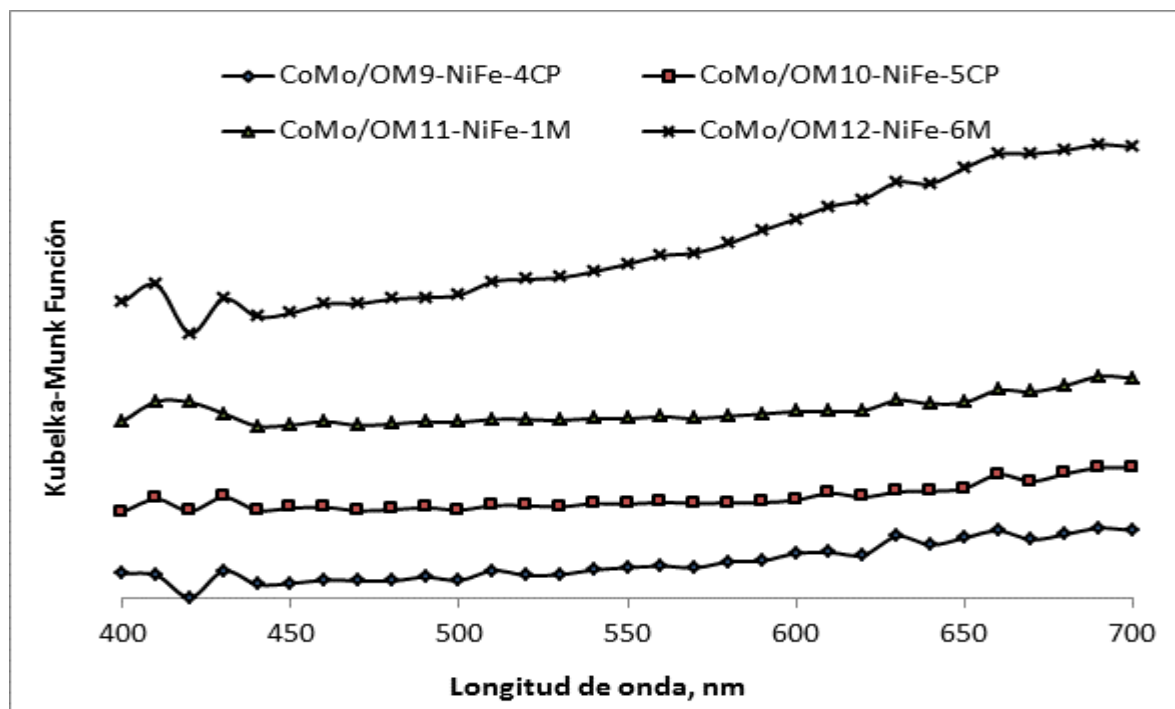


Figura 4.49. Espectros DR-UV de los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos NiFe sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas.

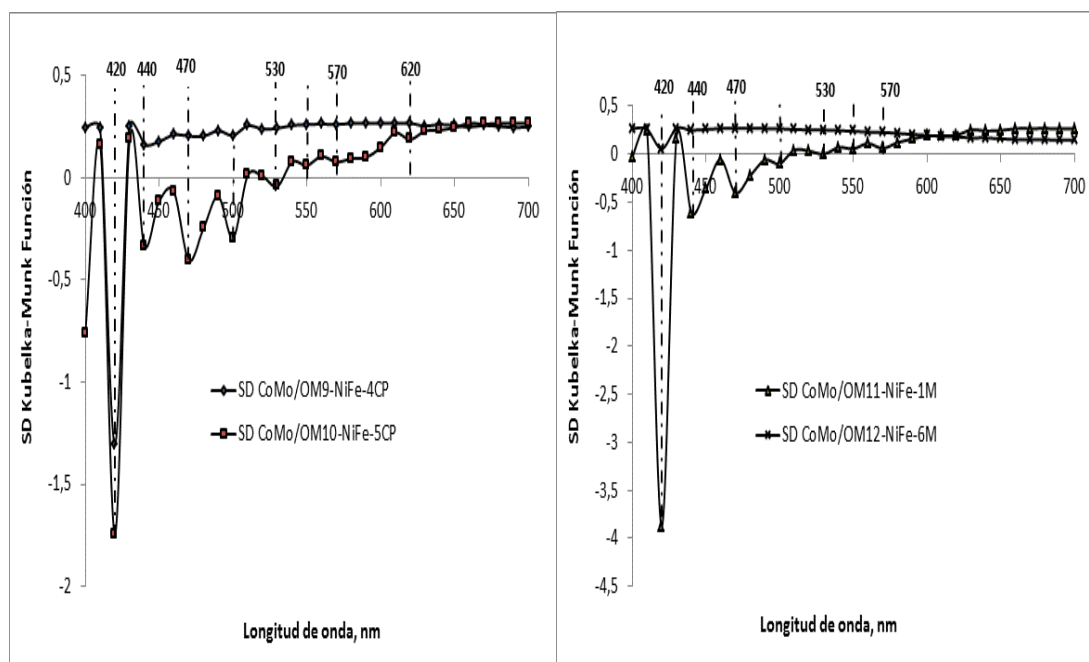


Figura 4.50. SD función Kubelka-Munk de los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos NiFe sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas.

De esta forma, los espectros se pueden interpretar mediante transiciones electrónicas que implican cationes $\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$ más o menos influenciadas por el grado de ocupación de los cationes $\text{Ni}^{2+}(\text{Td})$ o $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$. En realidad, algunos efectos de este tipo se han descrito para estructuras tipo espinela (Lenglet *et al.*, 1990).

Para Asokarajan *et al.*, (2013), las ferritas de cobalto: CoFe_2O_4 y Co_2FeO_4 presentan bandas de absorción características entre 325 y 365 nm, las cuales no fueron observadas por las limitaciones en el rango de medición del instrumento utilizado. La banda de 325 nm es asignada a una primera transición $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1(^4\text{F})$ de los iones $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$, y la segunda absorción en 365 nm está asociada a la transición $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1(^4\text{P})$ del $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$, así como a la transición de transferencia de carga metal-metal de $\text{Co}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$ (Gul *et al.*, 2010). Medeiros *et al.*, (2015), Xiong *et al.*, (2012), Rajendra *et al.*, (2011) y Charanjit *et al.*, (2014) afirman para esta fase, que no existen absorciones de importancia a longitudes de onda mayores a 400 nm y son sistemas de baja reflectancia para este rango. En consecuencia, por esta técnica se hace difícil la determinación de esta fase.

En el cúmulo Fe_2MoO_4 , el ión $\text{Fe}^{2+}(\text{Oh})$ presenta intensidades de bandas alrededor de 880, 440 y 270 nm (Nikolenko *et al.*, 2017). Las bandas correspondientes a 270 y 880 nm no fueron observadas por estar fuera del rango de medición del instrumento. La banda correspondiente a 440 nm se observó con mayor intensidad en los precursores $\text{CoMo}/\text{OM10-NiFe-5CP}$ y $\text{CoMo}/\text{OM11-NiFe-1M}$, que puede atribuirse a un cambio continuo en la composición de los complejos de molibdato de hierro (Nikolenko *et al.*, 2017). La asignación de esta banda no es de fácil detección en los precursores antes citados, por su coincidencia con las bandas correspondientes las especies Fe extra red. Debido a su alta intensidad, estas bandas de absorción, pudieran ser atribuidas a las bandas de transferencia de carga ligando-metal de los enlaces Fe-O y Mo-O (Nikolenko *et al.*, 2017).

Para la fase Trevorita, las bandas que se observaron entre 410 y 480 nm pueden atribuirse al ión $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ (Joshi *et al.*, 2014). Mientras que la banda entre 610 y 660 nm reportada por estos autores debido a la transición tetraédrica del ión Ni^{2+} , sólo fue evidenciada la banda en 610 nm para el precursor $\text{CoMo}/\text{OM10-NiFe-5CP}$. La banda asociada a fase NiO, pudiera estar desplazada hacia longitudes de onda más bajas alrededor de 500 nm asociada a las especies $\text{Ni}^{+2}(\text{Oh})$, asignada a transferencias de carga. Esta banda fue observada ligeramente en los precursores $\text{CoMo}/\text{OM9-NiFe-4CP}$ y $\text{CoMo}/\text{OM12-NiFe-6M}$. Las bandas en 420 nm y 660 nm que también es asignada a la fase NiO, sólo se evidenció la correspondiente a 410 nm del ión $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ en todos los precursores analizados.

Se han observado bandas alrededor de 440, 480 y 530 nm, que pudieran corresponder al cúmulo CoMoO_4 típico del ión $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$, evidenciadas previamente por De Moura *et al.*, (2012) y Zannoni *et al.*, (1999). Pero, esta fase no fue detectada en ningunos de los patrones de difracción de rayos X para las muestras analizadas. En atención a estos resultados de la SD de la función Kubelka-Munk la fase no puede ser del todo descartada. Las bandas se observaron con mayor intensidad en los precursores rotulados $\text{CoMo}/\text{OM10-NiFe-5CP}$ y $\text{CoMo}/\text{OM11-NiFe-1M}$, que utilizan como soporte aquellos óxidos sintetizados con relación molar Ni/Fe=1. Posiblemente la porción igualitaria de los metales Ni y Fe, favorezcan las interacciones de los metales Co y Mo con el soporte, que hacen posible la reflexión de bandas más intensas. La Tabla 4.25 presenta un resumen con las fases y configuraciones identificadas con esta técnica de caracterización.

Las bandas intensas evidenciadas en todos los precursores alrededor de 420 nm pudieran ser atribuidas a la fase $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, por la presencia de $\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$, que se correlaciona adecuadamente con las observadas por Oudghiri-Hassani (2015). Di Li *et al.*, (2015), señalan que el conjunto de bandas entre 450 y 500 nm pudieran estar asignadas a las transiciones de transferencia de carga de los enlaces Fe-O del cúmulo $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Tabla 4.25. Especies identificadas mediante la técnica DR-UV los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de los HDLs NiFe.

Muestra	Especies	Configuración
CoMo/OM9-NiFe-4CP	(FeO) _n , Fe ₂ O ₃ ,	Fe(OH), Fe ³⁺ (Oh)-Fe ³⁺ (Td)
	Fe ₂ MoO ₄ , Fe ₂ (MoO ₄) ₃	Fe ²⁺ (Oh), Fe ³⁺ (Oh)
	NiFe ₂ O ₄	Ni ²⁺ (Oh)
	NiO, CoMoO ₄ , NiMoO ₄	Ni ²⁺ (Oh), Co ²⁺ (Oh), Ni ²⁺ (Oh)
	Co _{0,3} Fe _{0,7} MoO ₄	Co ²⁺ (Td)-Fe ²⁺ (Oh)
CoMo/OM10-NiFe-5CP	(FeO) _n , Fe ₂ O ₃ ,	Fe(OH), Fe ³⁺ (Oh)-Fe ³⁺ (Td)
	Fe ₂ MoO ₄ , Fe ₂ (MoO ₄) ₃	Fe ²⁺ (Oh), Fe ³⁺ (Oh)
	NiFe ₂ O ₄	Ni ²⁺ (Oh)-Ni ²⁺ (Td)
	NiO, CoMoO ₄ , NiMoO ₄	Ni ²⁺ (Oh), Co ²⁺ (Oh), Ni ²⁺ (Oh)
	Co _{0,3} Fe _{0,7} MoO ₄	Co ²⁺ (Td)-Fe ²⁺ (Oh)
CoMo/OM11- NiFe-1M	(FeO) _n , Fe ₂ O ₃ ,	Fe(OH), Fe ³⁺ (Oh)-Fe ³⁺ (Td)
	Fe ₂ MoO ₄ , Fe ₂ (MoO ₄) ₃	Fe ²⁺ (Oh), Fe ³⁺ (Oh)
	NiFe ₂ O ₄	Ni ²⁺ (Oh)
	NiO, CoMoO ₄ , NiMoO ₄	Ni ²⁺ (Oh), Co ²⁺ (Oh), Ni ²⁺ (Oh)
	Co _{0,3} Fe _{0,7} MoO ₄	Co ²⁺ (Td)-Fe ²⁺ (Oh)
CoMo/OM12-NiFe-6M	(FeO) _n , Fe ₂ O ₃ ,	Fe(OH), Fe ³⁺ (Oh)-Fe ³⁺ (Td)
	Fe ₂ MoO ₄ , Fe ₂ (MoO ₄) ₃	Fe ²⁺ (Oh), Fe ³⁺ (Oh)
	NiFe ₂ O ₄	Ni ²⁺ (Oh)
	NiO, CoMoO ₄ , NiMoO ₄	Ni ²⁺ (Oh), Co ²⁺ (Oh), Ni ²⁺ (Oh)
	Co _{0,3} Fe _{0,7} MoO ₄	Co ²⁺ (Td)-Fe ²⁺ (Oh)

Vale la pena destacar que para esta fase no fueron detectadas sus intensidades en los patrones de DRX. Para la fase Co_{0,3}Fe_{0,7}MoO₄ las intensidades corresponden a los iones Co²⁺(Td) y Fe²⁺(Td), para los cuales se han reportado con anterioridad los intervalos de absorción (Robertson *et al.*, 2011). Marques *et al.*, (2008) y Zannoni *et al.*, (1999), identifican que las bandas en el intervalo 440 nm, pueden también ser asignadas a la especie NiMoO₄ por absorción del ión Ni²⁺(Oh). Estas fueron observadas en todos los precursores analizados, la presencia de esta fase no puede ser del todo descartada aunque no se observara evidencia en los patrones de DRX. No se evidenciaron bandas alrededor de 690 nm correspondientes al ión Ni²⁺(Td) que también forma parte de la fase NiMoO₄.

Conclusiones parciales

Al aplicar las técnicas de espectroscopia de absorción infrarrojo (FT-IR), difracción de rayos x (DRX) y espectroscopia de reflectancia difusa ultravioleta-visible (DR-UV), a los diferentes precursores catalíticos: CoMo/OM-CoAl, CoMo/OM-NiAl y CoMo/OM-NiFe se identificaron bandas, picos de difracción y transiciones electrónicas característicos de los grupos funcionales, fases y iones metálicos presentes.

En los precursores CoMo/OM-CoAl que utilizan los soportes obtenidos por la síntesis de HDLs a través de los métodos de síntesis por co-precipitación y radiación en horno microondas, la naturaleza del soporte no influyen en la conformación de las fases observadas por difracción de rayos x (DRX): CoAl_2O_4 , Co_3O_4 , CoMoO_4 , MoO_3 . Las diferencias encontradas entre los porcentajes de las fases para los precursores catalíticos, puede estar asociadas a las interacciones metal-soporte en función de la relación Co/Al y pH utilizado en los HDLs de partida. Es decir, para los precursores CoMo/OM1-CoAl-1CP y CoMo/OM2-CoAl-2CP, cuyos soportes provienen de HDLs con relaciones molares Co/Al de 3 y 2 a pH= 9, los resultados sugieren porcentajes ligeramente mayores en las fases CoAl_2O_4 , CoMoO_4 y MoO_3 . Mientras que para los precursores CoMo/OM3-CoAl-1M y CoMo/OM4-CoAl-3M, cuyos soportes fueron sintetizados con una relación Co/Al= 3, y pH 9 y 11 respectivamente, se verificó que a pH= 11 se favorece el porcentaje de las fases CoAl_2O_4 y MoO_3 , cuando se comparan con el porcentaje de las fases CoMoO_4 y Co_3O_4 a pH de 9.

En los precursores CoMo/OM-NiAl, que utilizan los soportes obtenidos por la síntesis de HDLs a través de los métodos de síntesis por co-precipitación y radiación en horno microondas, la naturaleza de los soportes pudieran afectar la conformación de la fases observadas por difracción de rayos X (DRX): Al_2CoO_4 , Al_2NiO_4 , CoMoO_4 y NiO . Se observó para los precursores CoMo/OM5-NiAl-1CP y CoMo/OM6-NiAl-8CP, que los porcentajes de las fases formadas no presentaron diferencias importantes asociadas a la relación molar Ni/Al y pH utilizado durante la síntesis de los HDLs para la obtención de los soportes. En cambio para los precursores CoMo/OM7-NiAl-6M y CoMo/OM8-NiAl-7M, el comportamiento es distinto. Los resultados sugieren que la relación Ni/Al y el pH durante la síntesis de los HDLs que dan origen a los soportes, pudieran estar afectando en la conformación de las fases. Se observó que la relación molar Ni/Al= 2 y el pH= 11 inhibe la conformación de la fase NiO en el precursor CoMo/OM8-NiAl-7M, posiblemente atribuido a irregularidades tales como: impurezas del Al^{3+} , Al_2O_3 dopada con níquel dentro de la estructura NiO que limite considerablemente la formación de la fase NiO .

En los precursores CoMo/OM-NiFe, se pudieron apreciar por difracción de rayos x (DRX) las fases NiO , NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , Co_2FeO_4 , Fe_2MoO_4 , Fe_2O_3 y $\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{MoO}_4$. El método de síntesis por co-precipitación y radiación en horno microondas de los HDLs de partida para obtener los soportes, influye notoriamente en conformación y porcentajes de estas fases observadas. No se pudo establecer una tendencia clara entre estas variaciones cuando se pretenden relacionar con el método de síntesis y relación molar Ni/Fe y pH utilizado durante la síntesis de los HDLs de partida.

La parametrización de SD de la función Kubelka- Munk, permitió detectar en los precursores CoMo/OM1-CoAl-1CP y CoMo/OM2-CoAl-2CP bandas más intensas que en sus homólogos CoMo/OM3-CoAl-1M y CoMo/OM4-CoAl-3M; asignadas a los iones $\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$, $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$ y $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$, correspondientes a las fases Co_3O_4 , CoAl_2O_4 y CoMoO_4 respectivamente. Se observó que las relaciones Co/Al de 3 y 2 a pH= 9, utilizadas para obtener los soportes de los precursores CoMo/OM1-CoAl-1CP y CoMo/OM2-CoAl-2CP, promueven una ligera diferencia en la fracción de $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$. La relación molar Co/Al=2 impulsa la presencia del ion $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ frente al ión $\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$, por la migración de los iones $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$ hacia posiciones de $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ superficiales. En el caso de los precursores catalíticos CoMo/OM3-CoAl-1M y CoMo/OM4-CoAl-3M, quienes utilizan como soportes los óxidos mixtos obtenidos de la síntesis de HDLs con una relación molar Co/Al= 3, las diferencias entre las configuraciones $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ y $\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$, pudieran estar asociadas al pH durante la síntesis de los HDLs de partida. Se observó que el pH= 11 favorece la configuración $\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$ a expensas de $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ en el precursor CoMo/OM4-CoAl-3M.

La parametrización de SD de la función Kubelka- Munk, permitió detectar en los precursores CoMo soportados sobre los óxidos mixtos obtenidos de la síntesis de los HDLs NiAl a pH= 9 que se favorece la configuración $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ sobre $\text{Ni}^{2+}(\text{Td})$, asignadas a la fases: NiAl_2O_4 , NiMoO_4 y NiO . Para los precursores CoMo/OM5-NiAl-1CP y CoMo/OM6-NiAl-8CP independiente del pH= 9 y 11 en la síntesis de los HDLs por co-precipitación que dieron origen a los soportes utilizados por estos precursores, las intensidades de las bandas correspondientes a las especies $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})+\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ son similares. Mientras en los precursores CoMo/OM7-NiAl-6M y CoMo/OM8-NiAl-7M, el pH= 9 y 11 durante la síntesis de los HDLs por radiación en horno microondas que dieron origen a los soportes de estos precursores, parecieran estar representando cambios importantes en las intensidades de la bandas de las especies $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})+\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$. En consecuencia, para los precursores que utilizan como soporte los obtenidos de los HDLs por radiación en horno microondas, el pH juega un papel relevante que controla los ambientes octaédricos y tetraédricos de los metales Ni y Co.

La parametrización de SD de la función Kubelka- Munk, permitió establecer que en los precursores CoMo soportados sobre los óxidos mixtos obtenidos de la síntesis de los HDLs NiFe, existen solapamiento en algunas intensidades registradas para los diferentes iones que conforman las fases evidenciadas en los patrones de DRX. Este hecho impide comprobar las intensidades individuales asociadas a las especies octaédricas: $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$, $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$, $\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$ y $\text{Fe}^{2+}(\text{Oh})$. Las bandas asignadas a las configuraciones de $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ y $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$, son mayores en los precursores CoMo/OM9-NiFe-4CP y CoMo/OM12-NiFe-6M, cuyos soportes provienen de la síntesis con una relación Ni/Fe=10, donde los menores contenido de hierro permiten interacción con los iones Mo para la formación de las fases CoMoO_4 y NiMoO_4 . En los precursores CoMo/OM10-NiFe-5CP y CoMo/OM11-NiFe-1M, se obtuvieron ligeras intensidades en las bandas correspondientes a los iones $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})+\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$. Estas pudieran estar influenciadas por la relación Ni/Fe=1 que se empleó durante la síntesis de los HDLs de partida.

4.3.2. Caracterización de Los precursores catalíticos NiMo soportados en los óxidos mixtos CoAl, NiAl, mediante las técnicas FT-IR, DRX y DR-UV

A continuación se presenta la caracterización de los diferentes precursores catalíticos NiMo, soportados sobre los óxidos mixtos CoAl, NiAl obtenidos de los HDLs por co-precipitación y radiación en horno microondas. Los soportes seleccionados son aquellos cuyos resultados en las reacciones de hidrotratamiento utilizando los precursores CoMo fueron los más satisfactorios.

4.3.2.1. Sistema CoAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas

Espectroscopia de absorción infrarrojo (FT-IR)

En la Figura 4.51, se muestran los resultados obtenidos por espectroscopia de absorción infrarrojo (FT-IR). Se observó que el precursor rotulado NiMo/OM2-CoAl-2CP presentó bandas mas intensas que su homólogo NiMo/OM4-CoAl-3M. Se evidenció una banda ancha asimétrica alrededor de los 3400 cm^{-1} , la cual corresponde a estiramientos de enlaces M-OH (M= Co, Al), así como H_2O interlaminar que se encuentra alrededor de los aniones que conforman al sólido sintetizado (Kloprogge *et al.*, (2004)). Esta banda es mucho más pronunciada para el precursor catalítico NiMo/OM2-CoAl-2CP. Para ambos precursores catalíticos, se obtuvo una banda alrededor de los 2300 cm^{-1} , características de iones carbonatos producto en la estructura doble laminar (Zhou *et al.*, 2011). Es importante resaltar que al calcinar la hidrotalcita, colapsa la estructura de hidróxido y se forman óxidos mixtos cuya composición está constituida por los metales de síntesis (Cheng *et al.*, (1998)).

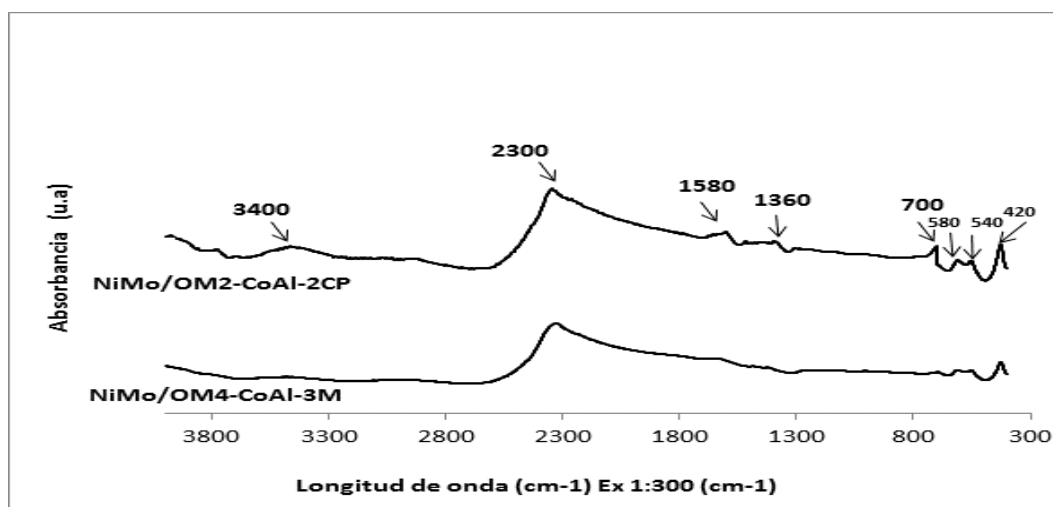


Figura 4.51 Espectros infrarrojos de los precursores catalíticos NiMo soportados sobre óxidos mixtos CoAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas.

También se observaron las bandas alrededor de 1600 y 1300 cm^{-1} asignadas al agua ocluida en las láminas de los sólidos y las relacionadas con los iones nitrato respectivamente. Estas bandas son más pronunciadas para el precursor NiMo/OM2-CoAl-2CP, asociadas a la relación molar utilizada durante la síntesis de los HDLs. López-Salinas, *et al.*, (1998) refieren que la intensidad de estas bandas van desapareciendo a medida que se aumenta el contenido de Al en la estructura de los sólidos. Este

comportamiento se coteja bien con el espectro obtenido para el precursor NiMo/OM4-CoAl-3M, donde la intensidad de estas bandas es menor, asociado a la relación molar Co/Al=3 utilizada durante la síntesis del HDLs. Para este precursor se puede indicar que existe una mejor homogenización de los óxidos presentes en el sólido.

Las bandas ubicadas por debajo de los 1000 cm^{-1} específicamente aquellas observadas por debajo de 700 cm^{-1} corresponden a enlaces O-M, M-O-M y O-M-O (M= Co, Al, CoAl, Ni, Mo) en conjunto con bandas débiles producto del agua fisisorbida. Estas bandas son mas pronunciadas en el precursor NiMo/OM2-CoAl-2CP, a diferencia del precursor NiMo/OM4-CoAl-3M, donde persisten las bandas de forma asimétrica pero muy solapadas y de baja intensidad, que no permiten distinguir claramente los componentes que la conforman.

Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 4.52 se presentan los DRX para los precursores catalíticos NiMo analizados; en ambos persisten las fases Al_2CoO_4 y Co_3O_4 evidenciadas en los óxidos mixtos.

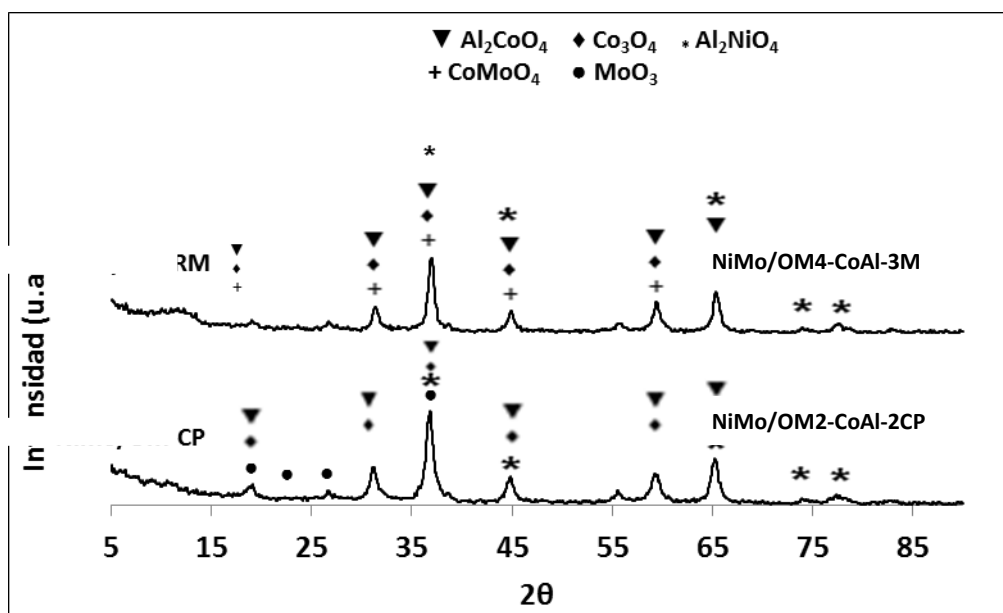


Figura 4.52. Difractogramas de rayos X de los precursores catalíticos NiMo soportados sobre óxidos mixtos provenientes de HDLs CoAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas.

En el precursor NiMo/OM-CoAl-1CP emergen adicionalmente las fases NiAl_2O_4 (PDF 78-1601) y MoO_3 (ficha PDF 75-0912), mientras que para el precursor NiMo/OM-CoAl-3RM se observaron los picos de difracción correspondiente a las fases antes citadas más el cúmulo CoMoO_4 (PDF 73-1331). La aparición del molibdato de cobalto ha sido asociada a conglomerados de gran tamaño poco dispersos en la superficie del soporte. Estos resultados se correlacionan con el aumento de la relación molar Co/Al=3 de los HDLs de partida. (Benito *et al.*, 2007). En las muestras analizadas se evidenció una ligera reconstrucción de la fase o estructura hidrotalcita por el efecto memoria (Benito *et al.*, 2008). Esta señal es atribuida al agua inter-laminar incorporada parcialmente en la estructura del sólido, producto de la humedad y CO_2 del ambiente circundante.

En la Tabla 4.26 se muestra un resumen de los porcentajes de cada una de las fases encontradas para cada uno de los precursores analizados. Se observó que la distribución del porcentaje de las fases para cada uno de los precursores analizados, presentaron diferencias importantes, posiblemente asociadas a la naturaleza del método y variables durante la síntesis de síntesis en los HDLs de partida para obtener los soportes.

Tabla 4.26. Porcentaje de las fases identificadas mediante la técnica DRX para los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos CoAl.

Precursor catalítico	Fases Presentes	Porcentaje, %
NiMo/OM2-CoAl-2CP	Co ₃ O ₄	16,3
	CoAl ₂ O ₄	43,0
	Al ₂ NiO ₄	34,3
	MoO ₃	6,4
CoMo/OM4-CoAl-3M	Co ₃ O ₄	5,9
	CoAl ₂ O ₄	18,9
	Al ₂ NiO ₄	38,3
	CoMoO ₄	4,2

Espectroscopia de reflectancia difusa ultravioleta-visible (DR-UV)

En la Figuras 4.53 y 4.54 se muestran los resultados obtenidos de la técnica DR-UV para los precursores catalíticos NiMo soportados sobre los óxidos mixtos provenientes de los HDLs CoAl por los métodos de síntesis co-precipitación y radiación en horno microondas. En general, al observar ambos espectros se apreciaron bandas más intensas alrededor de 430, 610 y 690 nm para el precursor NiMo/OM2-CoAl-2CP. Este exhibe un mayor número de bandas a lo largo de rango de medición no observadas en el precursor NiMo/OM4-CoAl-3M. Sin embargo, estas diferencias fueron analizadas a través de la SD de la función Kubelka-Munk. Las tres bandas de absorción que se observaron aproximadamente en 530, 570 y 630 nm corresponden a la especie Co²⁺ (Td), debido a la formación de la espinela CoAl₂O₄ la cual puede ser formada por la migración de Co hacia los sitios tetraédricos en la capa de Al₂O₃ discutido previamente.

Estos resultados se comparan adecuadamente con lo reportado previamente en las investigaciones de Van de Water *et al.*, (2006), Rangappa *et al.*, (2007) y Feldmann (2001). Estas bandas el precursor NiMo/OM4-CoAl-3M las exhibe con menor intensidad, estos resultados se correlacionan con el menor porcentaje de esta fase en el precursor.

Las bandas fuertes de absorción que se observaron en precursores analizados entre los intervalos 430 y 435 nm están relacionadas a la presencia de Co³⁺(Oh) respectivamente, debido a la presencia de fase CoO₃, estos resultados se correlacionan adecuadamente con lo reportado por Van de Water *et al.*, (2006). La intensidad correspondiente a esta fase, es similar para ambos sólidos aunque el porcentaje reportado en la Tabla 4.26 presente diferencias importantes.

Las bandas que se evidenciaron entre los intervalos de 450 nm y 630-660 nm están adscritas a los iones Ni²⁺(Oh) asignadas a la fase espinela Al₂NiO₄. Estas bandas han sido observadas por Zannoni *et al.*, (1999), Rives y Kannan (2000), Zhaoping *et al.*, (2007), Benito *et al.*, (2008) y Benito *et al.*, (2009).

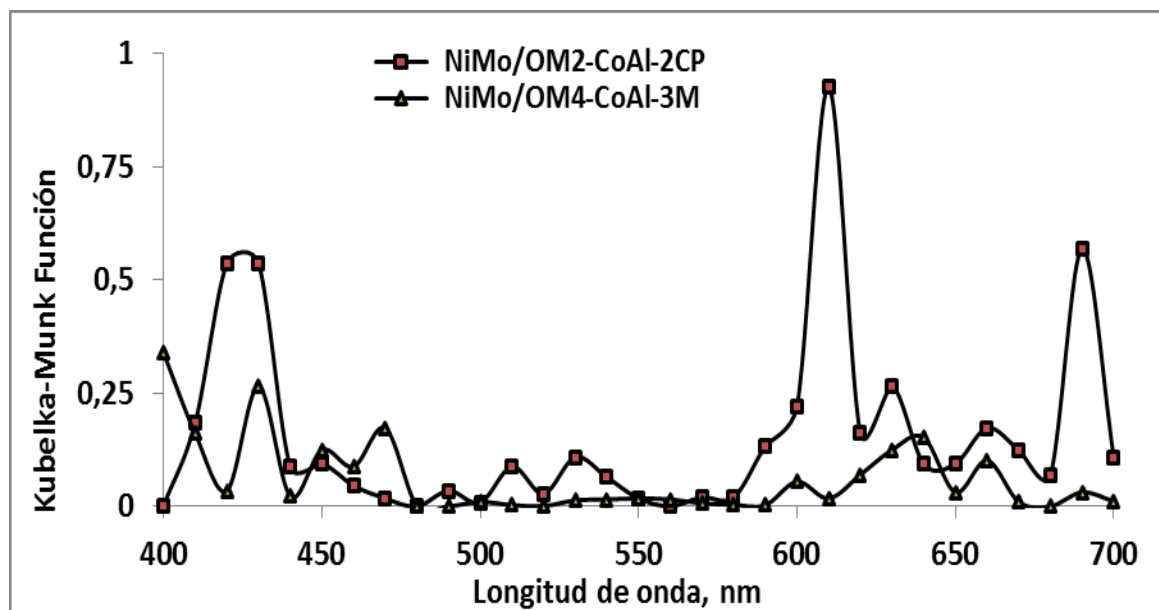


Figura 4.53 Espectros DR-UV de Catalizadores NiMo soportados sobre óxidos mixtos provenientes de HDLs CoAl sintetizados por radiación en horno microondas.

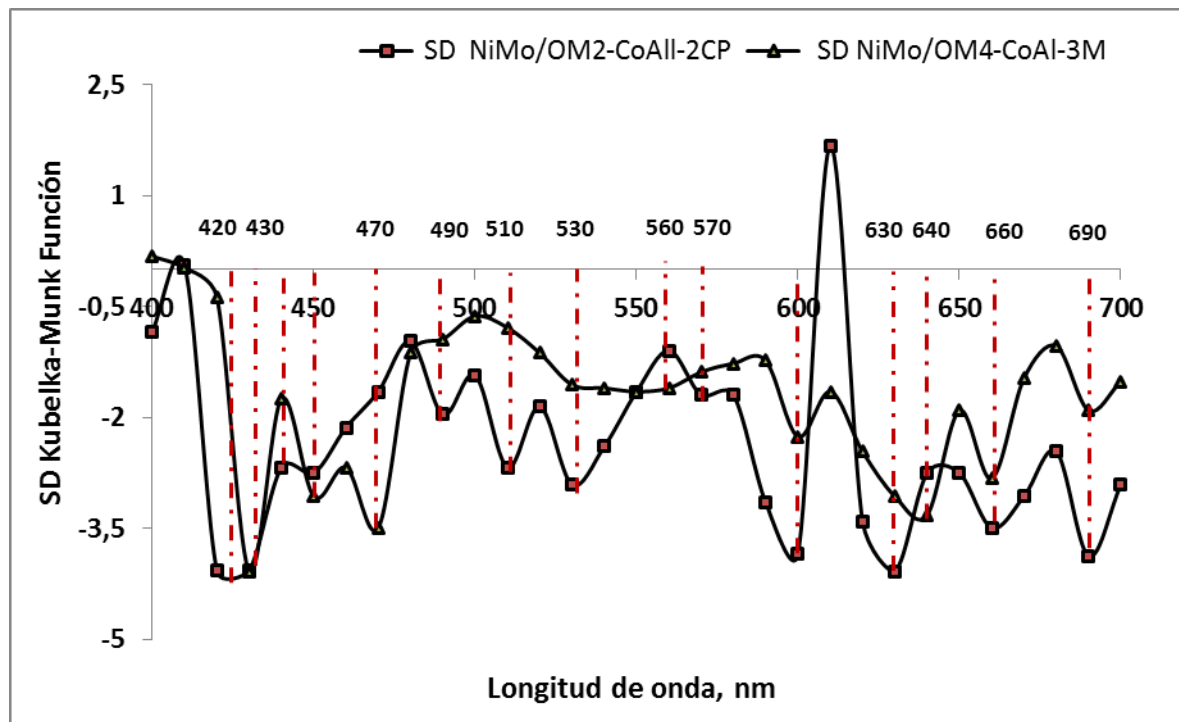


Figura 4.54. SD función Kubelka-Munk de los precursores catalíticos NiMo soportados sobre óxidos mixtos provenientes de HDLs CoAl sintetizados por radiación en horno microondas.

Sin embargo, específicamente las bandas alrededor de 600-610 nm y 660 nm se atribuyen a las transiciones de la especie $\text{Ni}^{2+}(\text{Td})$ correspondientes también a la fase Al_2NiO_4 . Al comparar las intensidades en cada uno de los precursores, no se observó mayores diferencias entre ellos, tal vez atribuido a la similitud de los porcentajes para la espinela reportada en Tabla 4.26.

Moura *et al.*, (2012), asigna para el cúmulo CoMoO_4 las transiciones del ión $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$, alrededor de 440, 480 y 530 nm comparables con las ligeras bandas observadas alrededor de 450, 470 en el precursor $\text{NiMo}/\text{OM2-CoAl-2CP}$, siendo la más intensa la ubicada alrededor 530 nm. Aun cuando para esta fase en $\text{NiMo}/\text{OM2-CoAl-2CP}$ no se observaron reflexiones en los espectros de DRX, no puede ser del todo descartada debido a las intensidades observadas en los espectros de la SD.

La banda de absorción en 530 nm no se observó intensa en el precursor $\text{NiMo}/\text{OM4-CoAl-3RM}$, excepto las correspondientes a longitudes de onda alrededor de 450 y 470 nm. Por otra parte, Brito y Barbosa., (1997) asignan las bandas correspondientes al CoMoO_4 alrededor de 480 y 610 nm, las cuales podrían estar desplazadas a longitudes de onda en el intervalo 490 y 600 nm.

Las bandas observadas en todos los precursores analizados a longitudes de onda 430 nm, 660 y 690 nm, pudieran ser asignadas a especies de NiMoO_4 con iones $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ y $\text{Ni}^{2+}(\text{Td})$ respectivamente (Marques *et al.*, 2008 y Zannoni *et al.*, 1999). En ambos precursores, se observó en 430 nm la intensidad de banda similar, mientras el precursor $\text{NiMo}/\text{OM2-CoAl-2CP}$ exhibe sus intensidades más acentuadas en las longitudes de onda entre 660 y 690 nm atribuidas al ión $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$. Aunque los patrones de difracción no evidencian reflexiones correspondientes a la fase NiMoO_4 , su presencia no puede ser del todo descartada.

La Tabla 4.27 presenta un resumen con las fases identificadas con esta técnica de caracterización. Los análisis revelaron la existencia de solapamiento de las bandas a 450, 530 y 600 nm atribuidas al ión $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ de la fase CoMoO_4 con: ión $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ de la fase NiAl_2O_4 , ión $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$ CoAl_2O_4 y ión $\text{Ni}^{2+}(\text{Td})$ de la fase NiAl_2O_4 respectivamente. Así como también, las bandas entre 420 y 430 nm, 660 nm de la fase NiMoO_4 correspondientes a los iones $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ y $\text{Ni}^{2+}(\text{Td})$ con los iones: $\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$ de la fase CoO_3 y $\text{Ni}^{2+}(\text{Td})$ de la fase NiAl_2O_4 respectivamente. También la asignada al ión $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ de la fase NiAl_2O_4 entre 630 y 640 nm coincide con las del ión $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$ de la fase CoAl_2O_4 .

Las variables (Co/Al y pH) y los métodos (co-precipitación y radiación en horno microondas), de síntesis que dan origen a los soportes, influyen ligeramente en la intensidad y cantidad de las bandas observadas en los precursores analizados, asignadas a las configuraciones de los iones: $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$, $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$, $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$ y $\text{Ni}^{2+}(\text{Td})$.

Tabla 4.27 Especies identificadas mediante la técnica DR-UV los precursores catalíticos NiMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de los HDLs CoAl

Muestra	Especies	Configuración
$\text{NiMo}/\text{OM2-CoAl-2CP}$	Co_3O_4 , CoAl_2O_4 ,	$\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$, $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$,
	NiAl_2O_4 , NiMoO_4	$\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ - $\text{Ni}^{2+}(\text{Td})$, $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ - $\text{Ni}^{2+}(\text{Td})$
$\text{NiMo}/\text{OM4-CoAl-3M}$	Co_3O_4 , CoAl_2O_4 ,	$\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$, $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$
	NiAl_2O_4 , CoMoO_4	$\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ - $\text{Ni}^{2+}(\text{Td})$, $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$
	NiMoO_4	$\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ - $\text{Ni}^{2+}(\text{Td})$

4.3.2.2. Sistema NiAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas

Espectroscopia de absorción infrarrojo (FT-IR)

En la Figura 4.55, se muestran los resultados obtenidos por espectroscopia de absorción infrarrojo (FT-IR).

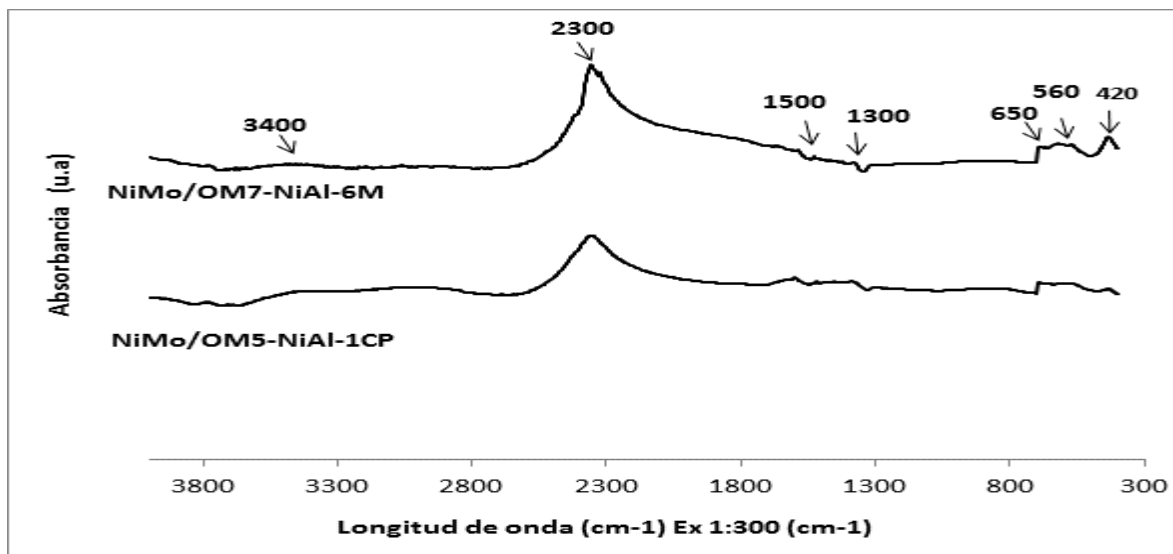


Figura 4.55. Espectros infrarrojos de los precursores catalíticos NiMo soportados sobre óxidos mixtos NiAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas.

En ambos precursores se observó una ligera banda ancha asimétrica alrededor de los 3400 cm^{-1} , la cual corresponde a estiramientos de enlaces M-OH, así como H_2O inter-laminar que se encuentra alrededor de los aniones que conforman al sólido, tal como se ha descrito en otras oportunidades (Kloprogge *et al.*, 2004). Una banda alrededor de los 2300 cm^{-1} , fue notada en los precursores analizados característica de iones carbonatos producto en la estructura doble laminar. Las pequeñas bandas alrededor de 1500 cm^{-1} puede ser producto del agua, mientras que la encontrada alrededor 1300 cm^{-1} están relacionadas con los iones nitrato aun presentes en los precursores. Las bandas ubicadas por debajo de los 1000 cm^{-1} específicamente aquellas observadas por debajo de 650 cm^{-1} corresponden a enlaces O-M, M-O-M y O-M-O (M= Al, NiAl, Ni, Mo) en conjunto con bandas débiles producto del agua fisisorbida.

Estas bandas son mas pronunciadas en el precursor NiMo/OM7-NiAl-6M, a diferencia del precursor NiMo/OM5-CoAl-1CP, donde persisten las bandas de forma asimétrica pero muy solapadas y de baja intensidad, que no permiten distinguir claramente los componentes que la conforman.

Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 4.56 se muestran los resultados obtenidos de difracción de rayos X (DRX) para la serie de precursores catalíticos NiMo soportados sobre óxidos mixtos de NiAl provenientes de los HDLs sintetizados por co-precipitación y radiación en horno microondas.

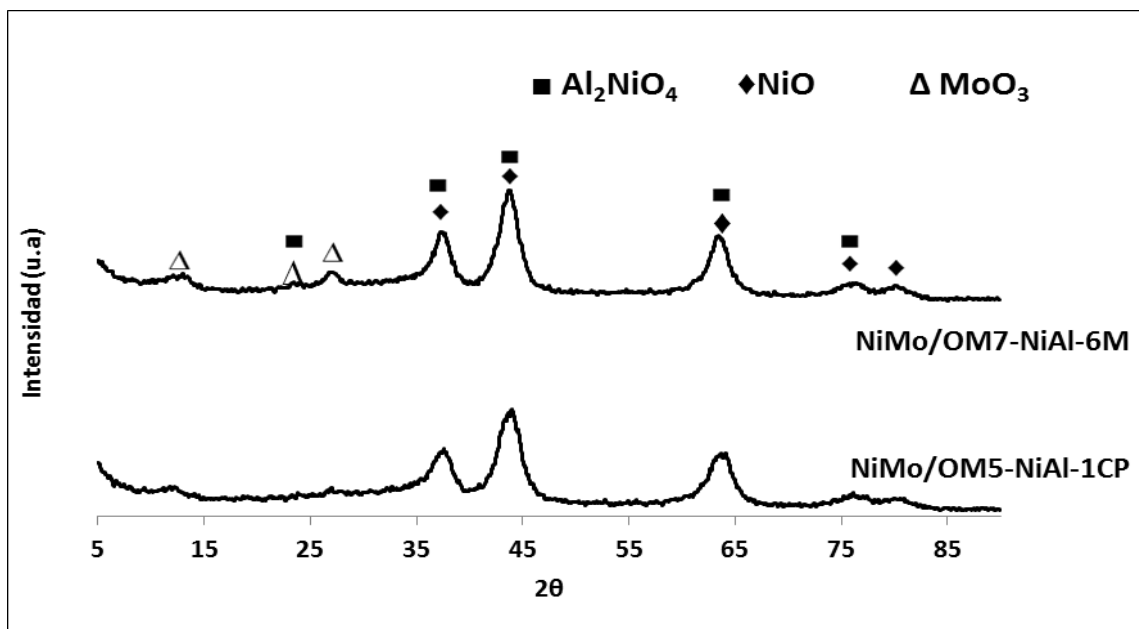


Figura 4.56. Difractogramas de rayos X de los precursores catalíticos NiMo soportados sobre óxidos mixtos provenientes NiAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas.

Se obtuvo para ambos precursores catalíticos las fases: Al_2NiO_4 (PDF 78-1601), NiO (PDF 78-0643) y MoO_3 (ficha PDF 75-0912). Al parecer el método de síntesis de obtención de los soportes no influyó en la conformación de fases distintas. Las intensidades en los picos de difracción se notaron tan solo ligeramente más intensas en el precursor NiMo/OM7-NiAl-6M. En la Tabla 4.28 se muestra un resumen de los porcentajes encontrados de estas fases antes descritas, para cada uno de los precursores analizados. Se evidenciaron porcentajes similares de las fases antes citadas en los precursores analizados, siendo la fase Al_2NiO_4 la presente en mayor proporción con porcentajes de 53,1 y 52,2 % en los precursores NiMo/OM5-NiAl-1CP y NiMo/OM7-NiAl-6M respectivamente.

Tabla 4.28. Porcentaje de las fases identificadas mediante la técnica DRX para los precursores catalíticos NiMo soportados sobre óxidos mixtos NiAl

Precursores catalíticos	Fases presentes	Porcentaje, %
NiMo/OM5-NiAl-1CP	NiO	32,8
	Al_2NiO_4	53,1
	MoO_3	14,1
NiMo/OM7-NiAl-6M	NiO	33,6
	Al_2NiO_4	52,2
	MoO_3	14,2

Espectroscopia de reflectancia difusa ultravioleta-visible (DR-UV)

En la Figura 4.57 se muestran los resultados adquiridos de la técnica DR-UV para los precursores catalíticos NiMo, soportados sobre los óxidos mixtos obtenidos de los HDLs NiAl por los métodos de síntesis co-precipitación y radiación en horno microondas. Al observar ambos espectros no se apreciaron diferencias notables en las bandas superiores a 450 nm, sólo algunas por debajo de esta cota fueron analizadas a través de la SD de la función Kubelka-Munk.

En la Figura 4.58, se evidencia un patrón de comportamiento similar para ambos precursores, aunque algunas bandas ligeramente más intensas fueron observadas para el precursor NiMo/OM7-NiAl-6M alrededor de 420, 490, 650 y 680 nm.

Las bandas entre los intervalos 420-430 nm y 680-690 nm, pudieran ser asignadas a especies de NiMoO_4 con iones $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ y $\text{Ni}^{2+}(\text{Td})$ respectivamente (Marques *et al.*, 2008 y Zannoni *et al.*, 1999). Los patrones de difracción no evidencian reflexiones correspondientes a la fase NiMoO_4 ; en consecuencia, su presencia es poco descartable. La fase NiO quien generalmente exhibe dos bandas, una a 510 nm correspondiente al ión $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$, asignada a transferencias de carga, la misma no es observada claramente. La segunda banda, alrededor 410 nm fue observada con una ligera mayor intensidad en el precursor NiMo/OM7-NiAl-6M. Finalmente, la espinela Al_2NiO_4 exhibió señales para los precursores alrededor de 420 nm correspondiente al ion $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$; así como ligeras bandas en el intervalo entre 670-680 nm pertenecientes al $\text{Ni}^{2+}(\text{Td})$.

La Tabla 4.29 presenta un resumen con las fases identificadas con esta técnica de caracterización.

Tabla 4.29. Especies identificadas mediante la técnica DR-UV los precursores catalíticos NiMo soportados sobre óxidos mixtos NiAl

Muestra	Especies	Configuración
NiMo/OM5-NiAl-1CP	NiO	$\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$
	NiAl_2O_4 , NiMoO_4	$\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ - $\text{Ni}^{2+}(\text{Td})$, $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ - $\text{Ni}^{2+}(\text{Td})$
NiMo/OM7-NiAl-6M	NiO	$\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$
	NiAl_2O_4 , NiMoO_4	$\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ - $\text{Ni}^{2+}(\text{Td})$, $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ - $\text{Ni}^{2+}(\text{Td})$

Conclusiones parciales

Los análisis a partir de las técnicas de espectroscopia de absorción infrarrojo (FT-IR), difracción de rayos x (DRX) y espectroscopia de reflectancia difusa ultravioleta-visible (DR-UV), en los precursores catalíticos: NiMo/OM-CoAl y NiMo/OM-NiAl identificaron las bandas, picos de difracción y transiciones electrónicas característicos de los grupos funcionales, fases y los iones presentes en los sólidos.

En los precursores NiMo/OM-CoAl se observó por difracción de rayos x (DRX) que la naturaleza del método de síntesis influye en la conformación de fases diferentes para los precursores. El precursor NiMo/OM2-CoAl-2CP exhibió las fases: Co_3O_4 , CoAl_2O_4 , Al_2NiO_4 y MoO_3 . En el precursor CoMo/OM4-CoAl-3M igualmente se observaron los picos de difracción correspondiente a las espinelas de cobalto, cobalto-aluminio y níquel-aluminio. Sin embargo, adicionalmente emerge el cúmulo CoMoO_4 no observado en el precursor NiMo/OM2-CoAl-2CP.

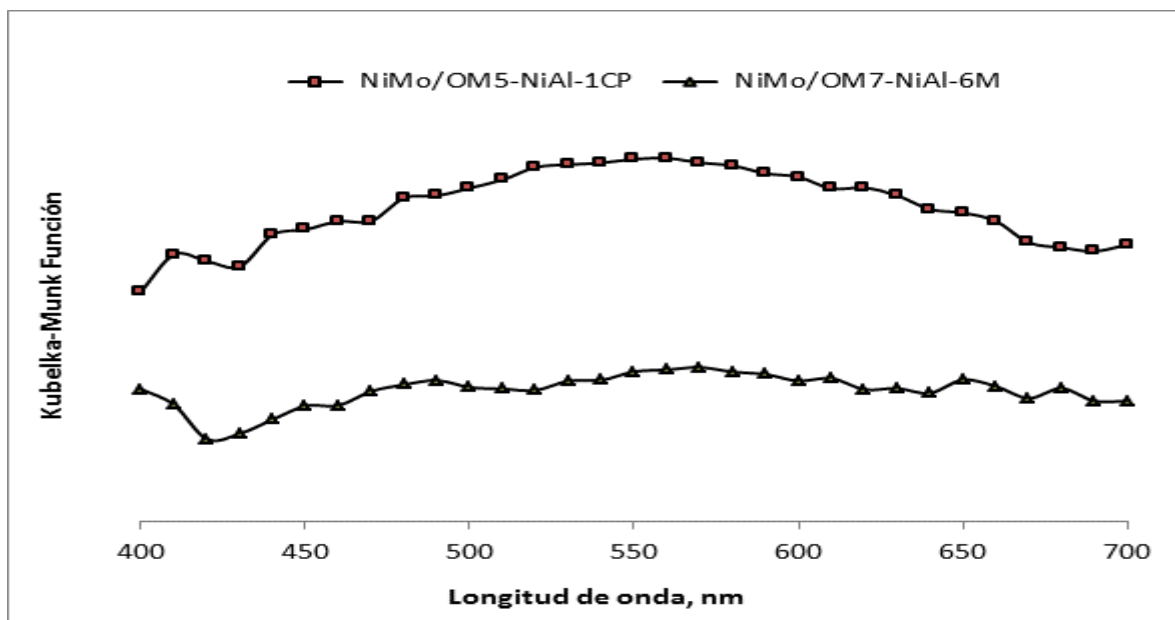


Figura 4.57. Espectros DR-UV de los precursores NiMo soportados sobre óxidos mixtos provenientes de HDLs NiAl sintetizados por co-precipitación y radiación en horno microondas.

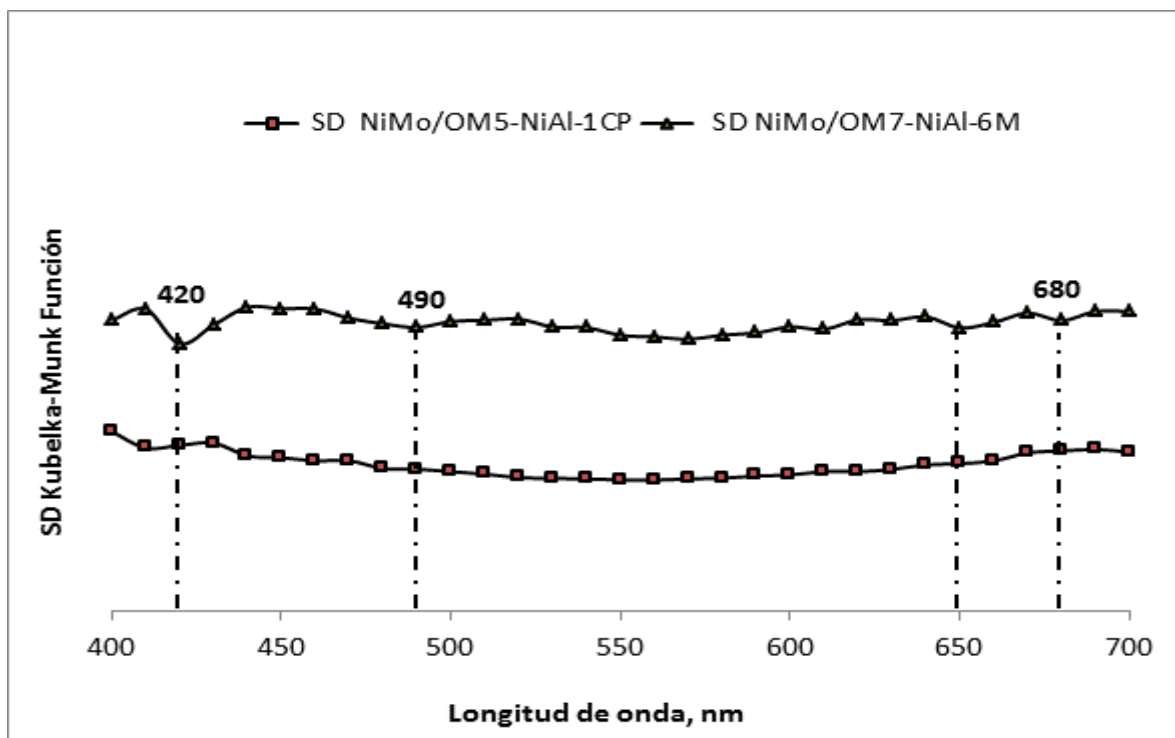


Figura 4.58. SD función Kubelka-Munk de los precursores NiMo soportados sobre óxidos mixtos provenientes de HDLs NiAl sintetizados por co-precipitación y radiación en horno microondas.

La distribución de los porcentaje de las fases encontradas presentaron diferencias importantes, posiblemente asociadas a la naturaleza del método y variables (relación Co/Al y pH) durante la síntesis de síntesis en los HDLs de partida para obtener los soportes.

Los resultados de la SD de la función Kubelka-Munk, permitió precisar que los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas; así como, las variables (relación Co/Al y pH), en la síntesis de los HDLs que dan origen a los soportes, influye ligeramente en la intensidad de las bandas observadas en los precursores analizados, asignadas a las especies: $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$, $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$, $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$ y $\text{Ni}^{2+}(\text{Td})$. Los análisis revelaron la existencia de solapamiento de las bandas a 450, 530 y 600 nm atribuidas al ión $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ de la fase CoMoO_4 con: ión $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ de la fase NiAl_2O_4 , ión $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$ de CoAl_2O_4 y el ión $\text{Ni}^{2+}(\text{Td})$ de la fase NiAl_2O_4 respectivamente. Así como también, las bandas entre 420 y 430 nm, 660 nm de la fase NiMoO_4 correspondientes a los iones $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ y $\text{Ni}^{2+}(\text{Td})$ con los iones: $\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$ de la fase CoO_3 y $\text{Ni}^{2+}(\text{Td})$ de la fase NiAl_2O_4 respectivamente. También la asignada al ión $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ de la fase NiAl_2O_4 entre 630 y 640 nm coincide con las del ión $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$ de la fase CoAl_2O_4 .

En los precursores NiMo/OM5-NiAl-1CP y NiMo/OM7-NiAl-6M, las fases evidenciadas por difracción de rayos x (DRX) fueron: Al_2NiO_4 , NiO y MoO_3 . El método (co-precipitación y radiación en horno microondas) y las variables (relación Ni/Al y pH) de síntesis en la preparación de los HDLs de partida, para obtención de los soportes no influyó en la conformación de fases distintas. También se encontró que los porcentajes de estas fases, son similares en ambos precursores, destacándose la espinela Al_2NiO_4 en mayor proporción.

Los resultados de la SD de la función Kubelka-Munk, revelan un patrón de comportamiento similar para ambos precursores, aunque algunas bandas ligeramente más intensas fueron observadas para el precursor NiMo/OM7-NiAl-6M alrededor de 420, 490, 650 y 680 nm asignadas a los iones $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ y $\text{Ni}^{2+}(\text{Td})$. En ambos precursores se observó el solapamiento en las intensidades de estos iones correspondientes a la especie NiMoO_4 en el intervalo de 420-430 nm con las especies $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ de la fase NiAl_2O_4 .

4.3.3. Caracterización de catalizadores NbMo soportados en los óxidos mixtos seleccionados obtenidos de HDLs CoAl y NiAl mediante las técnicas FT-IR, DRX y DR-UV

A continuación se presenta la caracterización de los diferentes precursores catalíticos NbMo soportados sobre el óxido mixto seleccionado, obtenido de los HDLs: CoAl, NiAl.

4.3.3.1. Sistema NbMo sobre óxidos mixtos CoAl sintetizado por el método de radiación en horno microondas

Espectroscopia de absorción infrarrojo (FT-IR)

En la Figura 4.59, se muestran los resultados obtenidos por espectroscopia de absorción infrarrojo (FT-IR) para la serie de los precursores catalíticos NbMo/óxido mixto de CoAl obtenido de la síntesis por radiación en hornos microondas. Se evidenció una banda asimétrica de poca intensidad alrededor de los 3400 cm^{-1} , la cual ha sido explicada con anterioridad su origen. Su baja intensidad podría ser atribuida al consumo de grupos OH por consecuencia de la acidez del material Nb (Wachs, 1995 y Rocha *et al.*, 2007). En consecuencia, la presencia de Nb-OH no pudo ser distinguida. Se observó una ligera banda alrededor de los 2300 cm^{-1} , características de iones carbonatos producto en la estructura doble laminar.

Se observaron bandas levemente atenuadas alrededor de 1600 y 1300 cm^{-1} asignadas al agua ocluida en las láminas de los sólidos y las relacionadas con los iones nitrato respectivamente. La banda en 1600 cm^{-1} , se hace menos intensa cuando se compara con los espectros para la serie de precursores CoMo soportados en los óxidos de HDLs CoAl, NiAl y NiFe (Figuras 4.39, 4.43 y 4.47) debido a la posiblemente el flexión H-O-H que se atenúa con por la presencia del niobio (Nyquist y Kagel, 2012).

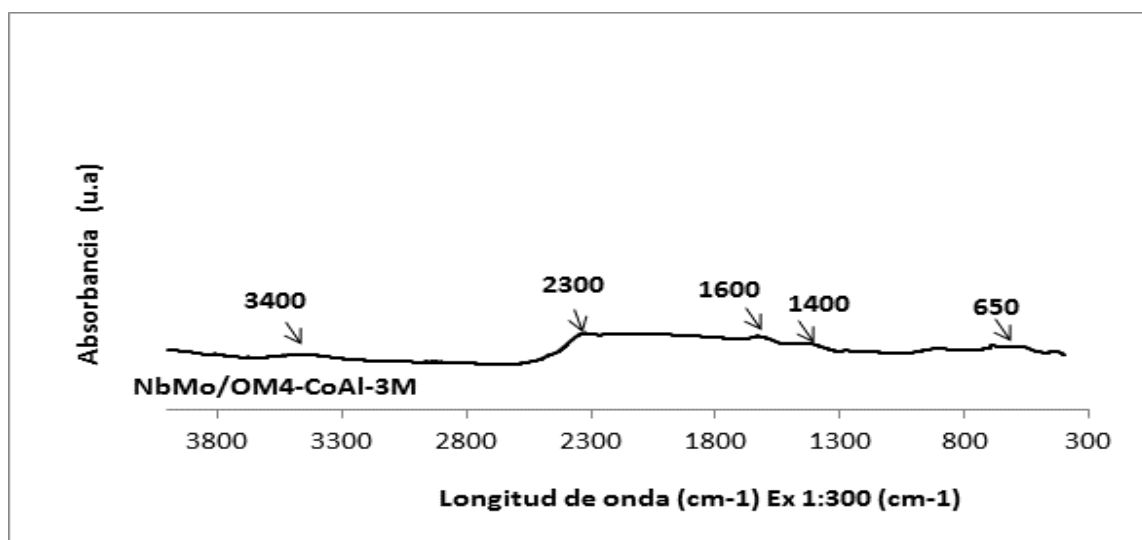


Figura 4.59. Espectro infrarrojo del precursor catalítico NbMo soportado sobre óxidos mixtos CoAl sintetizados por los métodos de radiación en horno microondas.

Otros autores tales como Toprak *et al.*, (2012), establecen las bandas alrededor de 1600 y 1200 cm^{-1} a los grupos oxalatos de la sal de niobio. Vale la pena destacar que la atenuación de estas bandas en el sólido analizado, puede ser debido a la descomposición del oxalato de niobio (Toprak *et al.*, 2012). Prácticamente no se observaron las bandas por debajo de los 1000 cm^{-1} específicamente aquellas por

debajo de 700 cm^{-1} que corresponderían a enlaces O-M, M-O-M y O-M-O (M= Co, Nb, CoAl, Mo) en conjunto con bandas débiles producto del agua fisisorbida. La incorporación de la niobio pudo haber originado el ligero ensanchamiento de estas bandas (Dimas *et al.*, 2014), debido a su alta dispersión sobre la superficie del sólido. En consecuencia, es poca la cantidad dispersa, es posible que su interacción con el Mo sea baja y disminuya la actividad catalítica.

Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 4.60 se presenta el DRX para el precursor catalítico NbMo, se observó que no presenta las reflexiones correspondientes a las fases Al_2CoO_4 y Co_3O_4 evidenciadas en los óxidos mixtos. El precursor catalítico no se presenta ninguna especie de Mo en los difractogramas, este resultado puede ser atribuido a la presencia de pequeños cristallitos de MoO_3 bien disperso en la superficie. Cuando la concentración de una fase es muy baja en la mezcla de óxidos mixtos, el tamaño de sus cristales son muy pequeños o bien, la fase está muy bien dispersa, no será detectada por difracción de rayos X (Romero *et al.*, 2003). En el sólido analizado no destacan líneas de difracción definidas, lo que indicaría que se trata de un material de muy baja cristalinidad (amorfo).

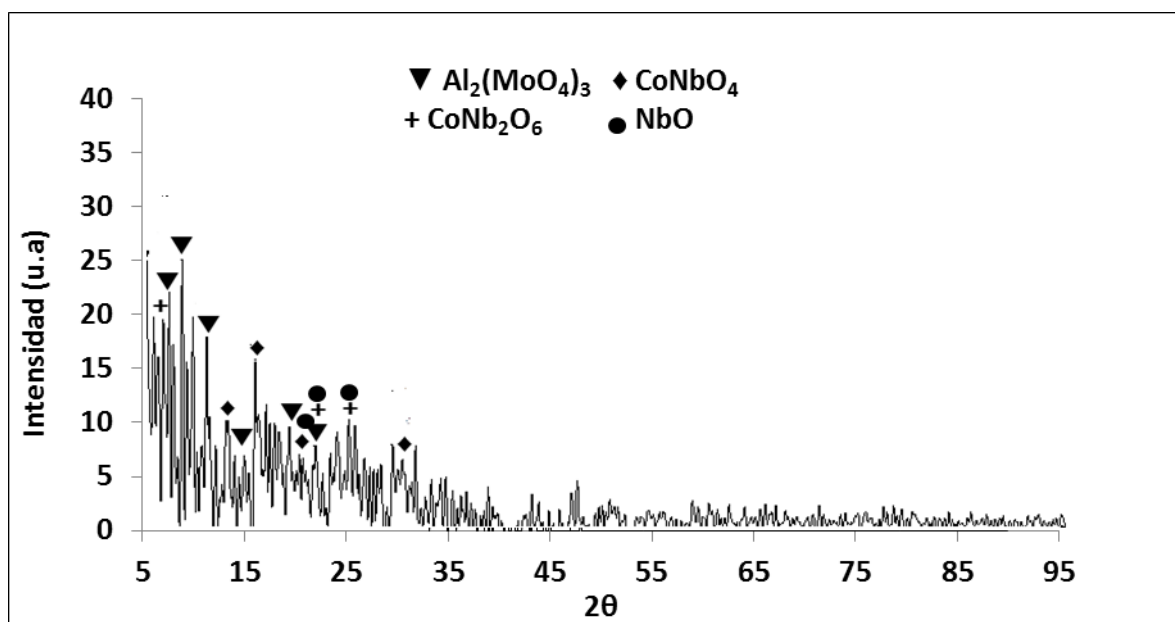


Figura 4.60. Difractogramas de rayos X de los precursores catalíticos NbMo soportados sobre óxidos mixtos provenientes de HDLs CoAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas.

En el precursor se encontró intensidades asignadas a la fase molibdato de aluminio $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ (PDF 023-0764), para los planos (2 0 -1), (2 0 -2), (2 0 0), (1 1 1), (-2 1 4) y (-1 2 3) en los ángulos $2\theta = 11,60; 12,16; 14,20; 15,25; 22,16$ y $24,40^\circ$. También fueron observadas las fases: niobato de cobalto III (CoNbO_4) (PDF 200-2265) y niobato de cobalto II (CoNb_2O_6) (PDF 810-3681) con intensidades en los planos (2 0 0), (2 0 1), (1 1 1), y (2 0 0), (1 1 1), (4 0 0) respectivamente. Para estas fases los ángulos de difracción 2θ se ubican en: 15,25; 24,06; 30,03 y 12,54; 24,40; 25,50° respectivamente. Finalmente la fase óxido de niobio (NbO), exhibe sus señales correspondiente a los planos (1 1 0), (1 0 0) y (0 0 1) en los

ángulos de difracción $2\theta = 26,86; 24,40$ y $22,67^\circ$ respectivamente. En la Tabla 4.30, se muestra un resumen de los porcentajes de cada una de las fases encontradas en el precursor analizado. Las fases molibdato de aluminio $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ y niobato de cobalto III (CoNbO_4), presentaron los porcentajes más altos con valores de 53,4 y 36,5 % respectivamente. En menores proporciones se encuentran las fases niobato de cobalto II (CoNb_2O_6) y óxido de niobio con valores de 8,3 y 12,6 % respectivamente.

Tabla 4.30. Porcentaje de las fases identificadas mediante la técnica DRX para los precursores catalíticos NbMo soportados sobre óxidos mixtos CoAl

Precursor catalítico	Fases Presentes	Porcentaje, %
NbMo/OM4-CoAl-3M	$\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$	47,5
	CoNbO_4	31,7
	CoNb_2O_6	8,3
	NbO	12,6

Espectroscopia de reflectancia difusa ultravioleta-visible (DR-UV)

En las Figuras 4.61 y 4.62 se muestran los resultados obtenidos de la técnica DR-UV. Las intensidades de asignadas a las fases molibdato de aluminio $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ y óxido de niobio (NbO), no pudieron ser observadas porque ambas se ubican por debajo de 400 nm, fuera del rango de medición del instrumento utilizado. Las bandas de absorción alrededor de 410 a 430 nm observadas están relacionadas con la presencia de $\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$, posiblemente debido a la presencia de la fase CoO_3 . La absorción del ión $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$ correspondiente a la espinela CoAl_2O_4 , se observó desplazada hacia una frecuencia más baja alrededor de 550 nm. Se han evidenciados bandas alrededor de 440, 470-480 y 530 nm que pudieran corresponder al cúmulo CoMoO_4 , estas bandas son típicas del ión $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$. Vale la pena destacar, que las fases citadas anteriormente no fueron evidenciadas en los patrones DRX, tal vez motivado a la presencia de polimolibdatos de niobio. Sin embargo, la existencia de las bandas evidenciadas en la SD de la función Kubelka-Munk, parece suponer que la presencia de estas fases no pueden ser de todo descartada.

La banda que fue observada en 470 nm puede ser asignada al ión $\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$ correspondiente a la fase niobato de cobalto III (CoNbO_4), estos resultados se correlacionan adecuadamente con lo reportado por Noronha *et al.*, (1999). Estos autores también asignan una banda alrededor de 730 nm para el mismo ión, la cual no pudo ser observada por limitaciones en el rango de medición del instrumento. Las bandas alrededor de 500 y 700 nm son características del ión $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ correspondientes a la fase niobato de cobalto II (CoNb_2O_6), las cuales han sido reportadas previamente por Noronha *et al.*, (1999). La Tabla 4.31 presenta un resumen con las fases identificadas con esta técnica de caracterización.

Tabla 4.31. Especies identificadas mediante la técnica DR-UV los precursores catalíticos NbMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de los HDLs CoAl

Muestra	Especies	Configuración
NbMo/OM4-CoAl-3M	Co_3O_4 , CoAl_2O_4 ,	$\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$, $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$
	CoMoO_4 , CoNbO_4	$\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$, $\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$
	CoNb_2O_6	$\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$

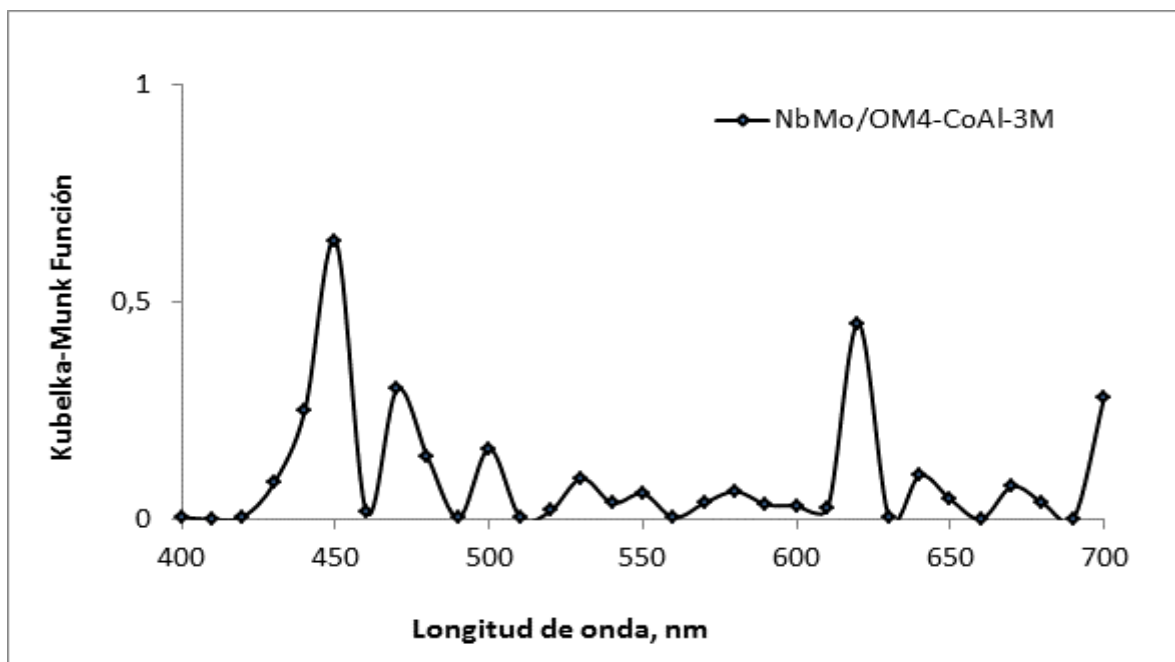


Figura 4.61. Espectros DR-UV del precursor catalítico NbMo soportado sobre óxidos mixtos provenientes de HDLs CoAl sintetizados por radiación en horno microondas.

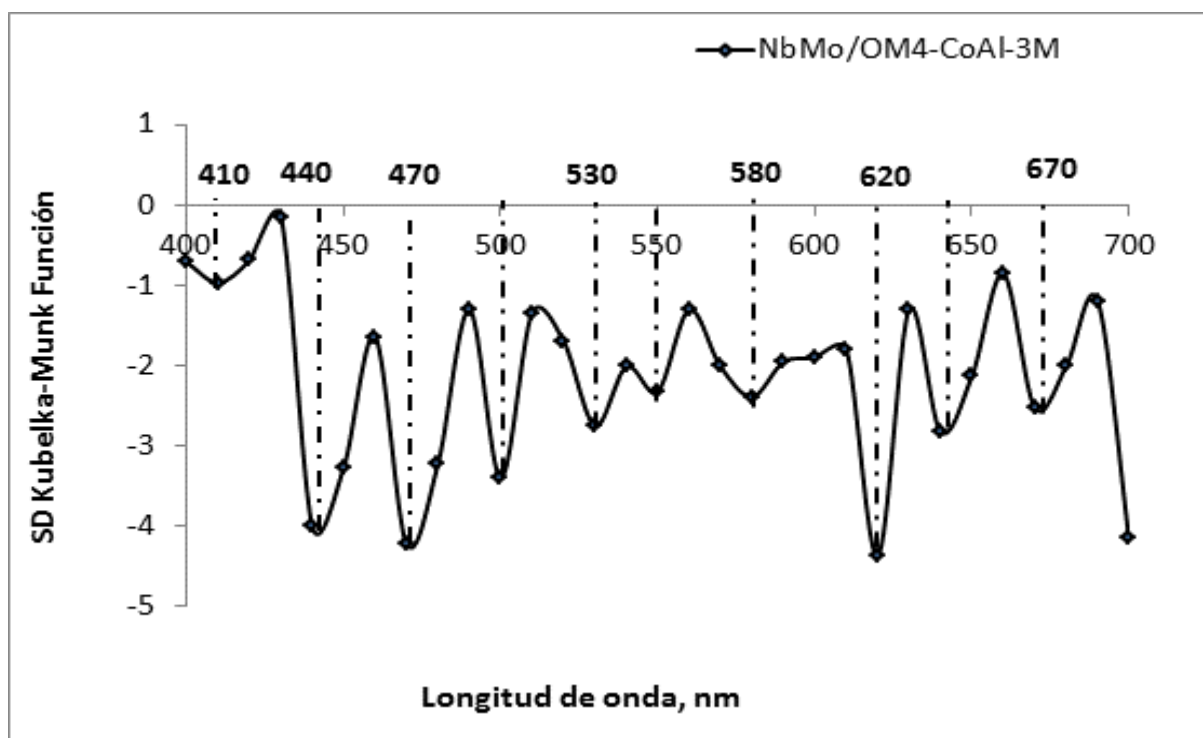


Figura 4.62. SD función Kubelka-Munk del precursor catalítico NbMo soportado sobre óxidos mixtos provenientes de HDLs CoAl sintetizados por radiación en horno microondas.

4.3.3.2. Sistema NbMo sobre óxidos mixtos NiAl, sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas

Espectroscopia de absorción infrarrojo (FT-IR)

En la Figura 4.63, se muestran los resultados obtenidos por espectroscopia de absorción infrarrojo (FT-IR) para la serie de los precursores catalíticos NbMo/óxido mixto de NiAl obtenido de la síntesis por co-precipitación y radiación en hornos microondas.

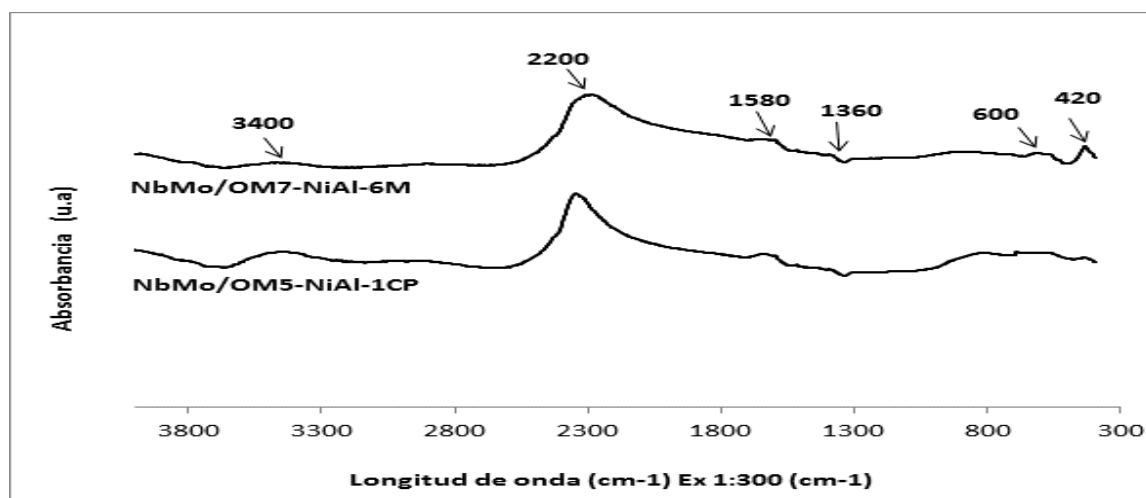


Figura 4.63. Espectros infrarrojos de los precursores catalíticos NbMo soportados sobre óxidos mixtos NiAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas.

Se evidenció en ambos precursores NbMo/OM5-NiAl-1CP y NbMo/OM7-NiAl-6M, una ligera banda asimétrica alrededor de los 3400 cm^{-1} , su origen ha sido explicado con anterioridad. Esta banda se acentúa ligeramente en el precursor NbMo/OM5-NiAl-1CP. En consecuencia, podría suponerse la presencia de enlaces Nb-OH, en esta longitud de onda. La baja intensidad de esta banda en el precursor NbMo/OM7-NiAl-6M, podría ser atribuida al consumo de grupos OH por consecuencia de la acidez del material Nb (Wachs, 1995 y Rocha *et al.*, 2007).

En los dos precursores analizados se observó una banda intensa alrededor de los 2200 cm^{-1} , es adjudicada a la absorción CO_2 del aire (Zhou *et al.*, 2011). Esta banda se presentó un poco mas ancha en el precursor NbMo/OM7-NiAl-6M. Se observaron ligeras bandas alrededor de 1580 y 1360 cm^{-1} asignadas al agua ocluida en las láminas de los sólidos y las relacionadas con los iones nitrato respectivamente. La banda en 1580 cm^{-1} , se hace menos intensa debido a la posiblemente el flexión H-O-H que se atenúa por la presencia del niobio (Nyquist y Kagel, 2012). Otros autores tales como Toprak *et al.*, (2012), establecen las bandas alrededor de 1600 y 1200 cm^{-1} a los grupos oxalatos de la sal de niobio.

Las bandas por debajo de 700 cm^{-1} que corresponderían a enlaces O-M, M-O-M y O-M-O (M= Ni, Nb, NiAl, Mo) en conjunto con bandas débiles producto del agua fisisorbida, se observaron ligeramente en el precursor NbMo/OM7-NiAl-6M. La banda observada alrededor de $600\text{-}660\text{ cm}^{-1}$ es típica de la vibración de las entidades Mo_2O_2 formadas por bordes compartidos de poliedros MoO_6 que construyen la estructura ortorrómbica del $\alpha\text{-MoO}_3$ (Stoyanova *et al.*, (2009). La incorporación de la niobio pudo haber originado el ligero ensanchamiento y debilitamiento de estas bandas debido a su alta dispersión sobre la superficie del sólido en el precursor NbMo/OM5-NiAl-1CP (Dimas *et al.*, 2014). La baja

intensidad de estas bandas de forma asimétrica muy solapadas, no permiten distinguir claramente los componentes que la conforman.

Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 4.64 se presenta el DRX para los precursores catalíticos NbMo soportados sobre los óxidos mixtos NiAl seleccionados. Se observaron en ambos precursores las reflexiones correspondientes a las fases Al_2NiO_4 y NiO evidenciadas en los óxidos mixtos previamente analizados. En los dos precursores analizados se evidenciaron los picos de difracción de las fases: óxido de niobio (NbO) observados ligeramente, niobato de níquel (Nb_2NiO_6) ficha (PDF- 200-2317) y niobato de aluminio ($\text{Al}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_4$) ficha (PDF-901-6635), quienes presentaron sus intensidades en los planos (3 1 2), (6 2 2) y (-1 1 2), (4 2 1) respectivamente para los ángulos $2\theta = 43,71, 63,48^\circ$ y $36,56, 63,48^\circ$ respectivamente. En estas últimas dos fases sus reflexiones coinciden con los picos de difracción de las fases Al_2NiO_4 y NiO. En el precursor NbMo/OM5-NiAl-1CP, se evidenciaron ligeras reflexiones que podrían estar asociadas a la fase MoO_2 (PDF 900-9091), exhibe sus intensidades en los planos (-1 1 2) y (-2 2 3) correspondientes a los ángulos de difracción $2\theta = 37,05$ y $63,48^\circ$ respectivamente.

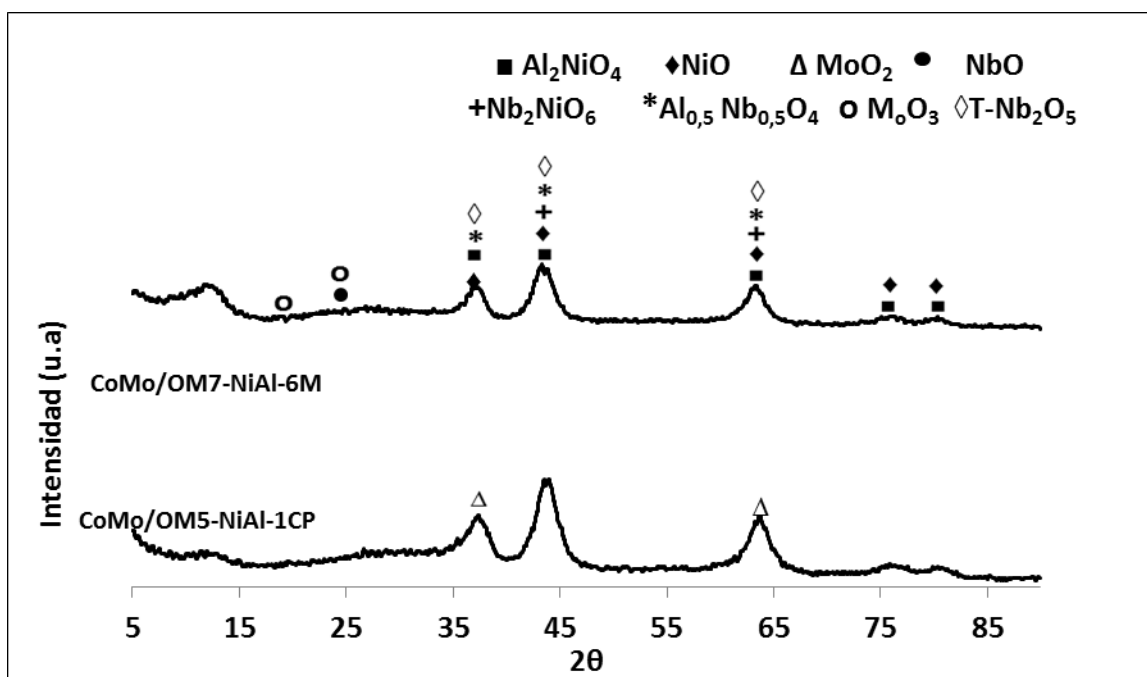


Figura 4.64. Difractogramas de los precursores catalíticos NbMo soportados sobre óxidos mixtos provenientes de HDLs NiAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas.

Intensidades que podrían corresponder a la fase $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ (PDF- 152-8724) en el precursor NbMo/OM7-NiAl-6M, muestra sus picos de difracción en los planos (611), (770) y (842) en los ángulos $2\theta = 35,67; 43,73$ y $63,23^\circ$ respectivamente. Estas reflexiones coinciden con los picos de difracción de las fases Al_2NiO_4 y NiO. En la Tabla 4.32, se muestra un resumen de los porcentajes de cada una de las fases encontradas en los precursores analizados. En ambos precursores la fase $\text{Al}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_2$ se posiciona con el mayor porcentaje alrededor de 34,9 y 25,8 % en los sólidos NbMo/OM5-NiAl-1CP y NbMo/OM7-NiAl-6M

respectivamente. Para las demás fases identificadas sus porcentajes en los precursores representan variaciones importantes, por ejemplo en la fase Al_2NiO_4 y en la aparición de nuevas fases MoO_3 y T-NbO_5 en el precursor NbMo/OM7-NiAl-6M . Estos resultados podrían estar relacionados con el método de obtención de los HDLs que dan origen a los soportes; es decir el método de radiación por horno microondas favorece la formación de MoO_3 y T-NbO_5 , las cuales son fases activas a las reacciones de HDS y HID.

Otro aspecto que es importante mencionar es la naturaleza ligeramente ácida en el soporte del precursor NbMo/OM7-NiAl-6M cuando se compara con la del soporte del precursor NbMo/OM5-NiAl-1CP (Tabla 4.18), que pudiera estar promoviendo mayor interacción del promotor Nb con el soporte que ha conlleva a la conformación de las fases Nb y $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$. Los cambios en la acidez superficial de soportes modificados por la adición de Nb, es un reflejo de cambios en la naturaleza de las especies superficiales presentes en el precursor debido a una variación en la composición superficial (Jehng y Wachs, 1990). La adición de Nb estaría promoviendo un incremento en la acidez superficial inicial de los soportes utilizados, causante de la variaciones de las fases encontradas (Romero *et al.*, 2003).

Tabla 4.32. Porcentaje de las fases identificadas mediante la técnica DRX para los precursores catalíticos NbMo soportados sobre óxidos mixtos NiAl

Precursor catalítico	Fases Presentes	Porcentaje, %
NbMo/OM5-NiAl-1CP	$\text{Al}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_2$	34,9
	Al_2NiO_4	22,9
	NiO	16,3
	Nb_2NiO_6	12,2
	NbO	7,7
	MoO_2	5,9
NbMo/OM7-NiAl-6M	$\text{Al}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_2$	25,8
	Al_2NiO_4	12,5
	NiO	14,3
	Nb_2NiO_6	11,6
	NbO	8,9
	$\text{T-Nb}_2\text{O}_5$	13,0
	MoO_3	14,1

Espectroscopia de reflectancia difusa ultravioleta-visible (DR-UV)

En la Figuras 4.65 y 4.66 se muestran los resultados obtenidos de la técnica DR-UV para el precursor catalítico NbMo soportado sobre los óxidos mixtos provenientes de los HDLs NiAl seleccionados sintetizados por los métodos de co-precipitación y por radiación en horno microondas. Se observaron bandas alrededor de: 420, 440, 510, 650 y 670 nm, las cuales serán analizadas a través de la SD de la función Kubelka-Munk. La fase NiO exhibe una banda alrededor de 510 nm correspondiente a especies $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$, asignada a la transferencia de carga, la misma fue observada solo ligeramente en precursor NbMo/OM7-NiAl-6M .

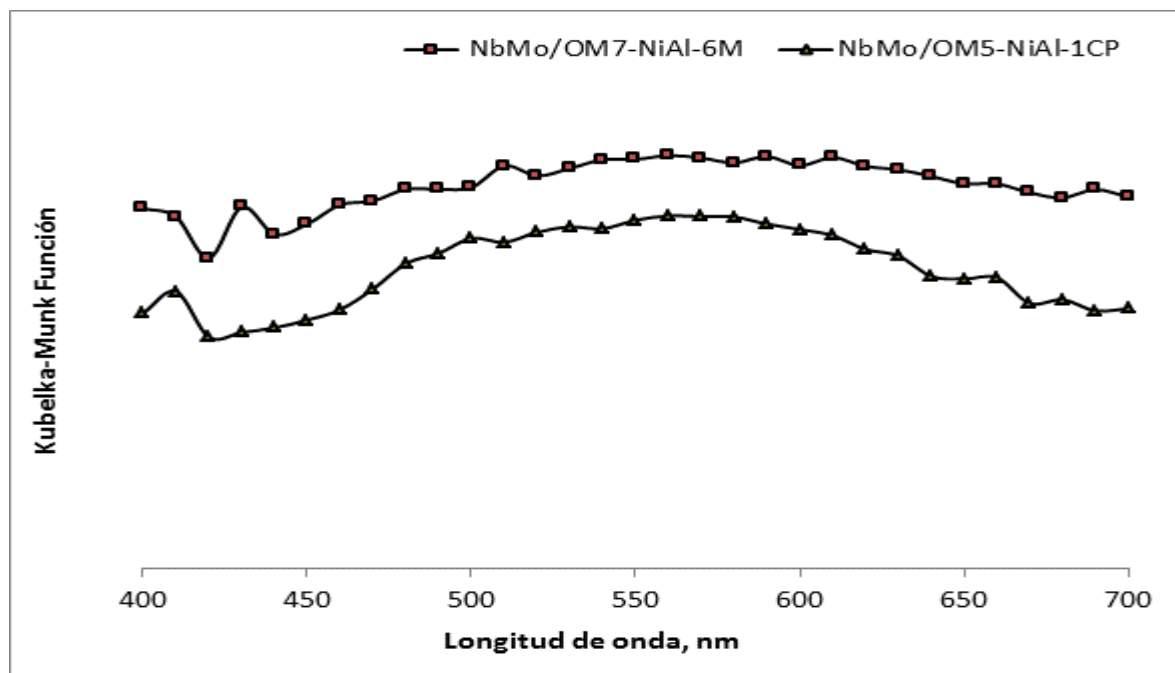


Figura 4.65. Espectros DR-UV del precursor catalítico NbMo soportado sobre óxidos mixtos provenientes de HDLs NiAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas.

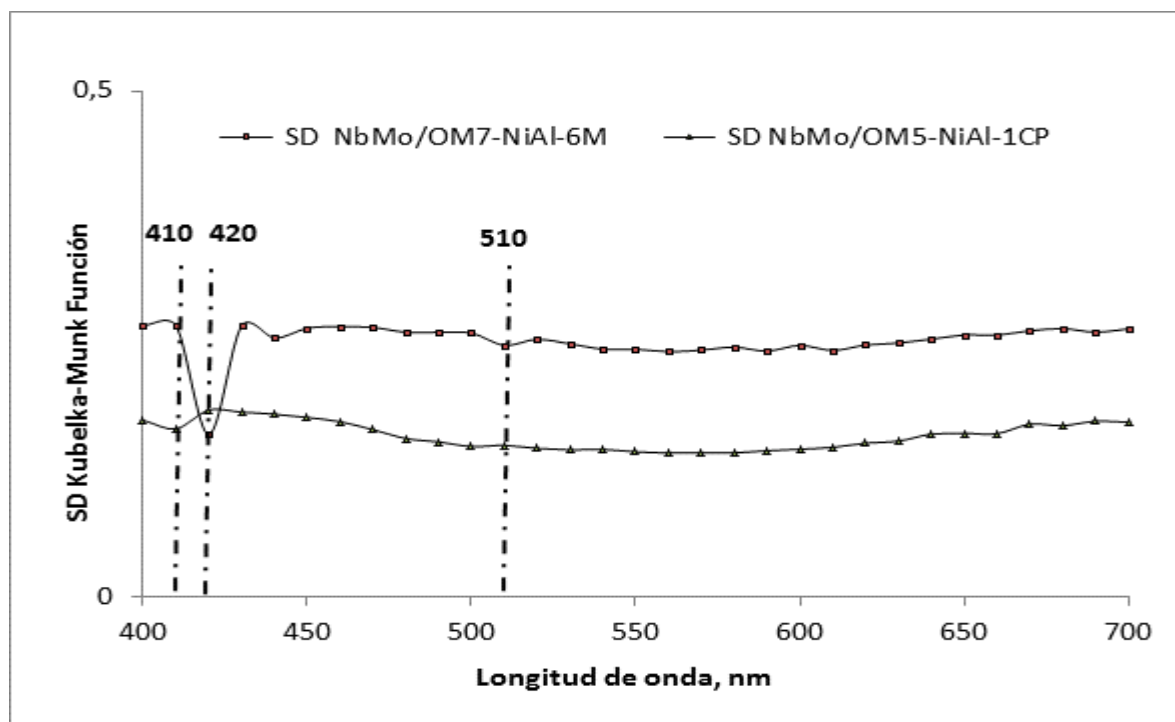


Figura 4.66. SD función Kubelka-Munk del precursor catalítico NbMo soportado sobre óxidos mixtos provenientes de HDLs NiAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microonda.

La segunda banda correspondiente a esta fase, alrededor 410 nm fue observada ligeramente en ambos precursores. La espinela Al_2NiO_4 exhibió señales para los precursores alrededor de 420 nm correspondiente al ion $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$. Esta banda se hace más intensa en precursor $\text{NbMo}/\text{OM7-NiAl-6M}$. Las bandas en el intervalo entre 670-680 nm pertenecientes al $\text{Ni}^{2+}(\text{Td})$ de la especie Al_2NiO_4 , no fueron observadas. Tal vez estén muy dispersas en el sólido analizado y con tamaños de cristal muy pequeños. La identificación de esta fase tipo espinela es de interés; ya que, afecta la conformación de fases activas en las reacciones de HDS y HID.

La fase $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ presenta sus intensidades por debajo de 400 nm causada por la transferencia de carga $\text{Nb}^{5+} \rightarrow \text{O}^{2-}$ según lo reportado por: Thomazeau *et al.*, (2000), Damyanova *et al.*, (2003) y Dash *et al.*, (2015). Estas intensidades no pudieron ser evidenciadas por las limitaciones en el rango de medición del instrumento. Para la fase NiNb_2O_6 la banda alrededor de 420-430 nm, puede ser asignada a la transferencia de carga del oxígeno al niobio central del octaedro Nb-O_6 , estos resultados se correlacionan adecuadamente con lo reportado por: Jinhua *et al.*, (2003), Rojas (2013) y Faro *et al.*, (2002). Las fases: $\text{Al}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_2$, NbO y MoO_2 muestran sus intensidades por debajo de 400 nm, las cuales no pudieron ser evidenciadas por las razones mencionadas anteriormente. En la Tabla 4.33 se muestra un resumen de las fases identificadas por esta técnica.

Tabla 4.33. Especies identificadas mediante la técnica DR-UV los precursores catalíticos NbMo soportados sobre óxidos mixtos NiAl.

Muestra	Especies	Configuración
$\text{NbMo}/\text{OM5-NiAl-1CP}$	NiO , NiAl_2O_4	$\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$, $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ - $\text{Ni}^{2+}(\text{Td})$
$\text{NbMo}/\text{OM7-NiAl-6M}$	NiO , NiAl_2O_4	$\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$, $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ - $\text{Ni}^{2+}(\text{Td})$

Conclusiones parciales

Los análisis a partir de las técnicas de espectroscopia de absorción infrarrojo (FT-IR), difracción de rayos x (DRX) y espectroscopia de reflectancia difusa ultravioleta-visible (DR-UV), en los precursores catalíticos: $\text{NbMo}/\text{OM-CoAl}$ y $\text{NbMo}/\text{OM-NiAl}$, identificaron las bandas, picos de difracción y transiciones electrónicas característicos de las fases presentes en los sólidos obtenidos.

En el precursor $\text{NbMo}/\text{OM-CoAl-3M}$, se observó por difracción de rayos x (DRX) las fases: $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, CoNbO_4 , CoNb_2O_6 y NbO . No destacan líneas de difracción definidas, lo que indicaría que se trata de un material de muy baja cristalinidad. Las fases molibdato de aluminio $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ y niobato de cobalto III (CoNbO_4), presentaron los porcentajes más altos con valores de 53,4 y 36,5 % respectivamente. En menores proporciones se encuentran las fases niobato de cobalto II (CoNb_2O_6) y óxido de niobio con valores de 8,3 % y 12,6 % respectivamente.

La parametrización de SD de la función Kubelka-Munk para el precursor $\text{NbMo}/\text{OM-CoAl-3M}$, permitió detectar las fases CoO_3 y CoAl_2O_4 y CoMoO_4 no identificadas por la técnica de difracción de rayos X, por su posible menor tamaño de partícula o por su alta dispersión sobre los precursores analizados. Los resultados de la SD de la función Kubelka-Munk, revelan un patrón de comportamiento similar para los precursores $\text{NbMo}/\text{OM5-NiAl-1CP}$ y $\text{NbMo}/\text{OM7-NiAl-6M}$, aunque algunas bandas ligeramente más intensas fueron observadas para el precursor $\text{NiMo}/\text{OM7-NiAl-6M}$ en el intervalo 410 a 440 nm asignadas a los iones $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$. Posiblemente asociadas a la naturaleza del soporte utilizado en este precursor.

En los precursores NbMo/OM-NiAl, se evidenciaron por difracción de rayos x (DRX) las fases Al_2NiO_4 y NiO. El método de síntesis (co-precipitación y radiación en horno microondas) y las variables (relación Ni/Al y pH) han influido en la conformación de fases distintas en ambos precursores con la consecuente variación en la distribución de las mismas. En el precursor NbMo/OM5-NiAl-1CP se encontraron presentes adicionalmente las fases: $Al_{0,5}Nb_{0,5}O_2$, $NiNb_2O_6$, NbO y MoO_2 ; mientras que en el precursor NbMo/OM7-NiAl-6M se observaron las fases: $Al_{0,5}Nb_{0,5}O_2$, $NiNb_2O_6$, NbO, $T-Nb_2O_5$ y MoO_3 .

4.3.4. Caracterización de catalizadores CoMo soportados en los óxidos mixtos seleccionados obtenidos de HDLs CoAl y NiAl mediante las técnicas FT-IR y DR-UV. Efecto del EDTA

A continuación se abordará la caracterización de precursores catalíticos CoMo, soportados sobre los óxidos mixtos seleccionados obtenidos de los HDLs: CoAl, NiAl, considerando el efecto del agente quelante Na-EDTA en el proceso de impregnación. Se seleccionaron los soportes que durante las reacciones de hidrotratamiento aportaron las mejores conversiones. En la serie de los soportes constituidos por los óxidos mixtos CoAl y NiAl se seleccionaron los sólidos rotulados: OM4-CoAl-3M y OM7-NiAl-6M. Para estos precursores catalíticos, no se incluyen las técnicas de difracción de rayos X (XDR) y análisis BET porque los complejos EDTA-Co, EDTA-Ni se descomponen a temperaturas superiores de 180 °C durante la etapa de sulfuración del precursor catalítico. En consecuencia las características de los precursores serían similares a las de los correspondientes soportes (Rana et al., 2007).

4.3.4.1. Sistema EDTA-CoMo/OM4-CoAl-3M

Espectroscopia de absorción infrarrojo (FT-IR)

En la Figura 4.67, se muestra el resultado obtenido por espectroscopia de absorción infrarrojo (FT-IR) para el precursor catalítico EDTA-CoMo soportado sobre el óxido mixto CoAl obtenido de la síntesis radiación en hornos microondas. Se observaron bandas en 3400 cm^{-1} , 2300 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} y 1350 cm^{-1} ; así como, un conjunto de bandas por debajo de 600 cm^{-1} que se han descrito con anterioridad. La banda observada alrededor de 1600 cm^{-1} pudiesen corresponder con los grupos carbonilo del EDTA (Toprak et al., 2012).

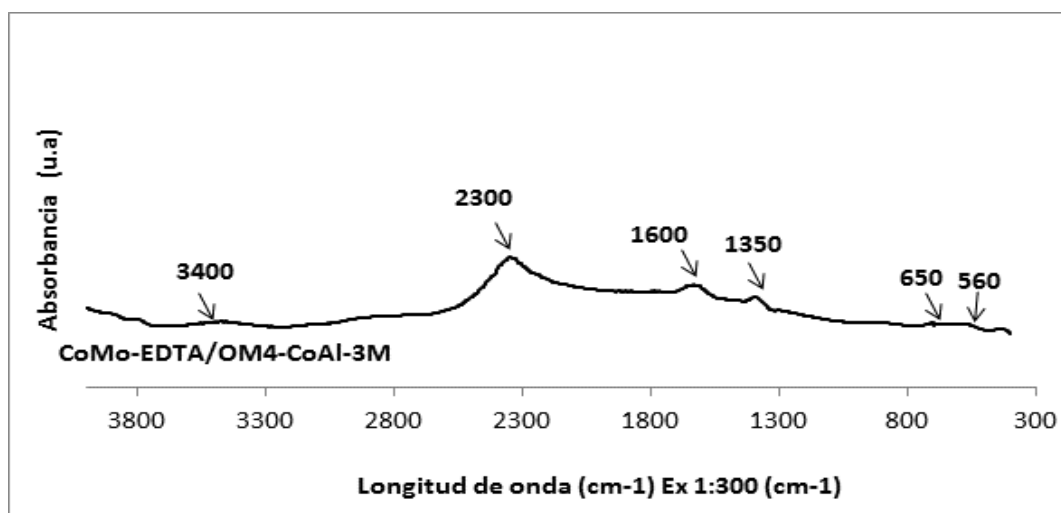


Figura 4.67. Espectro infrarrojo del precursor EDTA-CoMo soportados sobre óxidos mixtos provenientes de HDLs CoAl sintetizados por radiación en horno microondas.

Espectroscopia de reflectancia difusa ultravioleta-visible (DR-UV)

En las Figuras 4.68 y 4.69 se muestran los resultados obtenidos de la técnica DR-UV para el precursor catalítico EDTA-CoMo, soportado sobre el óxido mixto proveniente del HDLs CoAl seleccionado sintetizado por radiación en horno microondas.

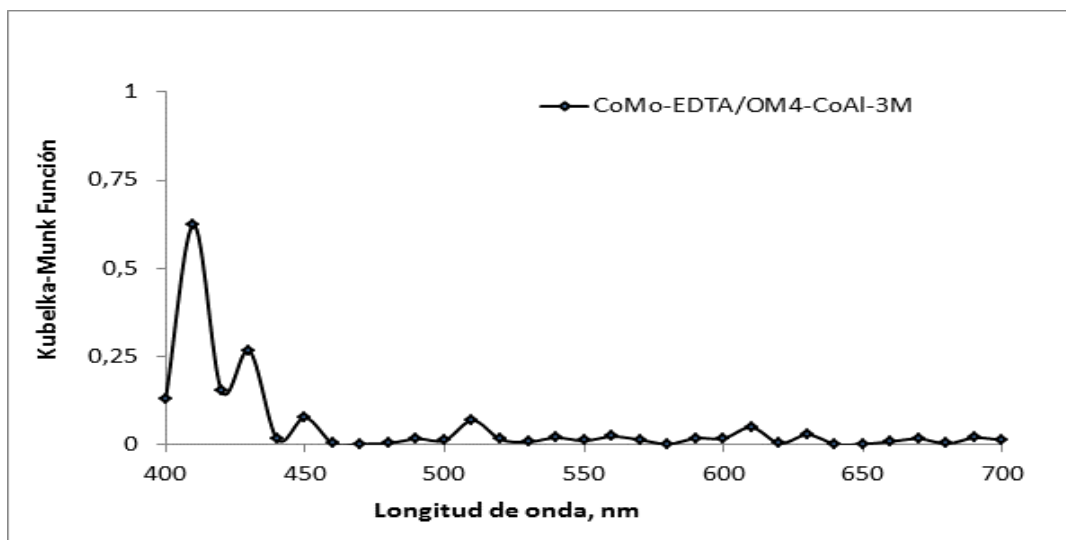


Figura 4.68. Espectro DR-UV precursor CoMo-EDTA soportado sobre óxidos mixtos provenientes de HDLs CoAl sintetizados por radiación en horno microondas.

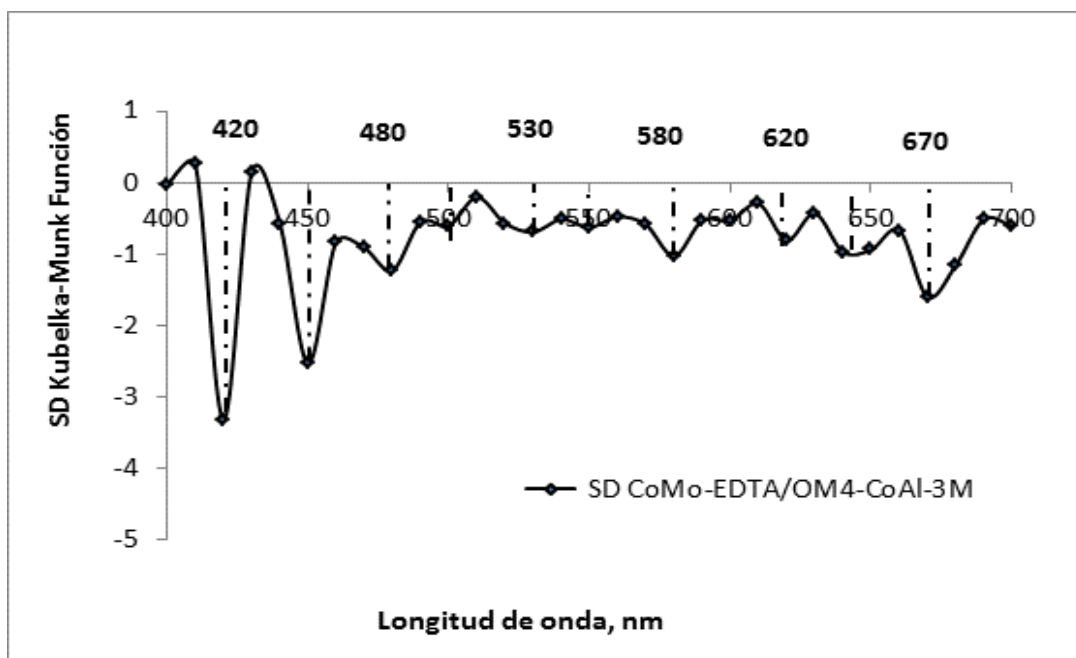


Figura 4.69. SD función Kubelka-Munk del precursor CoMo-EDTA soportado sobre óxidos mixtos provenientes de HDLs CoAl sintetizados por radiación en horno microondas.

Se observaron bandas alrededor de: 410, 430, 450, 510 y 610 nm, las cuales serán analizadas a través de la SD de la función Kubelka-Munk. Las tres bandas de absorción evidenciadas aproximadamente en 530 nm, 570-580 nm y 620-630 nm corresponden a la especie $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$, debido a la presencia de la espinela CoAl_2O_4 . La banda fuerte de absorción alrededor de 420 nm podría estar relacionada a la presencia de $\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$ de fase CoO_3 . Se han observado las bandas alrededor de 440, 460, 470-480, 530, 610 nm, que podrían ser asignadas al cúmulo CoMoO_4 típico del ión $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$.

Por otra parte, el complejo Co-EDTA exhibe intensidades alrededor de 480, 520-530 y 580 según lo reportado por Perveen *et al.*, (2013) correspondientes al ión $\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$. Estos resultados se correlacionan adecuadamente con las intensidades encontrados en la presente investigación. En la Tabla 4.34 se muestra un resumen de las fases identificadas por esta técnica.

Tabla 4.34. Especies identificadas mediante la técnica DR-UV los precursores catalíticos EDTA-CoMo soportados sobre óxidos mixtos CoAl

Muestra	Especies	Configuración
EDTA-CoMo/OM4-CoAl-3M	CoAl_2O_4 , CoO_3	$\text{Co}^{2+}(\text{Td})$, $\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$
	CoMoO_4 , Co-EDTA	$\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$, $\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$

4.3.4.2. Sistema EDTA-NiMo/OM7-NiAl-6M

Espectroscopia de absorción infrarrojo (FT-IR)

En la Figura 4.70, se muestra el resultado obtenido por espectroscopia de absorción infrarrojo (FT-IR) para el precursor catalítico EDTA-NiMo/óxido mixto de NiAl obtenido de la síntesis radiación en horno microonda. Se observaron bandas ya descritas con anterioridad para el precursor CoMo-EDTA/OM4-CoAl-3M.

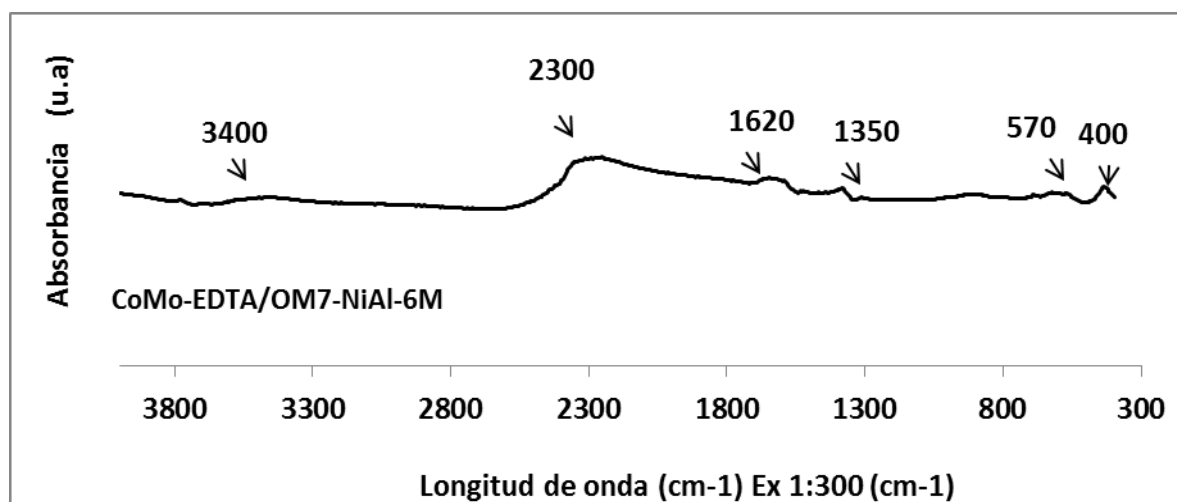


Figura 4.70. Espectro infrarrojo del precursor CoMo-EDTA soportados sobre óxidos mixtos provenientes de HDLs NiAl sintetizados por radiación en horno microondas.

Espectroscopia de reflectancia difusa ultravioleta-visible (DR-UV)

En las Figuras 4.71 y 4.72 se muestran los resultados obtenidos de la técnica DR-UV para el precursor catalítico EDTA-CoMo, soportado sobre el óxido mixto proveniente de los HDLs NiAl seleccionado sintetizado por radiación en horno microondas.

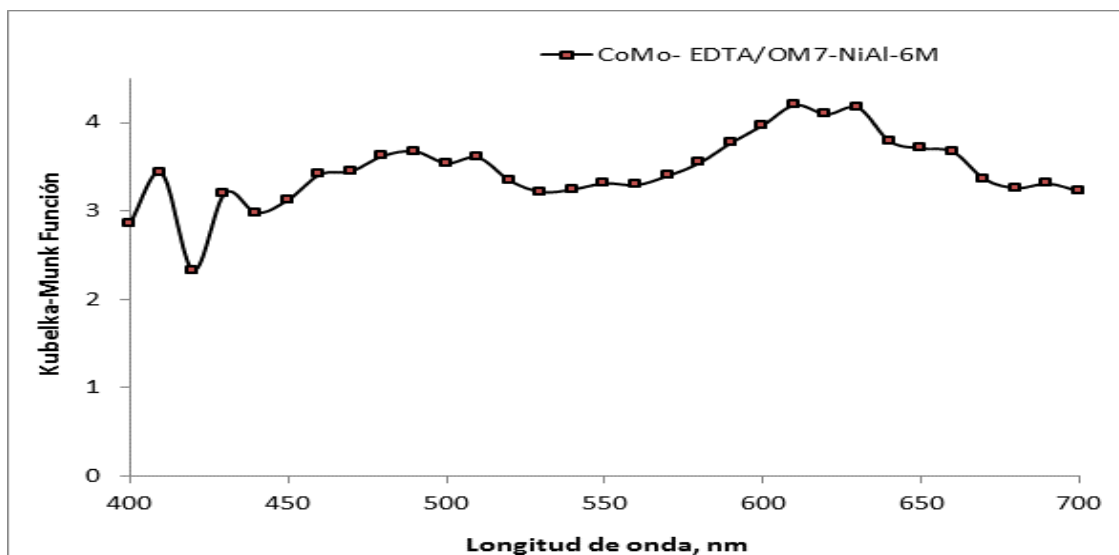


Figura 4.71. Espectro DR-UV del precursor CoMo-EDTA soportado sobre óxidos mixtos provenientes de HDLs NiAl sintetizados por radiación en horno microondas.

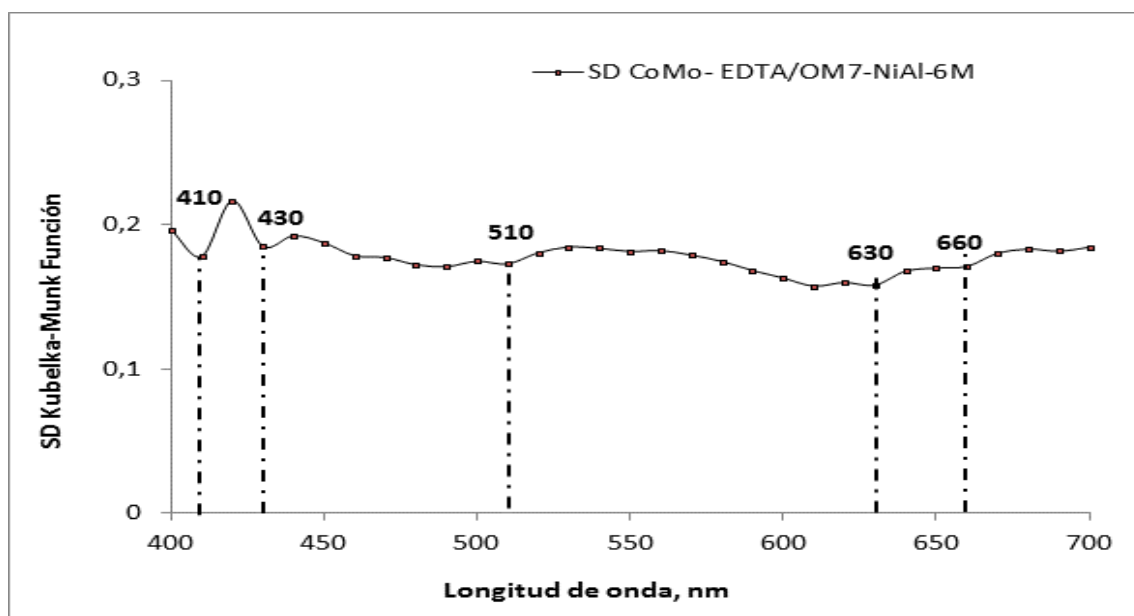


Figura 4.72. SD función Kubelka-Munk del precursor CoMo-EDTA soportado sobre óxidos mixtos provenientes de HDLs NiAl sintetizados por radiación en horno microondas.

Se observaron ligeras bandas alrededor de: 420, 440, 530-560, 620 y 680 nm, las cuales fueron analizadas a través de la SD de la función Kubelka-Munk. Las bandas detectadas entre 420 y 460 nm correspondiente al ion $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$; así como las bandas en el intervalo entre 630 y 670 nm pertenecientes al ion $\text{Ni}^{2+}(\text{Td})$, son las asociadas a la espinela Al_2NiO_4 . La fase NiO presentó dos bandas, una muy ligera alrededor de 510 nm correspondiente a especies $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$, asignada a la transferencia de carga, ligeramente observada en el precursor. La segunda banda, con una mayor intensidad a 410 nm asignada al ion $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$. Las bandas débiles evidenciadas alrededor 460, 510 y 610 nm, pudieran representar a cúmulos CoMoO_4 con el ion $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$. Por otra parte, las bandas observadas en el precursor analizado entre 410 y 430 nm, y 660 nm, pudieran ser asignadas a especies de NiMoO_4 con iones $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ y $\text{Ni}^{2+}(\text{Td})$ respectivamente. No fueron claramente evidentes las intensidades que se han reportado alrededor de 480, 520-530 y 580 correspondientes al ion $\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$ del complejo Co-EDTA (Perveen et al., 2013). En la Tabla 4.35 se muestra un resumen de las fases identificadas por esta técnica.

Tabla 4.35. Especies identificadas mediante la técnica DR-UV los precursores catalíticos EDTA-CoMo soportados sobre óxidos mixtos NiAl

Muestra	Especies	Configuración
EDTA-CoMo/OM7-NiAl-6M	NiO , NiAl_2O_4	$\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$, $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ - $\text{Ni}^{2+}(\text{Td})$
	CoMoO_4 , NiMoO_4	$\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$, $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ - $\text{Ni}^{2+}(\text{Td})$

Conclusiones parciales

Los análisis a partir de las técnicas de espectroscopia de absorción infrarrojo (FT-IR) y espectroscopia de reflectancia difusa ultravioleta-visible (DR-UV), en los precursores catalíticos: EDTA-CoMo/OM-CoAl y EDTA-NiMo/OM-NiAl permitieron identificar las bandas y transiciones electrónicas características de las fases presentes en los sólidos obtenidos.

La parametrización de la SD de la función Kubelka- Munk, permitió detectar las fases: CoAl_2O_4 , CoO_3 , CoMoO_4 y Co-EDTA en el precursor EDTA-CoMo/OM-CoAl y las fases Al_2NiO_4 , NiO , CoMoO_4 , NiMoO_4 y Ni-EDTA en el precursor EDTA-CoMo/OM-NiAl.

Referencias bibliográficas

- Abellán, G., Coronado, E., Martí-Gastaldo, C., Pinilla-Cienfuegos, E., Ribera, A. (2010). Hexagonal nanosheets from the exfoliation of $\text{Ni}^{+2}\text{-Fe}^{+3}$ LDHs: a route towards layered multifunctional materials. *Journal of Materials Chemistry*. 20, 7451-7455.
- Abellán, G., Coronado, E., Martí-Gastaldo, C. Waerenborgh, J., Ribera A. (2013). Interplay between chemical composition and cation ordering in the magnetism of Ni/Fe layered double hydroxides. *Inorganic Chemistry*. 52 (17), 10147–10157.
- Abelló, S., Medina, F., Tichit, D., Ramirez, J.P., Groen, J.C., Sueiras, J.E., Salagre, P., Cesteros, Y. (2005). Aldol condensations over reconstructed Mg-Al hydrotalcites: structure-activity relationships related to the rehydration method. *European Journal of Organic Chemistry*. 11. 728–734.
- Abelló, S., Bolshak, E., Montané, D. (2013). NiFe catalysts derived from hydrotalcitelike precursors for hydrogen production by ethanol steam reforming. *Applied Catalysis A: General*. 450, 261-274.
- Abolanle, S., Adekunle, John., A.O. Oyekunle., Oluwatobi, S., Oluwafemi, Abiodun., Joshua, Wasiu., O. Makinde, Aderemi., Ogunfowokan, Marcus., Eleruja, Eno. (2014). Comparative catalytic properties of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and NiO nanoparticles towards the degradation of nitrite (NO^{2-}) and nitric oxide (NO). *International Journal Electrochemical Science*. 9, 3008-3021.
- Afanasiev, P., Chistophe, H., Geantet, M. (1995). Preparation of high surface area Mo/ZrO₂ catalysis by molten salt method: Application to hydrodesulfuratonp. *Journal of Catalysis*. 153, 17-24.
- Álvarez R., Tóffolo A., Pérez V., Linares C. (2010). Synthesis and characterization of CoMo/Zn–Al Mixed oxide catalysts for hydrodesulphuration of thiophene. *Catalysis Letter*. 137, 150-155.
- Allia, P., Coisson, M., Knobel, M., Tiberto, P., Vinai, F., (1999). Magnetic nanoparticle assemblies. *Physical Review B*. 60 (17). 12207-12218.
- Aramendía, M.A., Borau, V., Jiménez, C., Luque, J.M., Marinas, J.M., Ruiz, J.R., Urbano, F.J. (2001). Epoxidation of limonene over hydrotalcite-like compounds with hydrogen peroxide in the presence of nitriles. *Applied Catalysis. A: General*. 216 257.
- Armor, J.N., Braymer, T.A., Farris, T.S., Li, Y., Petrocelli, F.P., Weist, E.L. (1996). Calcined hydrotalcites for the catalytic decomposition of N_2O in simulated process streams. *Applied Catalysis B: Environmental*. 7, 397-406.
- Asokarajan, R., Neyvasagam, K., Milton, A. (2013). Simple Synthesis and characterization Studies of CoFe_2O_4 Nanocrystalline by co-precipitation process. *International Journal of Current Research*. 5(02), 113-115.
- Atanasov, M., D, Reinen. (1997). Non-local electronic effects in core-level photoemission, UV and optical electronic absorption spectra of nickel oxides *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 86, 185-199.
- Bailar, JC., Emeléus, HJ., Nyttorm, SR., Dickenson AFT. (1973). Inorganic compounds. Chem. Editorial Board Pergmon Press.
- Balaji S., R. Kalai Selvan., L, John Berchmans., S, Angappanb., K, Subramanian., C.O. Augustin. (2005). Combustion synthesis and characterization of Sn^{4+} substituted nanocrystalline NiFe_2O_4 . *Materials Science and Engineering B*. 119, 119-124.
- Basiev T.T., Sobol, A.A., Voronko, Y.K., Zverev, P.G. (2000). Spontaneous raman spectroscopy of tungstate and molybdate crystals for raman lasers. *Optical Materials*. 15(3), 205-216.
- Benaichouba B., Bussiere, P., Ponceblanc, H. (1990). NGR study of iron molybdates and iron-cobalt molybdates catalysts. *Hyperfine Interactions*. 57, 1741-1746.
- Benaichouba, B., Bussiere, P., Vedrine, J.C. (1995). In-situ M6ssbauer spectroscopic study of iron site evolution in iron and cobalt molybdates catalysts in propene oxidation reaction conditions. *Applied Catalysis A: General*. 130, 31-45.
- Benito, P., Labajos, F., Rives, V. (2004). Incidencia de la radiación microondas en la cristalinidad de materiales laminares. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 43(1), 58-56.
- Benito, P., Guínea, I., Herrero, M., Labajos, M. F., Rives, V. (2008). Microwave-assisted reconstruction of Ni,Al hydrotalcite-like compounds. *Journal of Solid State Chemistry*, 181, 987-996.

- Benito, P., Guínea, I., Herrero, M., Labajos, M., Rives, V. (2007). Incidence the microwave hydrothermal treatments on the crystallinity properties of hydrotalcites like compounds. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 633(11-12), 1815-1819.
- Benito, P., Labajos, F., Rives, V. (2009). Microwares and layered double hydroxides: A smoth understanding. *Pure and Applied Chemistry*. 81(8), 1459-1471.
- Benito, P., Labajos, F., Rives, V. (2006). Microwave-treated layered double hydroxides containing Ni^{2+} and Al^{3+} . The effect of added Zn^{2+} . *Journal of Solid State Chemistry*. 179, 3784-3797.
- Bookin, A., Drits, A. (1993). Polytype diversity of the hydrotalcite-like minerals. I. Possible polytype and their diffraction features. *Clays and Clay Minerals*. 41(5), 551-557.
- Borello F., Zecchina, A., Morterra, C. (1967). Infrared study of methanol adsorption on Aerosil. I. Chemisorption at room temperature. *Journal Physical Chemystri*. 71(9), 2938-2945.
- Brindley, G.W., Kikkawa, S. (1979) A crystal-chemical study of Mg,Al and Ni,N hydroxy-perchlorates and hydroxycarbonates. *American Mineralogist*. 64, 836-843.
- Brito, J.L., Barbosa, A.L. (1997). Effect of phase composition of the oxidic precursor on the activity of the sulfided molybdates of Fe(II), Co(II), and Ni(II). *Journal Catalysis*. 171, 467-475.
- Brown, G., Gastuche, M.C., Mortland, M.M. (1967). Mixed magnesium-aluminium hydroxides. I. Preparation and characterization of compounds formed in dialysed systems. *Clay Minerals*. 7, 177-201.
- Busca, G., Costantino, U., Montanari, T., Ramis, G., Resini, C., Sisan, M,. (2010). Nickel versus cobalt catalysts for hydrogen production by ethanol steam reforming: Ni-Co-Zn-Al catalysts from hydrotalcite-like precursors. *Journal International Journal of Hydrogen Energy*. 35, 5356-5366.
- Busca G., Lorenzelli, V., Ramis, G., Willey, R. (1993b). Surface sites on high-area spinel-type metal oxides. *Langmuir*. 9, 1492-1499.
- Busca G., Ramis, G., Prieto, M.C., Sánchez, V. (1993a). Preparation and characterization of $\text{Fe}_2\text{-xCr}_x\text{O}_3$ mixed oxide. *Journal of Materials Chemistry*. 3, 665-673.
- Cavaní, F., Trifiro, F., Vaccari, A. (1991). Hidrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, 11, 171-301.
- Charanjit, S., Goyal, A., Singhal, S. (2014). Nickel-doped cobalt ferrite nanoparticles: efficient catalysts for the reduction of nitroaromatic compounds and photo-oxidative degradation toxic dyes. *Nanoscale*. 6, 7959-7970.
- Cheng, H., Lu, X., Zhang, Y., Ding, W. (2009). Hydrogen production by reforming of simulated hot coke oven gas over nickel catalysts promoted with lanthanum and cerium in a membrane reactor. *Energy Fuels*. 23, 3119-3125.
- Chmielarz, Lucjan., Małgorzata, Rutkowska., Piotr, Kuśtrowski., Marek, Drozdek., Zofia, Piwowarska., Barbara, Dudek., Roman, Dziembaj., Marek, Michalik. (2011). An influence of thermal treatment conditions of hydrotalcite-like materials on their catalytic activity in the process of N_2O decomposition. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 105,161-170.
- Clause O., B, Rebours., F, Trifiró., A. Vaccari. (1992). Preparation and characterization of nickel-aluminum mixed oxides obtained by thermal decomposition of hydrotalcite-type precursors. *Journal of Catalysis*. 133 (1), 231-246.
- Crepaldi, E.L., Valim, J.B. (1998). Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Química Nova*. 21 (3), 300-311.
- Cornelli, R.A., Vera, C.R., Parera, J.M. (1995). Influence of ZrO_2 crystalline structure and sulfate ion concentration on the catalytic activity of $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$. *Journal of Catalysis*. 151, 96-101
- Damyanova, S., Dimitrov, L., Petrov, L., Grange, P., (2003.b). Effect of niobium on the surface properties of $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ -supported Mo catalysts. *Applied Surface Science*. 214, 68-74.
- Dash, J.K., Chen, L., Topka, M.R., Dinolfo, P.H., Zhang L.H., Kisslinger, K., Lua, T.M., Wang, G-C. (2015). A simple growth method for Nb_2O_5 films and their optical properties. *RSC Advances*. 5, 36129–36139.
- De Moura A., De Oliveira, L., Pereira, P., Leda, R., Li, M., Longo, E., Varela, J.A. (2012). Photoluminescent properties of CoMoO_4 nanorods quickly synthesized and annealed in a domestic microwave oven. *Advances in Chemical Engineering and Science*. 2, (4), 465-473.

- Del Arco, M., Malet, P., Trujillano, R., Rives, V. (1999). Synthesis and characterization of hydrotalcites containing Ni(II) and Fe(III) and their calcination products. *Chemistry of Materials*. 11, 624-633.
- De Stefanis, A., Kaciulis, S., y Pandolfi, L., (2007). XPS analysis of several zeolitic and claybased nanoporous materials for C4 hydrocarbon conversions. *Microporous and Mesoporous Materials*. 99, 64-71.
- Dias L., Vieira, A. (2011). Synthesis and properties of $A_6B_2(OH)_{16}Cl_2 \cdot 4H_2O$ (A = Mg, Ni, Zn, Co, Mn and B = Al, Fe) materials environmental applications. *Materials Research Bulletin*. 46, 1346-1251.
- Dimas, G., Rivera, J., Lucio, C., De los Reyes, J., González, V., Hernández, T., (2014). *Desorption of furfural from bimetallic Pt-Fe oxides/alumina catalysts*. *Materials*. 7, 527-541.
- Di-Li, J., Liu, M. (2015). Synthesis of $Fe_2(MoO_4)_3$ microspheres by self-assembly and photocatalytic performances. *New Journal Chemistry*. 39, 1910-1915.
- Djellal-Saiah, F., Bao-Lian, S., Nourredine, B. (2009). Nickel-iron layered double hydroxide (LDH): Textural properties upon hydrothermal treatments and application on dye sorption. *Journal of Hazardous Materials*. 165, 206-217.
- El-Kemary M., Nagy, N., El-Mehasseb, I. (2013). Nickel oxide nanoparticles: Synthesis and spectral studies of interactions with glucose. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 16, 1747-1752.
- Faro, A.C., Grange, P., Dos Santos, A. (2002). Niobia-supported nickel-molybdenum catalysts: Characterisation of the oxide form. *Physical Chemistry Chemical Physics* 4, 3997-4007.
- Feldmann, C. (2001). Preparation of nanoscale pigment particles. *Advanced Materials*. 13 (17), 1301-1303.
- Ferguson, J., Fielding, P.E. (1972). The origins of the colours of natural yellow, blue, and green sapphires. *Australian Journal of Chemistry*, 25, 1371-1385.
- Fornasari, G., Gazzano, M., Matteuzzi, D., Triffiró, F., Vaccari, A. (1995). Structure and reactivity of high-surface-area Ni/Mg/Al mixed oxides. *Applied Clay Science*. 10, 69-82.
- Frost, R.L., Reddy, B.J. (2006). Thermo-Raman spectroscopic study of the natural layered double hydroxide manasseite. *Spectrochim. Acta, Part A*. 65, 553-559.
- Frost, R.L., Keeffe, E.C., Reddy, B.J. (2010). Characterisation of Ni carbonate-bearing minerals by UV-Vis-NIR spectroscopy. *Transition Metal Chemistry*. 35 (3). 279-287.
- Furnier M., Louis, C., Che, M., Chiquin, P., Masure, D. (1989). Polyoxometallates as models for oxide catalysts: Part I. An UV-visible reflectance study of polyoxomolybdates: Influence of polyhedra arrangement on the electronic transitions and comparison with supported molybdenum catalysts. *Journal of Catalysis*. 119(2), 400-414.
- Gailey K.D., Palmer R.A. (1972). Natural circular dichroism of $Co(H_2O)_6^{2+}$ and $Cu(H_2O)_6^{2+}$ in a chiral lattice. *chem. Physics Letters*. 13. 176-180.
- Gabrovska, M., Edreva-Kardjieva, R., Tenchev, K., Tzvetkov, P. (2011). Effect of co-content on the structure and activity of Co-Al hydrotalcite-like materials as catalyst precursors for CO oxidation. *Applied Catalysis A: General*, 399, 242-251.
- Gallardo, J.M., Sánchez, V., Busca, G. (2000). Estudio FT-IR de la superficie de óxidos mixtos de Fe y Ga mediante la adsorción de moléculas prueba. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 39(3), 223-228.
- Genty, E., Brunet, J., Poupin, C., Casale, S., Capelle, S., Massiani, P., Siffert, S., Cousin, R. (2015) Co-Al mixed oxides prepared via LDH route using microwaves or ultrasound: Application for catalytic toluene total oxidation. *Catalysts*. 5, 851-867.
- Han, K.N., Narita, E., Lawson, F. (1982). The coprecipitation of Co(II) and Ni(II) with Fe(III), Cr(III) and Al (III) from aqueous ammoniacal solutions. *Hidrometallurgy*. 8, 365-377.
- Heracleous, E., Lee, A.F., Wilson, K., Lemonidou, A.A. (2005). Investigation of Ni-based alumina-supported catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene: structural characterization and reactivity studies. *Journal of Catalysis* 231, 159-171.
- Hernandez-Moreno, J.M., Ulibarri, M.A., Rendon, J.L., Serna, C.J. (1985). IR characteristics of hydrotalcite-like compounds. *Physics and Chemistry of Minerals*. 12, 34-38.
- Herrero, M., Benito, P., Labajos, F., Rives, V. (2007). Stabilization of Co^{2+} in layered double hydroxides (LDHs) by microwave-assisted ageing. *Solid State Chemistry*. 180, 873-884.
- Isa, N., Noel, W.J., Othman, F., Ahmad, M.R. (2008). Studies on adsorption/desorption of carbon dioxide with respect to thermal regeneration of hydrotalcites. International conference on environment (ICENV).

- Jehng, M., Wachs, I. (1990). Recent catalytic applications of niobium-based materials. *Catalysis Today*. 8, 37-41.
- Jinhua, Y., Zhigang, Z., Akiyuki, M. (2003). A novel series of water splitting photocatalysts NiM_2O_6 ($\text{M}=\text{Nb}$; Ta) active under visible light. *International Journal of Hydrogen Energy*. 28, 651-655.
- Joshi, S., Manoj, K., Sandeep, C., Geetika, S., Mukesh, J., Singh, V.N. (2014). Structural, magnetic, dielectric and optical properties of nickel ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation method. *Journal of Molecular Structure*. 1076, 55-62.
- Kanazirev V., Dimitrova, R., Price, G.L., Yu, A., Kustov, L.M., Kazansky, V.B. (1990). Characterization of some bifunctional catalysts for oil refining and petrochemistry by means of model reactions. *Journal of Molecular Catalysis*. 70, 111-117.
- Kannan, S., Kishore, D., Hadjiivanov, K., Knözinger, H. (2003). FTIR study of low-temperature CO adsorption on MgAl -hydrotalcite and its calcined forms. *Langmuir*. 19 (14), 5742-5747.
- Kannan, S., Swamy, C.S. (1999). Catalytic decomposition of nitrous oxide over calcined cobalt aluminium hydrotalcites. *Catalysis Today*. 53, 725-737.
- Kannan, S., Velu, S., Ramkumar, V., Swamy, C.S. (1995). Synthesis and physicochemical properties of cobalt aluminium hydrotalcites. *Journal of Materials Science*. 30, 1462-1468.
- Katsuhisa, Tanaka., Seisuke, Nakashima., Koji, Fujita., Kazuyuki, Hirao. (2003). High magnetization and the Faraday effect for ferrimagnetic zinc ferrite thin film. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 15 (30). L469-L474.
- Kayano, M., Ogawa, M. (2006). Preparation of large platy particles of CoAl layered double hydroxides. *Clays and Clay Minerals*. 54 (3). 382-389.
- Kloprogge, J.T., Hickey, L., Frost, R., (2004). The effects of synthesis pH and hydrothermal treatment on the formation of zinc aluminium hydrotalcites. *Journal of Solid State Chemistry. Elsevier Inc.* 177, 4047-4057.
- Kloprogge, J.T., Frost, R.L. Rives, V. (2001). Layered double hydroxides: Present and future. *Nova Science Publishers*. 139-192.
- Kloprogge, J.T., Frost, R.L. (1999). Infraed emission spectroscopic study of the transformation of Mg , Ni , Co -hydrotalcite catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 184, 61-71.
- Kovanda, F., Kolousek, D., Cílová, Z., Hulínský, V. (2005). Crystallization of synthetic hydrotalcite under hydrothermal conditions. *Applied Clay Science*. 28, 101- 109.
- Kow, KH., Lim, TT., Dong, Z. (2008). Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review. *Water Research*. 42, 1343-1368.
- Kustrowski, P., Sulkowska, D., Chmielarz, L., Rafalska-Lasocha, A., Dudek, B., Dziembaj, R. (2004). Influence of thermal treatment conditions on the activity of hydrotalcite-derived Mg-Al oxides in the aldol condensation of acetone. *Microporous and Mesoporous Materials*. 78, 11-22.
- Labajos, MF., Rives, V. (1996). Thermal Evolution of Chromium(III) Ions in Hydrotalcite-like Compound. *Inorganic Chemistry*. 35. 5313-5318.
- Labajos, MF., Rives, V., Ulbarri, M.A. (1992). Effect of hydrothermal and thermal treatments on the physicochemical properties of Mg-Al hydrotalcite-like materials. *Journal of Materials Science*. 27, 1546-1552.
- Lenglet M., Bizi, M., Jorgensen, C.K. (1990). Influence de la distribution cationique et de la nature des interactions magnetiques sur intensite des transitions de paires de ion Fe^{3+} dans quelques spinelles mixtes. *Journal of Solid State Chemistry*. 86, 82-87.
- Leroux, F., El Moujahid, C., Taviot-Guého, J., Jean-Pierre, B.J. (2001). Effect of layer charge modification for $\text{Co} \cdot \text{Al}$ layered double hydroxides: study by X-ray absorption spectroscopy. *Solid State Science*. 3, 81-92.
- León, G.A., van de Water, G., Leendert, B., Jaap, B., Versluijs-Helder, M, Bert, W., De Jong, K.P. (2006). Spatially resolved UV-vis microspectroscopy on the preparation of alumina-supported Co Fischer-Tropsch catalysts: Linking activity to Co distribution and speciation. *Journal of Catalysis*. 242, 287-298.
- Liao, L., Zhao, N., Xia, Z. (2012). Hydrothermal synthesis of Mg-Al layered double hydroxides (LDHs) from natural brucite and $\text{Al}(\text{OH})_3$. *Materials Research Bulletin*. 47, 3897-3901.
- Lidström, P., Tierney, J., Wathey, B., Westman, J. (2001). Microwave assisted organic synthesis - a review. *Tetrahedron*. 57, 9225-9283.

- Liotta, L.F., G. Pantaleo., A. Macaluso., G. Di Carlo., G. Deganello. (2003). CoO_x catalysts supported on alumina and alumina-baria: influence of the support on the cobalt species and their activity in NO reduction by C₃H₆ in lean conditions *Applied Catalysis A: General*. 245, 167-177.
- Loaiza-Gil, A., La Cruz, M.A. (2006). Caracterización de catalizadores de hierro y cobalto soportados sobre sílice sintetizados en ambiente ácido y básico. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*. 26,1-2.
- London, J., Bell, A., (2004). Infrared spectra of carbon monoxide, carbon dioxide, nitric oxide, nitrogen dioxide, nitrous oxide, and nitrogen adsorbed on copper oxide, *Journal Catalysis*. 31(1), 32-40.
- López-Cordero, R., Lazaro, J., García-Fierro, J., Lopez-Agudo, A. (1988). Influencia de la preparación sobre los perfiles RTP y actividad para HDS de catalizadores de MoO₃/Al₂O₃. Actas del XI Simposio Iberoamericano de Catálisis 3, 563-570.
- López, J, Espinoza-Beltrán, F.J., Zambrano, G., Gómez, M.E., Prieto, P. (2012). Caracterización de nano-partículas magnéticas de CoFe₂O₄ y CoZnFe₂O₄ preparadas por el método de co-precipitación química. *Revista Mexicana de Física*. 58, 293-300.
- Lu, Y., Zheng, J., Liu, J. y Mu, J., (2007). Fe-containing mesoporous silicates with macrolamellar morphology. *Microporous and Mesoporous Materials*. 106, 28-34.
- Macario, A., Katovic, A., Giordano, G., Lucolano, F., Caputo, D., (2005). Síntesis, caracterización y propiedades magnéticas de Fe/MCM-48. *Microporous and Mesoporous Materials*. 81. 139-145.
- Macías, M.A., Henao, J.A. (2011). Uso de la corrección del ensanchamiento instrumental para el analisis microestructural mediante método de Rietveld. *Revista Colombiana de Física*. 43 (3), 718-722.
- Manning, P.G. (1967). The optical absorption spectra of some andradites and the identification of the ⁶A₁ + ⁴A₁, ⁴E transition in octahedrally bonded Fe³⁺. *Canadian Journal of Earth Sciences*. 4, 1039-1047.
- Manning, P.G. (1977). Charge-transfer interactions and the origin of color in brown vesuvianite. *Canadian Mineral*. 15, 508-511.
- Marques A., Motta, F.V., Leite, E.R., Pizani, P.S., Varela, J.A., Longo, E., De Melo, D.M.A. (2008). Evolution of photoluminescence as a function of the structural order or disorder in CaMoO₄ nanopowders. *Journal of Applied Physics*. 104. (4), 043505-1- 043505-6.
- Millet, J.M.M., Ponceblanc, H., Coudurier, G., Herrmann, J.M., Védrine, J.C. (1983). Study of molybdate based catalysts. II. Synergy effect between bismuth molybdates and mixed iron and cobalt molybdates in mild oxidation of propene. *Journal Catalysis*. 142, 381-391.
- Medeiros, P.N, Gomes, F., Bomio, M.R.D., Santos, I M.G., Silva, M.R.S., Paskocimas, C.A., Lic, M.S., Motta, F.V. (2015). Influence of variables on the synthesis of CoFe₂O₄ pigment by the complex polymerization method. *Journal of Advanced Ceramics*. 4(2), 135-141.
- Mendiboure, A., Schollhora, R. (1986). Formation and anion exchange reactions of layered transition metal hidroxiides Ni_{1-x}M_x(OH)₂(CO₃)_{x/2}(H₂O)_x (M = Fe,Co). (1986). *Chemistry of Minerals*. 23 (6), 819-837.
- Mendes, F., Pérez, C., Soares, R., Noronha, F., Schmal, M., (2003). Ammonium complex of niobium as a precursor for the preparation of Nb₂O₅/Al₂O₃ catalysts. *Catalysis Today*, 78(1), 449-458.
- Mey D., Brunet, S., Canaf, C., Maugé, F., Bouchy, C., Diehl, F. (2004). HDS of a model FCC gasoline over a sulfide CoMo/Al₂O₃ catalyst: effect of the addition of potassium. *Journal Catalysis*. 227, 436-447.
- Mills, S.J., Whitfield, P.S., Kampf, A.R., Wilson, S.A., Dipple, G.M., Raudsepp, M. (2012). Contribution to the crystallography of hydrotalcites: the crystal structures of woodallite and takovite. *Journal of Geosciences*. 57, 273-279.
- Miyata S. (1975). The syntheses of hydrotalcite-like compounds and their structures and Physico-chemical properties I: the systems Mg²⁺-Al³⁺-NO₃, Mg²⁺-Al³⁺-Cl⁻, Mg²⁺-Al³⁺-ClO₄, Ni²⁺-Al³⁺-Cl⁻ and Zn²⁺-Al³⁺-Cl⁻. *Clays and Clay Minerals*. 23, 369-375.
- Morpurgo, S., Lojacono, M., Porta, P. (1994). Pillared hydroxycarbonates and mixed oxides. Part 1. Copper–zinc–cobalt–aluminium system. *Journal of Materials Chemistry*. 4, 197-204.
- 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 A: General*. 185, 53-63.

- Muroyama, Hiroki., Ryo, Nakase., Toshiaki, Matsui., Koichi, Eguchi. (2010). Ethanol steam reforming over Ni-based spinel oxide. *International Journal of Hydrogen Energy*. 35 (4), 1575-1581.
- Narita, E., Yamagishi, T., Aizu, K., Han, K.N. (1999). The formation of layered hydrotalcite like compounds by coprecipitation of Co (II) and Ni (II) with Al (III) in aqueous ammoniacal solutions. *International Journal of Mineral Processing*. 29, 267-278.
- Negrón, G., Soto, L., Guerra, A., Lomas, L., Méndez, J. (2000). Preparación de hidrotalcitas mediante radiación de microondas. *Revista de la Sociedad Química de México*. 44 (4), 251-256.
- Nikolenko N.V., Kozhevnikov, I.V., Kostyniuk, A.O., Bayahia, H., Yu, K. (2017). Preparation of iron molybdate catalysts for methanol to formaldehyde oxidation based on ammonium molybdoferate(II) precursor. *Journal of Saudi Chemical Society*. 21 (1), S231-S239.
- Noronha, B., Perez, C.A., Martín, S., Fréty, R. (1999). Determination of cobalt species in niobia supported. *Catalysts*. 11, 2861-2867.
- Nyquist, R., Kagel, R. (2012). *Handbook of infrared and Raman spectra of inorganic compounds and organic salts*. Volume 4, 3-4, Academic Press. USA.
- Nyutu, E., William, C., Conner, S., Auerbach, C., Chen, S., Suib, L. (2007). Ultrasonic nozzle spray in situ mixing and microwave-assisted preparation of nanocrystalline spinel metal oxides: nickel ferrite and zinc aluminate. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (5), 1407-1414.
- Oh, J.M., Hwang, S.H., Choy, J.H. (2002). The effect of synthetic conditions on tailoring the size of hydrotalcite particles. *Solid State Ionics*. 151, 285-291.
- Otten, D., Petersen, P., Saykally, R. (2007). Observation of nitrate ions at the air/water interface by UV-second harmonic generation. *Chemical Physics Letters*. 449, 261-265.
- Oudghiri-Hassani, H. (2015). Synthesis, characterization and catalytic performance of iron molybdate $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ nanoparticles. *Catalysis Communications*. 60, 19-22.
- Ovejero, G., Rodríguez, A., Vallet, A., García, J. (2013). Ni/Fe supported over hydrotalcites precursors as catalysts for clean and selective oxidation of Basic Yellow 11: Reaction intermediates determination. *Chemosphere*. 90, 1379-1386.
- Oliver-Tolentino, MA., Vázquez-Samperio, J., Manzo-Robledo, A., González-Huerta, R., Flores-Moreno, J.L., Ramírez-Rosales, D., Guzmán-Vargas, A. (2014). An Approach to understanding the electrocatalytic activity enhancement by super exchange interaction toward OER in alkaline media of Ni-Fe LDH. *Journal Physical Chemistry*. 118, 22432-22438.
- Palmer, S., Frost R., Nguyen, T. (2009). Hydrotalcites and their role in coordination of anions in Bayer liquor: anion binding in layered double hydroxides. *Coordination Chemistry Reviews*. 253, 250-267.
- Prado-Gonjal, J., Morán, E. (2011). Síntesis asistida por microondas de sólidos inorgánicos. *Anales de la Real Sociedad Española de Química*. 107(2), 129-136.
- Parida, K., Satpathy, M., Mohapatra, L. (2012). Incorporation of Fe^{3+} into Mg/Al layered double hydroxide framework: Effects on textural properties and photocatalytic activity for H_2 generation. *Journal of Materials Chemistry*. 22, 7350-7357.
- Pérez, M., Ruano-Casero, R.J., Rives, V. (2004). Preparation and properties of Co-Fe mixed oxides obtained by calcination of layered double hydroxides. *Ceramics-Silikáty*. 48 (4), 145-154.
- Pérez-Ramírez, J., Mul, G., Moulijn, J.A. (2001). In situ fourier transforms infrared and laser raman spectroscopic study of the thermal decomposition of CoAl; NiAl hydrotalcites. *Vibrational Spectroscopic*. 27, 75-88.
- Perreux L., Loupy, A. (2001). A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium, and mechanistic considerations. *Tetrahedron*. 57, 9199-9223.
- Pérez-Ramírez, J., Overeijnder, J., Kapteijn, F., Moulijn, J. A. (1999). Structural promotion and stabilizing effect of Mg in the catalytic decomposition of nitrous oxide over calcined hydrotalcite like compounds. *Applied Catalysis B: Environmental*. 23, 59-73.
- Perveen, A., Teimoor, N., Iftikhar, I.N. (2013). Preparation of Cobalt (III) complexes with trans-1,2-diaminocyclohexane N,N',N'-tetra acetic acid (CDTA) and ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA). *African Journal of Pure and Applied Chemistry*. 7(6), 218-224.

- Puxley, D.C., Kitchener, I.J., Komodromos, C., Parkyns, N.D., Poncelet, G., Grange, P., Jacobs, P.A. (1983). The effect of preparation method upon the structures, stability and metal/support interactions in nickel/alumina catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 16, 237-271.
- Rajendra, G., Sang-Youn, C., Rajaram, M., Sung-Hwan, H., Oh-Shim, J. (2011). Cobalt ferrite nanocrystallites for sustainable hydrogen production application. *International Journal of Electrochemistry*. ID 729141, 6 pages.
- Rana, M.S., Ramírez, J., Gutiérrez-Alejandro, A., Ancheyta, J., Cedeño, L., Maity, S.K. (2007). Support effects in CoMo hydrodesulfurization catalysts prepared with EDTA as a chelating agent. *Journal of Catalysis*. 246, 100-108.
- Rangappa, D., Naka, T., Kondo, A., Ishii, M., Kobayashi, T., Adschiri, T. (2007). Transparent CoAl₂O₄ hybrid nano pigment by organic ligand-assisted supercritical water. *Journal of American Chemical Society*. 129(36), 11061-11066.
- Rey F., Fornés, V., Rojo, J.M. (1992). Thermal decomposition of hydrotalcites. An infrared and nuclear magnetic resonance spectroscopic study. *Journal Chemical Society Faraday Transactions*. 88 (15), 2233-2238.
- Reichle, W.T., Kang, S.Y., Everhardt, D.S. (1986). The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral. *Journal Catalysis*. 101, 352-359.
- Rinaldi, R., Fujiwara, F.Y., Schuchardt, U. (2007). Chemical and physical changes related to the deactivation of alumina used in catalytic epoxidation with hydrogen peroxide. *Journal Catalysis*. 245-454.
- Rivera-Ortega, J.A., Fetter, G., Bosch-Giral, P. (2006). Caracterización de catalizadores básicos tipo hidrotalcita sintetizados por irradiación de microondas. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. 5(3), 263- 268.
- Rives, V., Kannan, S. (2000). Layered double hydroxides with the hydrotalcite-type structure containing Cu²⁺, Ni²⁺ and Al³⁺. *Journal of Materials Chemistry*. 10, 489-495.
- Robertson, L., Duttine, M., Gaudon, M., Demourgues, A. (2011). Cobalt-zinc molybdates as new blue pigments involving Co²⁺ in distorted trigonal bipyramids and octahedral. *Chemistry Materials*. 23 (9), 2419-2427.
- Rocha, Á., Faro Jr, A., Oliviero, L., Van Gestel, J., Maugé, F. (2007). Alumina, niobia, and niobia/alumina-supported NiMoS catalysts: Surface properties and activities in the hydrodesulfurization of thiophene and hydrodenitrogenation of 2,6-dimethylaniline. *Journal of Catalysis*. 252. 321-334.
- Rojas, E. (2013). Sistemas catalíticos Sb-V-O y Ni-Nb-O en reacciones de amonoxidación de hidrocarburos ligeros: combinación de estudios teóricos y "operando" como herramienta para el diseño de catalizadores eficaces. Memoria para optar al Grado De Doctor. Universidad Complutense de Madrid Facultad de Ciencias Químicas Departamento de Ingeniería Química.
- Romero, A., Ramírez, J., Cedeño L., (2003). Estudio de la activación y caracterización de catalizadores de Mo soportados en alúmina modificada con Nb. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. 2, 75-81.
- Ruan, H.D., Frost, L.D., Klopogge, J.T., Duong, L. (2002). Infrared spectroscopy of goethite dehydroxylation: III. FT-IR microscopy of in situ study of the thermal transformation of goethite to hematite. *Spectrochim Acta A*. 58 (5), 967-981
- Ruano-Casero, R.J., Pérez-Bernal, M.E., Rives, V. (2005). Preparation and properties of nickel and iron oxides obtained by calcination of layered double hydroxides. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 631, 2142-2150.
- Ruiyu, Z., Changlong, Y., Huiji, Z., Chenguang, L. (2003). Synthesis, characterization, and application of hydrotalcites in hydrodesulfurization of FCC gasolina. *Fuel Processing Technology*. 81, 201-209.
- Sánchez-Cantu, M., Pérez-Díaz, L.M., Maubert, A.M., Valente, J.S. (2010). Dependence of chemical composition of calcined hydrotalcite-like compounds for SOx reduction. *Catalysis Today*. 150, 332-339.
- Sato, T., Hiroshi, F., Tadashi, E., Masahiko, S., Atsumu, T. (1988). Synthesis of hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties. *Reactivity of Solids*. 5, (2-3), 219-228.
- Scavetta, E., Ballarin, G., Tonelli, M.D. (2009). Electrochemical behaviour of thin films of Co/Al layered double hydroxide prepared by electrodeposition. *Electrochimica Acta*. 54, 1027-103
- Seema, J., Manoj, K., Sandeep, C., Geetika, S., Mukesh, J., Singh, V.N. (2014). Structural, magnetic, dielectric and optical properties of nickel ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation method. *Journal of Molecular Structure*. 1076. 55-62.

- Seftel, E.M., Popovici, E., Beyers, E., Mertens, M., Zhu, H.Y., Vansant, E.F., Cool, P. (2010). New $\text{TiO}_2/\text{MgAl-LDH}$ nanocomposites for the photocatalytic degradation of dyes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 10(12), 8227-8233.
- Sherman, D., Waite, D. (1985). Electronic spectra of Fe^{3+} oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV. *American Mineralogist*, 70, 1262-1269.
- Sharma, S.K., Kushwaha, P.K., Srivastava, V.K., Bhatt, S.D., Jasra, R.V. (2007). Effect of hydrothermal conditions on structural and textural properties of synthetic hydrotalcites of varying Mg/Al ratio. *Industrial Engineering Chemistry*. 46, 4856-4865.
- Soto, M. (1998). Síntesis de catalizadores a partir de compuestos hidrotalcita. Universidad autónoma metropolitana. México. Trabajo especial de Grado Maestro en Química.
- Srivastava, M., Animesh, K., Ojha, S., Chaubey, A. (2009). Synthesis and optical characterization of nanocrystalline NiFe_2O_4 structures. *Journal of Alloys and Compounds*. 481, 515-519.
- Stevens, E. (2010). Introduction to organic chemistry I: Infrared spectroscopy examples. en línea). Universidad de Davidson. Carolina del Norte. Estados Unidos. Disponible en: www.chm.davidson.edu/erstevens/che202/IR_class.html.
- Stoyanova, A., Iordanova, R., Mancheva, M., Dimitriev, Y., (2009). Synthesis and structural characterization of MoO_3 phases obtained from molybdic acid by addition of HNO_3 and H_2O_2 . *Journal Optical Electron. Advanced Materials*. 11(8), 1127-1131.
- Sutton, D. (1975). Espectros electrónicos de los complejos de los metales de transición. Editorial Reverté.
- Tamura, H., Chiba, J., Ito, M., Takeda, T., Kikkawa, S., Mawatari, Y. (2006). Formation of hydrotalcite in aqueous solutions and intercalation of ATP by anion exchange. *Journal of Colloid and Interface Science*. 300, 648-654.
- Thomazeau, C., Martín, V., Afanaciev, P. (2000). Effect of support on the thermal decomposition of $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in the inert gas atmosphere. *Applied Catalysis A: General*. 199(1), 61-72.
- Thompson, H.A., Parks, G.A., Brown, G.E. (1999). Ambient-temperature synthesis, evolution, and characterization of cobalt-aluminum hydrotalcite-like solids. *Clays and Clay Minerals*. 47 (4), 425-238.
- Titulaer, M.K., Ben, J., John, G. (1994). The quantity of reduced nickel in synthetic takovite: Effects of preparation conditions and calcination temperature. *Clays and Clay Minerals*. 42, 249-258.
- Toprak, M. (2007). Synthesis and characterization of NiFe_2O_4 nano-octahedrons by EDTA assisted hydrothermal method. Departamento de Química. Universidad de Istanbul. 31- 658-666.
- Torrent, J., Barrón, V. (2002). Diffuse reflectance spectroscopy of iron oxides. Encyclopedia of Surface and Colloid Science. Recuperado el 17 de noviembre de 2015 de: <http://www.uco.es/>.
- Tu M., Shem, J., Chen, Y. (1997). Preparation, characterization and microcalorimetric studies of nickel-iron hydrotalcites and their decomposition. *Thermochim Acta*. 302, 117-124.
- Trujillano, R., Grimoult, J., Louis, C., Lambert, J.F., (2000). Studies in Surface Science and Catalysis (12th International Congress on Catalysis), Vol.130 (Part B), Corma A, Melo FV, Mendioroz S, Fierro JLG (eds.). Amsterdam (Holanda): Elsevier.
- Ulibarri, M.A., Pavlovic, I., Barriga, C., Hermosin, M.C., Cornejo, J. (1995). Hydrotalcite-like compounds as potential sorbents of phenols from waste. *Applied Clay Science*. 10 (1), 131-145.
- Uzunova, E., Klissurski, D., Kassabov, S. (1994). Nickel-iron hydroxide carbonate precursors in the synthesis of high-dispersity oxides. *Journal of Materials Chemistry*. 4, 153-159.
- van de Water, L., Leendert, B., Jaap, B., Marjan, V.H., Bert, W., de Jong, K. (2006). Spatially resolved UV-vis microspectroscopy on the preparation of alumina-supported Co Fischer-Tropsch catalysts: Linking activity to Co distribution and speciation. *Journal of Catalysis*. 242, 287-298.
- Vakros, J., Korulis, C., Lyurghiotis, A. (2002). Cobalt oxide supported γ -Alumina catalyst with very high active surface area prepared by equilibrium deposition filtration. *Langmuir*. 18 (2), 417-422.
- Vieira, C., Moreira R.L., Dias, A. (2009). Raman scattering and fourier transform Infrared spectroscopy of $\text{Me}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{Cl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Me) Mg, Ni, Zn, Co, and Mn) and $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hydrotalcites. *Journal Physical Chemistry C*, 113, 13358-13368.
- Wachs, I., (1995). Infrared spectroscopy of supported metal oxide catalysts. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 104(5), 143-149.

- Wang, J.F., Ponton, C.B., Harris, I.R. (2001). A study of the magnetic properties of hydrothermally synthesised Sr hexaferrite with Sm substitution. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 234, 233-240.
- Wang, Y., Zhang, Q., Shishido, T., Takehira, K. (2002). Characterizations of Iron-containing MCM-41 and Its catalytic properties in epoxidation of styrene with hydrogen peroxide. *Journal of Catalysis*. 209(1), 186-196.
- Xiong, P., Qun, C., Mingyang, H., Xiaoqiang, S., Xin, W. (2012). Cobalt ferrite-polyaniline heteroarchitecture: a magnetically recyclable photocatalyst with highly enhanced performances. *Journal Materials Chemistry*. 22, 17485-17493.
- Xu, X., Jiang, L., Lu, Z., Song, J., Li, Z. (2013). Influence of the pore structure of Ce/Mg/Al hydrotalcite-derived mixed oxides on its SO_x pick-up capacity. *Chinese Science Bulletin*. 58 (14), 1670-1674
- Zannoni, E., Cavalli, E., Toncelli, A., Tonelli, M., Bettinelli M. (1999). Optical spectroscopy of Ca₃Sc₂Ge₃O₁₂: Ni²⁺. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 60 (4). 449-455.
- Zapata, B., Bosch, P., Fetter, G., Valenzuela, M.A., Navarrete, J., Lara, V.H. (2001). Co(II)–Co(III) hydrotalcite-like compounds. *International Journal of Inorganic Materials*. 3 (1), 23-29.
- Zayat, M., Levy, D. (2000). CoAl₂O₄ Particles Prepared by the Sol-Gel and Citrate-Gel Methods. *Chemistry of Material*. 12, 2763-2769
- Zhaoping, L., Renzhi, M., Yasuo, E., Nobuo, I., Kazunori, T., Takayoshi, S. (2007). General synthesis and delamination of highly crystalline transition-metal-bearing layered double hydroxides. *Langmuir*. 23, 861-867.
- Zhou, S., Qian, Z., Sun, T., Xu, X., Xia, C. (2011), Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Cu–Ni–Al hydrotalcite. *Applied Clay Science*. 53, 627-633.
- Zhou, Z., Xue, H., Wang, J.M., Chan, J., Yu, T., Shen, Z.X. (2002). NiFe₂O₄ nanoparticles formed in situ in silica matrix by mechanical activation. *Journal of Applied Physics*. 91 (3), 6015-6020.
- Yu, J., Hai, Y., Cheng, B. (2011). Enhanced photocatalytic H₂-production activity of TiO₂ by Ni(OH)₂ cluster modification. *Journal Physical Chemistry C*. 115, 4953-4958.

CAPÍTULO V

PRESENTACIÓN DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

EVALUACIÓN CATALÍTICA

5.1. EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LOS PRECURSORES CoMo SOPORTADOS EN LOS ÓXIDOS MIXTOS DE HDLS CoAl, NiAl y NiFe EN REACCIONES DE HIDRODESULFURACIÓN E HIDROGENACIÓN DE MOLÉCULAS SONTA

5.1.1. Reacción HDS de tiofeno. Precursores catalíticos CoMo soportados sobre el sistema CoAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas

En la Figura 5.1 se muestra el comportamiento catalítico para la reacción de HDS de tiofeno en función del tiempo durante 200 min, para los precursores catalíticos CoMo soportados en óxidos mixtos CoAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas. Posterior a este tiempo de reacción, la conversión de tiofeno no presentó cambios en función del tiempo.

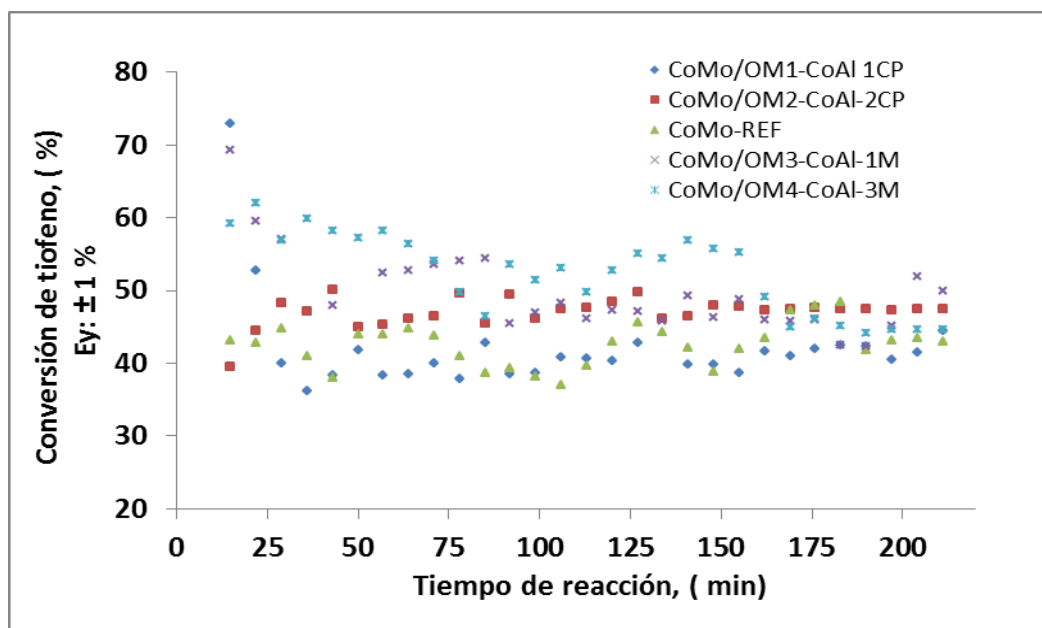


Figura 5.1 Conversión de los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de HDLs CoAl en la hidrodesulfuración de tiofeno.

En general, los precursores analizados presentan una disminución en su conversión, este descenso es producto de la desactivación del catalizador, asociada, posiblemente, a fenómenos como la sinterización, envenenamiento o la formación de coque (Fogler, 2008). Se observó una pérdida de conversión más pronunciada en los precursores CoMo/OM1-CoAl-1CP y CoMo/OM3-CoAl-1M. Estos cambios abruptos en la conversión podrían corresponder a la formación de coque, lo cual obstruye los sitios activos del catalizador haciéndolos menos activos en el tiempo (Furimsky y Massoth., 1993).

Mientras que los precursores CoMo/OM2-CoAl-2CP y CoMo/OM4-CoAl-3M, muestran una conversión relativamente constante durante mayor tiempo que los precursores antes citados.

En la Figura 5.2 se reporta la conversión alcanzada en el estado estacionario y los rendimientos de productos para todos los precursores catalíticos analizados. El producto mayoritario en todos los precursores catalíticos analizados en la HDS de tiofeno es n-butano (n-C4), seguido en menores proporciones de isómero i-butano (i-C4). Este comportamiento hacia mayor producción de n-C4, como producto principal, involucra la formación intermedia del isómero i-butano, con la consecuente hidrogenación hacia n-butano, siendo este el producto típico en una reacción de HDS de tiofeno (Owens y Amber., 1962). En la Figura 5.3 se representa el esquema de reacción de la HDS de tiofeno reportado por diferentes investigadores.

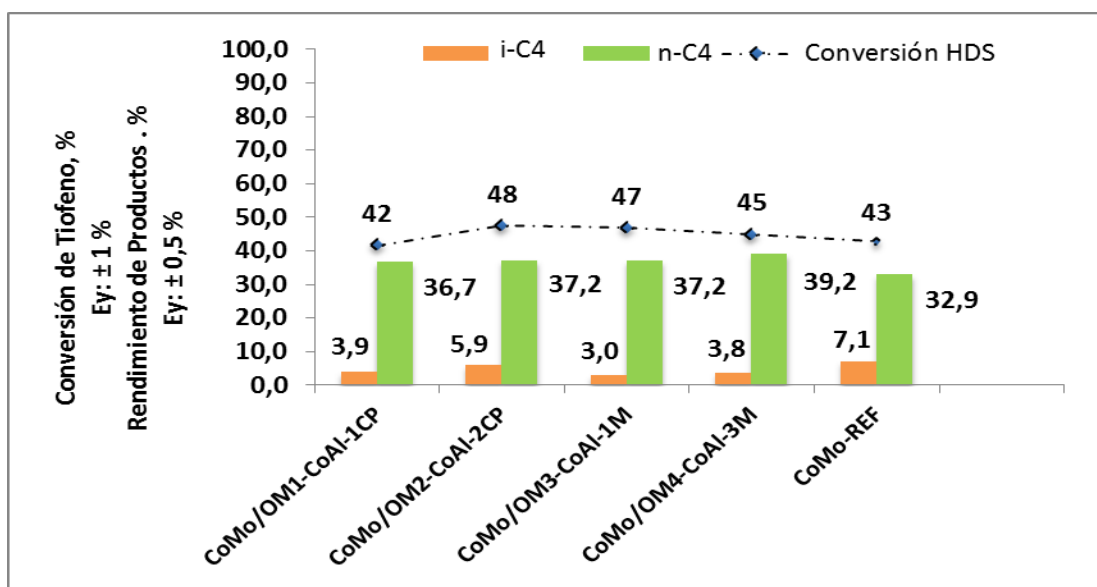
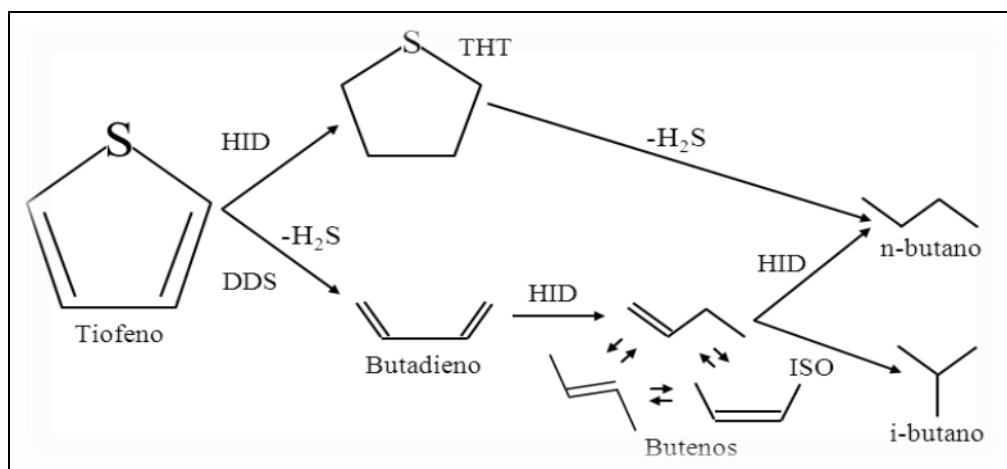


Figura 5.2. Conversión en el estado estacionario y rendimiento de los productos en la hidrodesulfuración de tiofeno de los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos CoAl.



El Kady *et al.*, (2011), Ramírez y Roa (2006) y Loftén (2004)

Figura 5.3. Esquema de reacción de la hidrodesulfuración de tiofeno.

Se observaron mayores porcentajes de conversión de tiofeno en los precursores CoMo/OM1-CoAl-2CP y CoMo/OM3-CoAl-1M con valores de 48 y 47 % respectivamente. En general, todos los precursores catalíticos formulados fueron ligeramente más activos a la reacción de HDS que el precursor CoMo-REF, el cual registró un porcentaje de conversión de tiofeno de 43 %, excepto para el precursor CoMo/OM1-CoAl-1CP quien reportó un 42 % de conversión. Los análisis de la SD de la función Kubelka-Munk (Figura 4.42) para esta serie de precursores catalíticos, exhiben para el ión Co, configuraciones conformacionales que pudieran relacionarse con los resultados obtenidos de conversión (Morales *et al.*, 1983). Los autores Duchet *et al.*, (1983) y de Beer *et al.*, (1981) demostraron que la presencia de $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$, constituye la formación de sitios activos para llevar a cabo las reacciones de HDS. En vista a estas consideraciones se relacionó la conversión de HDS con la fracción de $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ en cada precursor catalítico.

La Tabla 5.1 muestra los resultados obtenidos de las fracciones de especies $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$, $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$ y $\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$ para las fases CoMoO_4 , CoAl_2O_4 y CoO_3 respectivamente, estimadas para los precursores catalíticos, a través de la técnica DR-UV y la aplicación de la SD de la función Kubelka-Munk (Papadopoulou *et al.*, 2003). La formación del cúmulo CoMoO_4 con el ión $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$, podría ser el origen de la fase precursora de los sitios activos para HDS y el responsable de las conversiones obtenidas de los precursores que se detallará posteriormente (Morales *et al.*, 1983; Papadopoulou *et al.*, 2003).

Se evidenció que la fracción de iones $\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$ en 430 nm, asociada a la presencia de la especie Co_3O_4 sigue el siguiente orden: CoMo/OM1-CoAl-1CP > CoMo/OM4-CoAl-3M > CoMo/OM3-CoAl-1M > CoMo/OM2-CoAl-2CP con valores de: 0,50, 0,42 0,16 y 0,03 respectivamente. Las fracciones de las bandas asignadas a la configuración de los iones $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ para la fase CoMoO_4 se observaron intensas en los precursores CoMo/OM2-CoAl-2CP y CoMo/OM1-CoAl-1CP con valores de 0,55 y 0,42 respectivamente. En los precursores CoMo/OM4-CoAl-3M y CoMo/OM3-CoAl-1M las fracciones corresponden a 0,28 y 0,44. Con respecto a la fracción de iones $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$ asignados a la fase CoAl_2O_4 se obtuvo el siguiente orden: CoMo/OM3-CoAl-1M > CoMo/OM4-CoAl-3M > CoMo/OM2-CoAl-2CP > CoMo/OM1-CoAl-1CP con valores de 0,47; 0,44; 0,43 y 0,28 respectivamente.

Tabla 5.1. Fracciones de especies $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$, $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$ y $\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$ identificadas mediante la técnica DR-UV en los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos CoAl. Conversión de tiofeno en estado estacionario

Precursor Catalítico	Fracción ^a $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$	Fracción ^b $\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$	Fracción ^c $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$	Porcentaje de Especies (Td), %	Conversión de tiofeno (%)
CoMo/OM1-CoAl-1CP	0,42	0,30	0,28	28	42
CoMo/OM2-CoAl-2CP	0,55	0,02	0,43	43	48
CoMo/OM3-CoAl-1M	0,44	0,08	0,47	48	47
CoMo/OM4-CoAl-3M	0,28	0,28	0,44	44	45

a: $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})/(\text{Co}^{2+}(\text{Td})+\text{Co}^{2+}(\text{Oh})+\text{Co}^{3+}(\text{Oh}))$; b: $\text{Co}^{3+}(\text{Oh})/(\text{Co}^{2+}(\text{Oh})+\text{Co}^{3+}(\text{Oh})+\text{Co}^{2+}(\text{Td}))$; c: $\text{Co}^{2+}(\text{Td})/(\text{Co}^{2+}(\text{Td})+\text{Co}^{2+}(\text{Oh})+\text{Co}^{3+}(\text{Oh}))$.

En los precursores catalíticos CoMo/OM1-CoAl-1CP y CoMo/OM2-CoAl-2CP cuyos soportes fueron obtenidos por el método de co-precipitación, se presentaron conversiones de 42 y 48 % respectivamente. Este comportamiento pudiera estar influenciado por la fracción de 0,55 de iones $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ encontrada en el precursor CoMo/OM2-CoAl-2CP (Tabla 5.1), cuando se compara con la misma distribución de iones en el precursor CoMo/OM1-CoAl-1CP. Sin embargo, aunque las diferencias de

conversión no son tan diferentes estas pudiesen estar asociadas a la distribución del Co octaédrico-tetraédrico en los precursores analizados.

Las configuraciones $\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$ y $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$ asociadas a la conformación de las fases Co_3O_4 y CoAl_2O_4 respectivamente, son catalíticamente poco activas en la reacción de HDS (Digne *et al.*, 2007). Las diferencias obtenidas entre las fracciones en los iones $\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$ y $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$ con valores de 0,3-0,28 y 0,02-0,43 en los precursores CoMo/OM1-CoAl-1CP y CoMo/OM2-CoAl-2CP respectivamente, sugieren también ser las responsables de la marcada variación en la conversión de tiofeno, haciendo que el porcentaje de conversión en el precursor CoMo/OM1-CoAl-1CP se vea disminuido. En consecuencia, la menor conversión de tiofeno vendrá dada para el precursor CoMo/OM1-CoAl-1CP, asociada a la cantidad relativamente alta de estos iones $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$ y $\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$, que pudieran proveer interacciones metal-soporte que potencien la formación mayoritaria de fases inactivas tales como: CoO_3 y CoAl_2O_4 .

Para el caso de los precursores CoMo/OM3-CoAl-1M, CoMo/OM4-CoAl-3M, cuyos soportes fueron sintetizados mediante radiación en horno microondas, la mayor conversión de tiofeno se evidenció en el precursor rotulado CoMo/OM3-CoAl-1M con 47 %, el cual se correlaciona adecuadamente con la mayor fracción de $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ con un valor de 0,44 cuando se compara con la reportada para el precursor CoMo/OM4-CoAl-3M quien obtuvo una fracción de 0,28 y una conversión de 45 %. Para ambos precursores también se evidenció una disminución en la fracción del ión $\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$. En el precursor CoMo/OM3-CoAl-1M la fracciones de $\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$ y $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$ son de 0,08-0,47, menores a las encontradas para su homólogo CoMo/OM4-CoAl-3M con valores en estas fracciones por el orden de 0,28-0,44.

Estos resultados sugieren que el método de síntesis de los HDLs de partida de los soportes, pudiera estar afectando la distribución de las especies de $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ y $\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$. En consecuencia la reacción en general estaría controlada por la distribución de estas especies en la superficie del precursor. El balance adecuado entre las fracciones de iones $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ y $\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$ pudieran corresponderse con las conversiones encontradas en estos precursores.

En la Figura 5.4 se muestra la relación encontrada entre la fracción de $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ y la conversión de tiofeno. Tal como se indicó anteriormente, las mayores conversiones de tiofeno fueron obtenidas para los precursores CoMo/OM2-CoAl-2CP y CoMo/OM3-CoAl-1M, ambos exhiben mayores fracciones de $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ y menor presencia de $\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$. La menor conversión obtenida para los precursores CoMo/OM1-CoAl-1CP y CoMo/OM4-CoAl-3M, son debidas a la presencia mayoritaria de iones de $\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$ que desfavorecen la reacción de HDS mediante la conformación de fases difíciles de reducir y sulfurar (Digne *et al.*, 2007). Estos resultados se correlacionan con lo reportado por Morales *et al.*, (1983) y Papadopoulou *et al.*, (2003), quienes indican que las mayores conversiones en HDS de tiofeno, gasóleo de vacío y des-asfaltado del crudo proveniente de yacimiento Jacobo-Morichal, se obtendrán cuando en la superficie de precursor se encuentran cantidades mayoritarias de $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ que intervienen en la formación de la fase activa sulfurada responsable de la conversión HDS (Dufresne *et al.*, 1981 y Altamirano *et al.*, 2008).

Otro aspecto que es importante destacar, es la influencia de la relación molar Co/Al utilizada durante la síntesis de los HDLs de partida, en el predominio de las configuraciones del ión $\text{Co}^{2+}(\text{Td y Oh})$ y $\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$. Se observó que la relación Co/Al=3 empleada durante la síntesis de los HDLs por el método de co-precipitación a pH=9, para obtener el soporte del precursor CoMo/OM1-CoAl-1CP, promueven fracciones ligeramente mayores (0,42) en los iones $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ con respecto a las fracciones de los iones $\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$ por el orden 0,30 respectivamente.

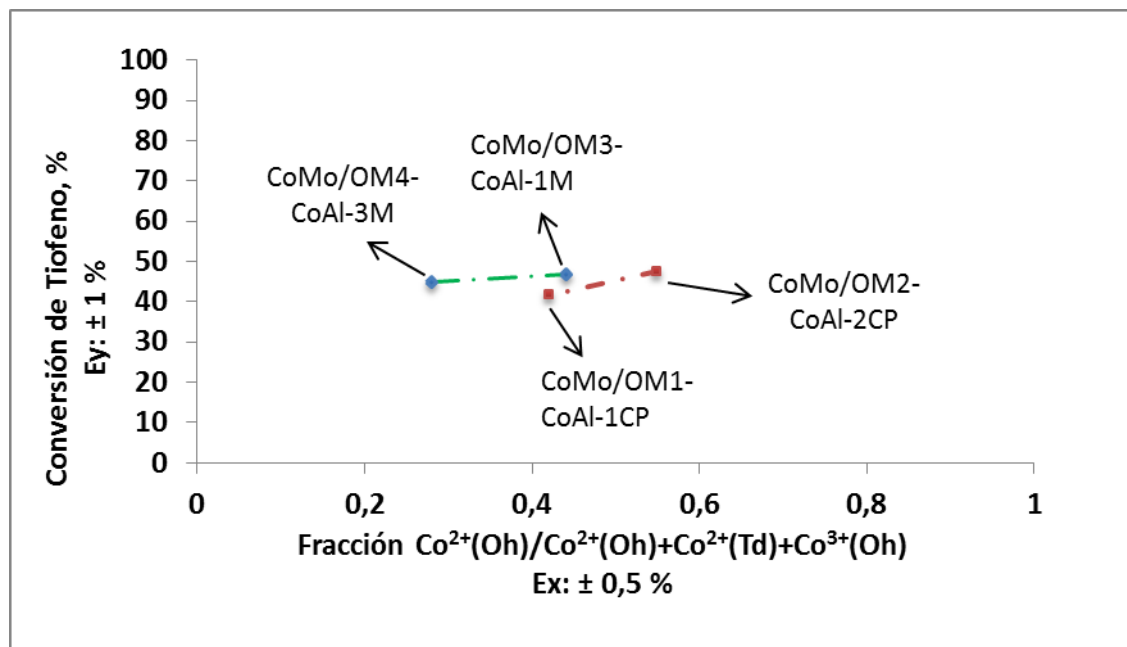


Figura 5.4. Dependencia de la conversión de tiofeno con la fracción de $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ en los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos CoAl.

Cuando se utiliza la relación $\text{Co}/\text{Al}=2$ en el precursor CoMo/OM2-CoAl-2CP, se promueve mayoritariamente la presencia del ión $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ frente al ión $\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$ con fracciones de 0,55 y 0,02 respectivamente (ver Tabla 5.1). En el caso de los precursores catalíticos CoMo/OM3-CoAl-1M y CoMo/OM4-CoAl-3M, soportados sobre los óxidos mixtos CoAl, obtenidos mediante la síntesis con una relación molar $\text{Co}/\text{Al}=3$ por el método de radiación en horno microonda, las diferencias entre las fracciones en las configuraciones $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ y $\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$, pudieran estar asociadas al pH durante la síntesis. Se observó que a $\text{pH}=11$ las fracciones de la configuración de iones $\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$ y $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ son similares en el precursor CoMo/OM4-CoAl-3M. Mientras que en el precursor CoMo/OM3-CoAl-1M el $\text{pH}=9$ favorece la presencia del ión $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$. Por tanto, la mayor conversión de tiofeno fue obtenida por el precursor CoMo/OM3-CoAl-1M, que se correlaciona adecuadamente con la mayor fracción del ión $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$. Este comportamiento podría estar relacionado con lo reportado por Morales *et al.*, (1983), por la migración de los iones $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$ hacia posiciones de $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ superficiales. Este hecho parece poner en evidencia un equilibrio entre $\text{Co}^{2+}(\text{Td}) \leftrightarrow \text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ que depende de la concentración existente del metal en el precursor, lo cual beneficia a la reacción de HDS.

La correlación de conversión en la HDS con la relación molar Co/Al , sugieren que la conversión en la HDS de tiofeno está fundamentalmente asociada con la cantidad de Co que pueda actuar como promotor, en superficie, así como también con el pH durante las síntesis de los HDLs de partida. La naturaleza de los sitios activos para la serie de precursores estudiados pudiese sugerir que ésta depende de la configuración adoptada por el Co en superficie y con el soporte (Lo Jacono *et al.*, 1977). Observándose que la configuración $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ promueve a la reacción de HDS.

Las mayores conversiones obtenidas en los precursores CoMo/OM2-CoAl-2CP y CoMo/OM3-CoAl-1M, pudiera explicarse por un balance adecuado entre los iones $\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$ y $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$, así como del $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$, responsable este último de la conversión HDS, previamente demostrada por: Brito y Barbosa *et al.*, (1997) y Barbosa (1993).

El catalizador CoMo/OM4-CoAl-3M muestra el máximo rendimiento hacia el n-C4 con 39,2 %, seguido de los precursores CoMo/OM2-CoAl-2CP y CoMo/OM3-CoAl-1M con igual porcentaje de

rendimiento alrededor de 37,2 % y finalmente 36,7 y 32,9 % de rendimiento para los precursores CoMo/OM1-CoAl-1CP y CoMo-REF respectivamente.

Al comparar la naturaleza de los soportes, no se observan diferencias importantes en cuanto a los porcentajes de n-C₄ obtenidos para los precursores analizados. Sin embargo, se observó que a medida que las fracciones de especies tetraédricas aumentan y le confieren un carácter ácido al precursor (Tabla 5.1), aumenta el porcentaje de n-C₄ obtenido (Brunet *et al.*, 2005). Esto ocurre en los precursores: CoMo/OM3-CoAl-1M CoMo/OM4-CoAl-3M y CoMo/OM2-CoAl-2CP. Este porcentaje de especies tetraédricas presentes en cada uno de los precursores analizados, se estimó a fin de poder establecer de manera cualitativa la acidez o basicidad de los precursores catalíticos. El porcentaje de acidez viene representado mediante el cociente entre la sumatoria de las intensidades de los iones en configuración tetraédrica de las fases involucradas, con la sumatoria de las intensidades de los iones en configuración tetraédricas y octaédricas respectivamente. Los resultados muestran que el orden de acidez de los precursores fue el siguiente: CoMo/OM3-CoAl-1M > CoMo/OM4-CoAl-3M ≈ CoMo/OM2-CoAl-2CP > CoMo/OM1-CoAl 1CP. La variación en el grado de acidez de estos precursores viene dada específicamente por la contribución del soporte en la formación de las nuevas fases en los precursores, ya que, la relación de impregnación del Co y Mo se mantiene constante para cada uno ellos.

Los porcentajes de rendimiento alcanzados para el isómero i-C₄ por los precursores CoMo/OM3-CoAl-1M, CoMo/OM4-CoAl-3M y CoMo/OM1-CoAl-1CP están en orden del: 3,0; 3,8 y 3,9 respectivamente. Para los precursores CoMo/OM2-CoAl-2CP y CoMo-REF se observaron porcentajes mayores alrededor de 5,2 y 7,1 % respectivamente. Este comportamiento podría ser explicado debido a un ligero cambio en la acidez superficial, en donde los grupos hidróxilos enlazados a especies metálicas superficiales incrementan la electronegatividad del metal resultando enlaces M-O fuertes y O-H débiles, que finalmente afectarían la acidez en los precursores.

5.1.2. Reacción de HID de ciclohexeno. Precursores catalíticos CoMo soportados sobre el sistema CoAl, sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas

En la Figura 5.5, se muestran las conversiones en función del tiempo de reacción para los precursores catalíticos CoMo soportados en los óxidos mixtos CoAl en la reacción de HID de ciclohexeno. Al igual que en la reacción de HDS de tiofeno, ambas series presentan un comportamiento típico de disminución en la conversión catalítica en los primeros instantes de reacción, debido a los fenómenos de desactivación antes mencionados o por cambios en la fase activa (Vivenes *et al.*, 2015). Luego de 50 min de reacción, los precursores analizados muestran mantener una conversión relativamente estable en el tiempo.

En la Figura 5.6 se reporta la conversión alcanzada en el estado estacionario y el rendimiento de productos para todos los precursores analizados en la reacción de HID de ciclohexeno. Los productos encontrados fueron: benceno, ciclohexano e hidrocarburos de bajo peso molecular (HBPM) no identificados.

El precursor CoMo/OM3-CoAl-1M presentó la conversión más alta 50 %, seguido por los precursores: CoMo/OM2-CoAl-2CP, CoMo-REF, CoMo/OM4-CoAl-3M y CoMo/OM1-CoAl-1CP con conversiones de: 34, 33, 32 y 30 % respectivamente. No se evidenciaron cambios importantes en la conversión de ciclohexeno para los precursores: CoMo/OM1-CoAl-1CP y CoMo/OM2-CoAl-2CP, comparado con el desempeño evidenciado en los precursores CoMo/OM3-CoAl-1M y CoMo/OM4-CoAl-3M, donde se observaron diferencias importantes, las cuales se explicaran más adelante.

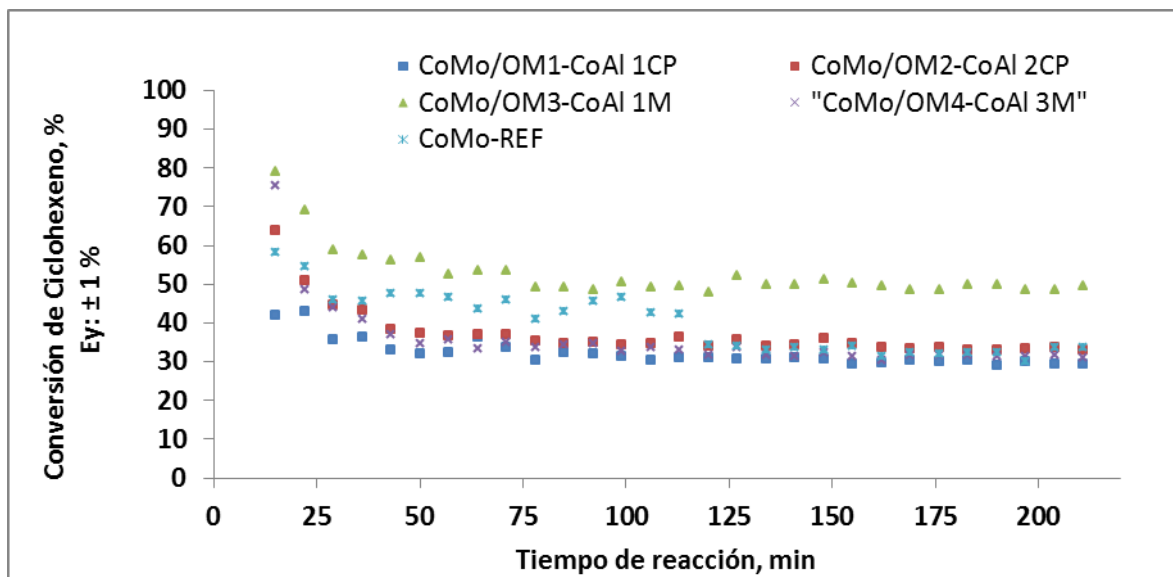


Figura 5.5. Conversión de los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos CoAl en la hidrogenación de ciclohexeno.

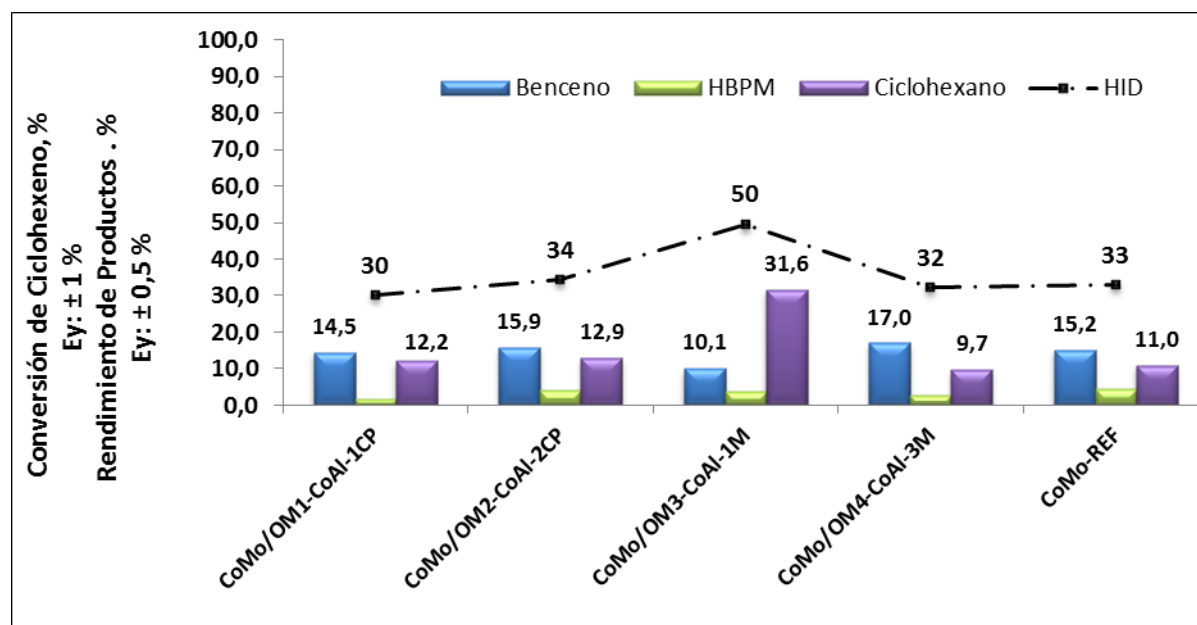


Figura 5.6. Conversión en el estado estacionario y rendimiento de los productos en la hidrogenación de ciclohexeno de los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos CoAl.

Se encontró (ver Figura 5.7) que las conversiones en HID están influenciadas también por la fracción de iones de $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ en los precursores, los cuales incrementan el número de sitios activos, para conformar fases de fácil reducción según lo establecido por Ramírez y Cuevas (1990). En la Figura 5.7 se muestra el comportamiento de la fracción de $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$, para cada uno de los precursores analizados frente a la conversión de ciclohexeno. Se encontró en los precursores analizados, que la conversión de

ciclohexeno aumenta en la medida que lo hace la fracción $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$, que se correlaciona adecuadamente con lo establecido por Ramírez y Cuevas (1990).

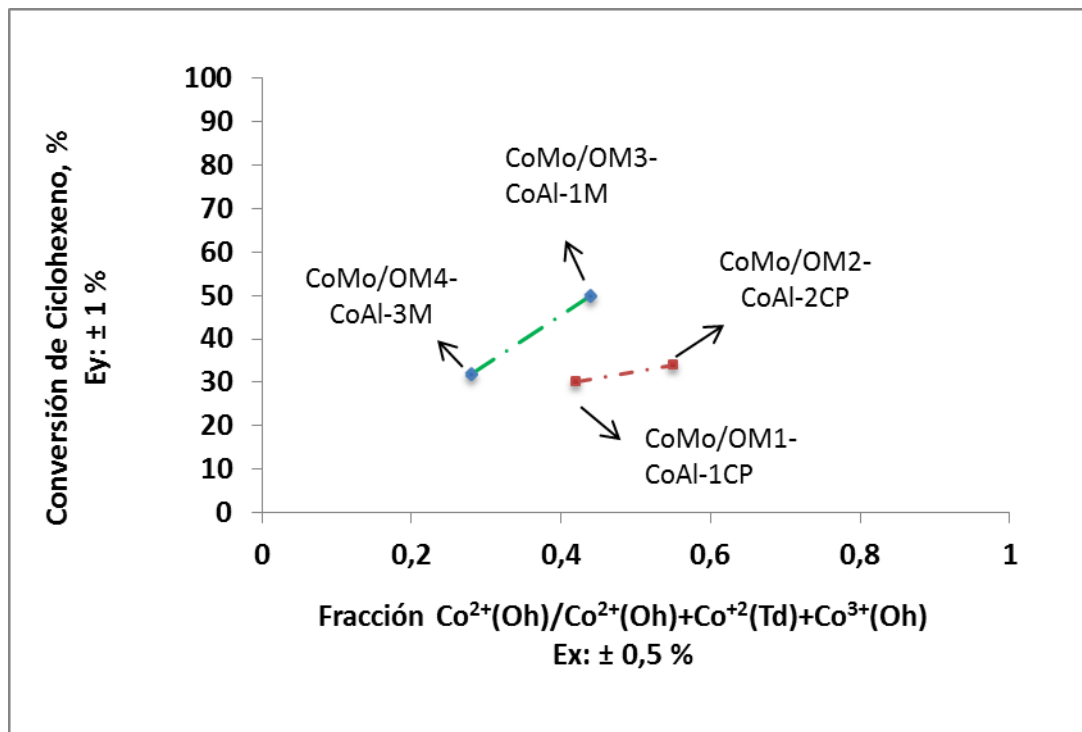
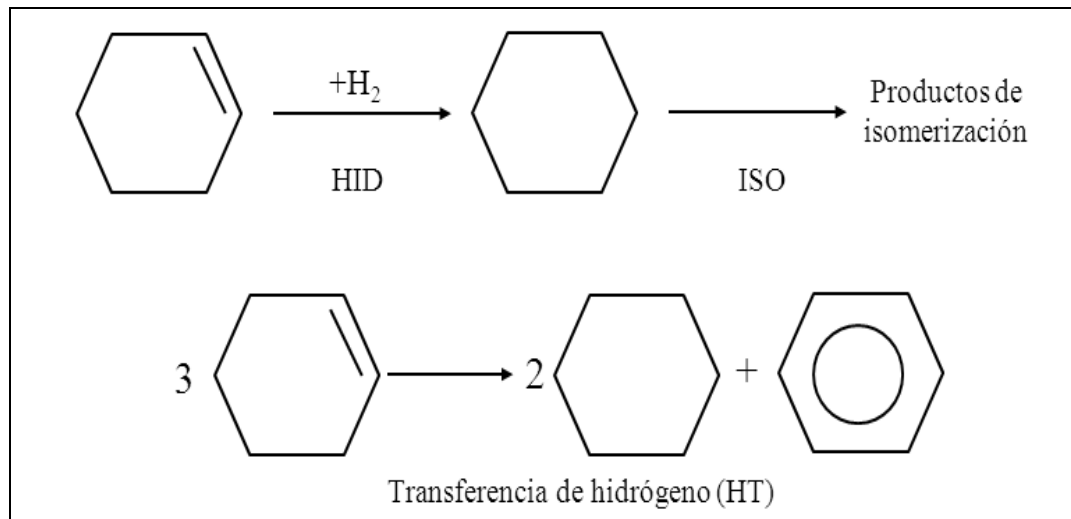


Figura 5.7. Dependencia de la conversión de ciclohexeno con la fracción de $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ en los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos CoAl.

En la Figura 5.8 se representa el esquema de reacción de la HID de ciclohexeno reportado por: El Kady *et al.*, (2011), Ahmed y Menoufy (2009), Chiranjeevi *et al.*, (2008) y Garg *et al.*, (2008), quienes señalan que la HID de ciclohexeno, a diferentes intervalos de temperatura, conlleva a la formación de productos de hidrogenación e isomerización.



Fuente: El Kady *et al.*, (2011), Ahmed y Menoufy (2009)

Figura 5.8. Esquema de reacción de la hidrogenación de ciclohexeno.

En la Figura 5.6 se observó que los productos mayoritarios de hidrogenación son el ciclohexano y el benceno. El ciclohexeno al ser hidrogenado a ciclohexano, experimenta una ruptura en el anillo (hidrogenólisis), este hecho es explicado por Sirjean *et al.*, (2006), mediante modelos cinéticos aplicados a la apertura selectiva de ciclo-alcanos, a presión atmosférica en un intervalo amplio de temperaturas (327 a 1727 °C). Luego de la hidrogenólisis, el n-hexano (n-C6) podría haber sido capaz de isomerizar (vía carbocatión), por posibles cambios en la acidez superficial durante la reacción. Por otra parte, Adžamić *et al.*, (2011), estudiaron las diferentes rutas de isomerización de mezclas de n-C5/n-C6 en catalizadores bi-funcionales. Sin embargo, en este trabajo, no se poseen patrones para asegurar su identidad por lo que se reporta como hidrocarburo de bajo peso molecular (HBPM) no identificado.

Este tipo de producto de reacción (HBPM) también fue observado en todos los precursores analizados durante la reacción de HID del ciclohexeno.

Con respecto a la aparición de benceno entre los productos de reacción, Kady *et al.*, (2011), proponen que esta reacción ocurre vía transferencia de hidrógeno, en donde existen moléculas de ciclohexeno que actúan como donadoras de hidrógeno y otras como receptoras. Esta diferencia en selectividades se puede explicar asumiendo que cuando las partículas metálicas no están bien reducidas, substraen el hidrógeno del ciclohexeno, para continuar su reducción y activación, produciendo así una cantidad considerable de benceno aún a temperaturas inferiores a 200 °C.

Para los precursores CoMo/OM1-CoAl-1CP y CoMo/OM2-CoAl-2CP se observaron rendimientos para benceno alrededor de 14,5 y 15,9 % respectivamente; mientras que para el ciclohexano se obtuvo rendimientos similares por el orden de 12,2 y 12,9 % respectivamente. En los precursores CoMo/OM3-CoAl-1M y CoMo/OM4-CoAl-3M, los porcentajes de benceno están alrededor de 10,1 y 17,0 % respectivamente y los de ciclohexano en 31,6 y 9,7 % respectivamente.

Para cada uno de los precursores analizados se reportó la selectividad HDS/HID (Figura 5.9), se observó que los catalizadores fueron más activos a la reacción de HDS que para la reacción de HID. Excepto el precursor CoMo/OM3-CoAl-1M, quien presentó un comportamiento similar tanto para la reacción de HDS de tiofeno como para la hidrogenación de ciclohexeno. Mey *et al.*, (2004) atribuyen que los soportes básicos pueden inhibir el proceso de hidrogenación, lo cual en parte, puede ser consecuencia de una modificación de las propiedades electrónicas de la fase de sulfuro, además sugieren que puede limitar la formación de coque y por lo tanto la desactivación del catalizador.

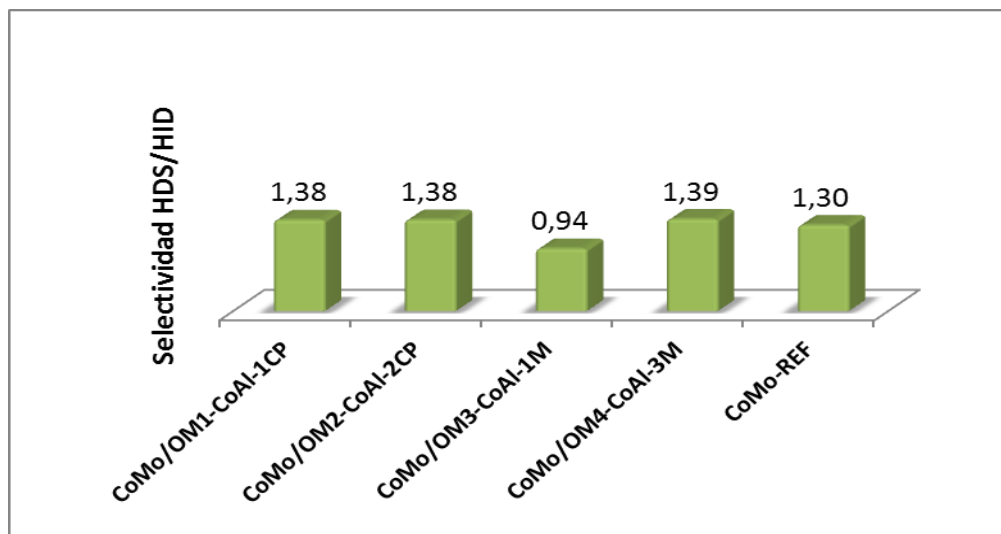


Figura 5.9 Selectividad (HDS/HID) de los precursores catalíticos CoMo sobre óxidos mixtos CoAl obtenidos por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas, para la HDS de tiofeno e HID de ciclohexeno.

Para este estudio, los precursores catalíticos exhiben cierto carácter básico (Tabla 5.1), expresado por el porcentaje de especies octaédricas (100-Td%), tipo de característica que podría estar propiciando mejores resultados para las reacciones de HDS en relación a la HID (Mey *et al.*, (2004)). Todos estos resultados son interesantes, ya que industrialmente es preferida la hidrodesulfuración a la hidrogenación, ya que esta última tiende a disminuir el octanaje de las fracciones de gasolina según lo refieren los autores: Mey *et al.*, (2004); Brunet *et al.*, (2005) y Pérez-Martínez *et al.*, (2012).

La Tabla 5.2 resume los parámetros texturales: área superficial (S_{BET}), volumen de poro (VP) y diámetro promedio de poro (D_{BJH}) para los HDLs, soportes y precursores con los mejores resultados en las reacciones de HDS y mejor relación de selectividad HDS/HID. Entre los precursores que utilizan como soporte el proveniente de la síntesis de los HDLs por co-precipitación se seleccionó el sólido rotulado: CoMo/OM2-CoAl-2CP, con el cual se obtiene mayor conversión de tiofeno y ciclohexeno. No fue considerada para estos precursores la relación HDS/HID por ser similar. En los precursores que utilizan como soporte el proveniente de la síntesis de los HDLs por radiación en horno microonda se seleccionó el sólido rotulado: CoMo/OM4-CoAl-3M, por exhibir una mejor relación HDS/HID al favorecerse la reacción de HDS de tiofeno.

Los soportes OM2-CoAl-2CP y OM4-CoAl-3M, fueron los utilizados para el diseño de los precursores NiMo, que se detallaran más adelante.

Tabla 5.2. Propiedades texturales de las hidrotalcitas, óxidos mixtos y precursores catalíticos seleccionados CoMo soportados sobre óxidos mixtos CoAl

Parámetros	Hidrotalcitas, HDLs		Soporte de óxidos mixtos, OM		Precursores Catalíticos, CoMo	
	HDLs-2CP	HDLs-3M	CoAl-2CP	CoAl-3M	OM2-CoAl-2CP	OM4-CoAl-3M
S_{BET} (m^2/g)	30	38	95	72	67	51
VP (cm^3/g)	0,150	0,320	0,479	0,445	0,314	0,319
D_{BJH} (Å)	237,0	260,2	158,1	176,4	338,8	188,6

S_{BET} : Área específica, VP: Volumen de poro; D_{BJH} : Diámetro promedio del poro método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). S_{BET}^* : 144 m^2/g ; VP^* : 0,435 m^3/g ; D_{BJH}^* : 71,6 Å. *: Precursor catalítico de referencia (CoMo-REF) CoMo/ γ - Al_2O_3

El área específica (S_{BET}) reportada en el Tabla 5.2 del HDLs-CoAl-3M fue de 38 m^2/g ligeramente superior a la obtenida para el HDLs-CoAl-1CP con un valor 30 m^2/g . Esta diferencia puede ser asociada a la naturaleza del método de síntesis por radiación en horno microondas. Por tratarse de un calentamiento rápido de toda la suspensión, se favorece la nucleación simultánea de todos los cristales produciendo un aumento en la porosidad de los sólidos (Benito *et al.*, 2007; Benito *et al.*, 2009).

Además, la interacción entre los cationes involucrados por la diferencia en la relación molar Co/Al utilizada durante la síntesis, hace que el distanciamiento entre ambos sea diferente; así como, el distanciamiento entre las láminas de brucita encontradas tal como se aprecia en la Tabla 4.2 por los valores de los parámetros a y c . En consecuencia, se obtendrán placas de hidrotalcitas más distanciadas que pudiera influir en áreas específicas ligeramente superiores. Además, se observó que la relación molar Co/Al=3 que fue utilizada durante la síntesis del HDLs-CoAl-3M aumenta el área específica volumen de poro y favorece el diámetro promedio de poros (Kawabata *et al.*, 2005).

En cuanto a los óxidos mixtos, se obtuvo para ambos métodos de síntesis, un incremento en el área específica comparado con los HDLs partida, asociada al colapso de la estructura tipo hidrotalcita

por la pérdida de agua, transformaciones térmicas, descomposición de los iones carbonato y nitratos durante el proceso de calcinación y migración de las fases de óxidos metálicas formadas (Costantino *et al.*, 2003 y Hernández *et al.*, 2003). El soporte proveniente del método de radiación de microondas exhibe un área específica 72 m²/g, la cual es menor que la obtenida para el soporte proveniente de la síntesis por co-precipitación (95 m²/g). La diferencia puede ser asociada al mayor tamaño de cristal registrado en los HDLs de partida por el método de co-precipitación, que por efecto de la calcinación pudieran estar generando mayor porosidad al óxido mixto. No se observaron diferencias importantes en el volumen de poro, en cambio sí se evidenciaron diferencias importantes en cuanto al diámetro promedio de poro.

Por otra parte, se observó que ambos precursores catalíticos presentaron una disminución del área específica cuando se compara con el soporte de partida, esto es debido, posiblemente, a la forma cómo probablemente estén los metales Mo y Co dispersos y ubicados en la superficie del soporte. El precursor catalítico CoMo/OM4-CoAl-3M presentó un menor área específica 51 m²/g, cuando se compara con 67 m²/g obtenido por el precursor catalítico CoMo/OM2-CoAl-2CP. El decremento puede explicarse por una menor dispersión de la fase activa en la superficie del soporte de tal manera, que produce un bloqueo parcial o completo de los poros (Vivenes *et al.*, (2015).

Yun *et al.*, (1995) postularon que, junto con las cavidades existentes entre partículas, existen poros debidos a la discontinuidad de la estructura por la introducción de defectos. Este hecho podría explicar la mayor área superficial en el precursor CoMo/OM2-CoAl-2CP. Este comportamiento ha sido propuesto también por Valenzuela *et al.*, (1997) y Pedraza y Nava., (2005).

El porcentaje de pérdida de área superficial con respecto a los soportes de partida para ambos precursores, está alrededor del 30 %. El bloqueo parcial de los poros trae consigo la disminución del área superficial por la presencia de la fase activa ubicada sobre estos soportes. Es importante destacar que no existe una correlación clara entre las conversiones obtenidas en las reacciones y los valores de área específica entre estos dos precursores, en todo caso las conversiones están influenciadas por las fracciones de especies Co²⁺(Oh) presente en estos sólidos.

Otro aspecto que es de importancia es la porosidad, para la mayoría de los sólidos analizados se encuentra en el rango de mesoporos (Tabla 5.2); con valores de diámetro promedio de poros de 237,0 y 260,2 Å para las hidrotalcitas HDLs-CoAl-2CP y HDLs-CoAl-3M sintetizadas por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas respectivamente. En los óxidos mixtos OM2-CoAl-2CP y OM4-CoAl-3M los diámetros de poros están alrededor de 158,1 y 176,4 Å respectivamente, también asignados como mesoporosos. Finalmente en los precursores, los diámetros de poro encontrados son de 338,8 Å y 188,6 Å para los precursores catalíticos CoMo/OM2-CoAl-2CP y CoMo/OM4-CoAl-3M respectivamente.

Las Figuras 5.10, 5.11 y 5.12 muestran las isothermas para los sólidos seleccionados correspondientes a las hidrotalcitas, óxidos mixtos y precursores catalíticos. En las hidrotalcitas (Figura 5.10) el comportamiento de la curva de adsorción-desorción de N₂ las permite clasificar de acuerdo a la sistematización IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), independientemente de la naturaleza del método de síntesis del sólido, como materiales Tipo IV típica de sólidos mesoporosos (Pedraza y Nava., 2005).

A bajas presiones relativas la adsorción de N₂ se observaron ligeros cambios indicativo de pequeña área específica de estos materiales. A elevadas presiones relativas (P/P_o>0,85) empiezan a llenarse los mesoporos y se forma la multicapa, produciéndose un brusco aumento del volumen de N₂ adsorbido debido la condensación capilar (Chuayplod y Trakarnpruk., 2009). Esta condensación capilar da lugar a que aparezcan lazos de histéresis tipo H1, característico de materiales con poros cilíndricos abiertos y cerrados o de aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones aproximadamente uniformes dispuestos de forma regular que muestran una distribución de tamaño de mesoporos estrecha (Pedraza y Nava., 2005).

Como se puede ver en la Figura 5.10 la distribución del tamaño de diámetro de poros para las hidrotalcitas HDLs-CoAl-1CP son de forma heterogénea (bi-modal) en dos intervalos, el primero en 6,85-12,84 nm centrado en 10 nm y el segundo 26,40-100 nm centrado en 66,80 nm. Para HDLs-CoAl-3M se observó una distribución homogénea signada por el intervalo 19,59-40,37 nm centrado en 27,31 nm, posiblemente debido al método de síntesis usado.

En la Figura 5.11 se muestran las isothermas de adsorción con N_2 para los soportes OM2-CoAl-2CP y OM4-CoAl-3M respectivamente, siendo éstas de tipo IV. De acuerdo con la clasificación IUPAC, corresponden a sólidos con estructuras mesoporosas con histéresis H1. La isoterma del soporte OM2-CoAl-2CP presentó forma irregular signada por la presencia de dos inflexiones por el incremento en los valores de presión relativa, la primera en $P/P_o = 0,60$ y la segunda en $P/P_o = 0,80$.

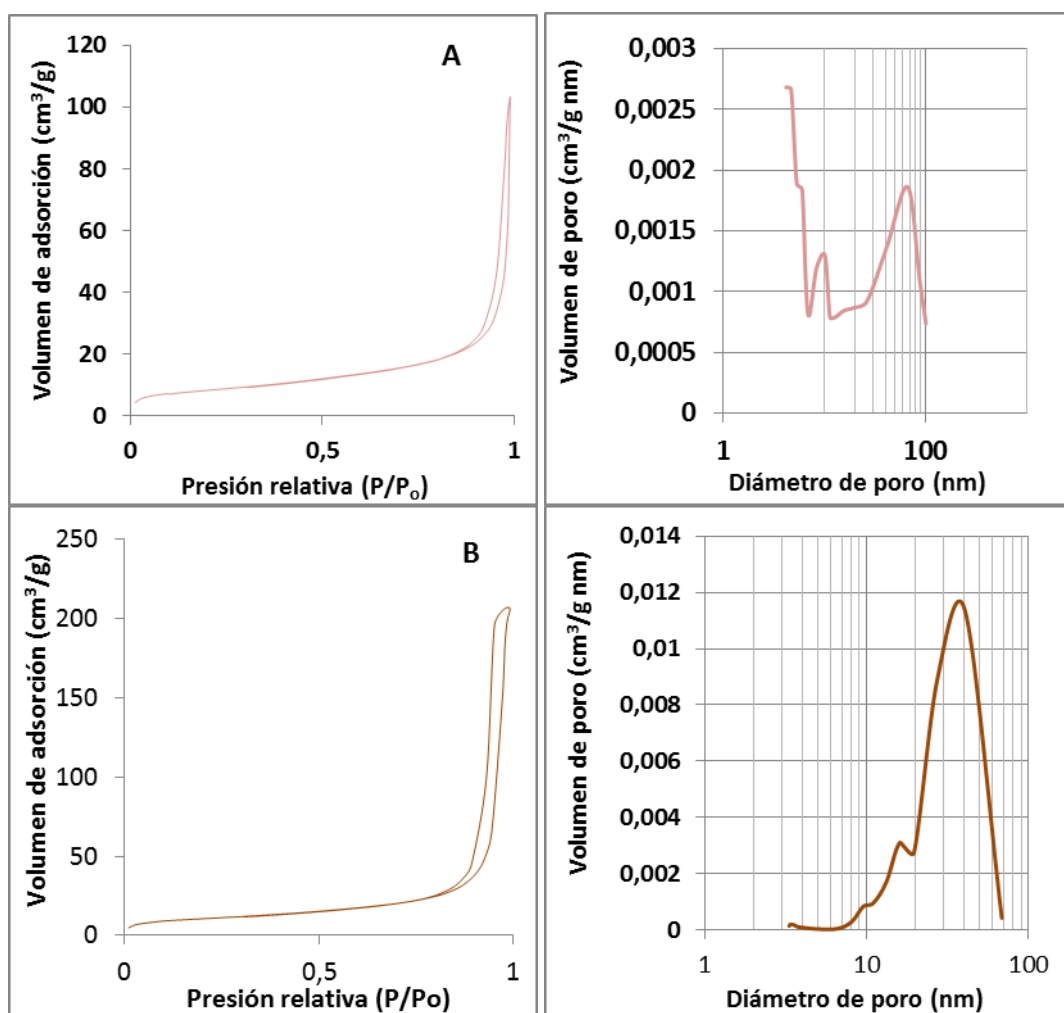


Figura 5.10. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 y distribución porosa en las hidrotalcitas A: HDLs-CoAl-2CP, B: HDLs-CoAl-3M.

La segunda inflexión o incremento de volumen adsorbido, se debe probablemente al llenado de nitrógeno dentro de los vacíos que se generan en los aglomerados de partículas (Zhu *et al.*, 2007). En el soporte OM4-CoAl-3M, se observó la inflexión en valores de presión relativa P/P_o alrededor de 0,65.

En cuanto al comportamiento en distribuciones del tamaño de diámetro de poro, para el soporte OM2-CoAl-2CP se evidenció que ésta es de tipo bi-modal. Los dos intervalos fueron ubicados entre 3,37 y

13,43 nm centrado en 5,77 nm y el segundo en 26,51 y 76,26 nm centrado en 43,13 nm. Estos resultados permitieron deducir que el soporte presentó una distribución de tamaño de diámetro de poro no uniforme y se constituye como una estructura irregular, debido a la heterogeneidad de la red del óxido de CoAl (Pabón *et al.*, 2013). Igualmente el soporte OM4-CoAl-3M mostró una distribución bimodal con dos intervalos una entre 11,50 y 39,25 nm centrado en 28,29 nm, y el segundo entre 7,84 y 11,50 nm centrado en 9,68 nm. La heterogeneidad que fue mostrada por estos dos medios porosos, puede ser atribuida a la presencia de diferentes fases cristalinas, desorden cristalino local y presencia de impurezas no identificadas por DRX.

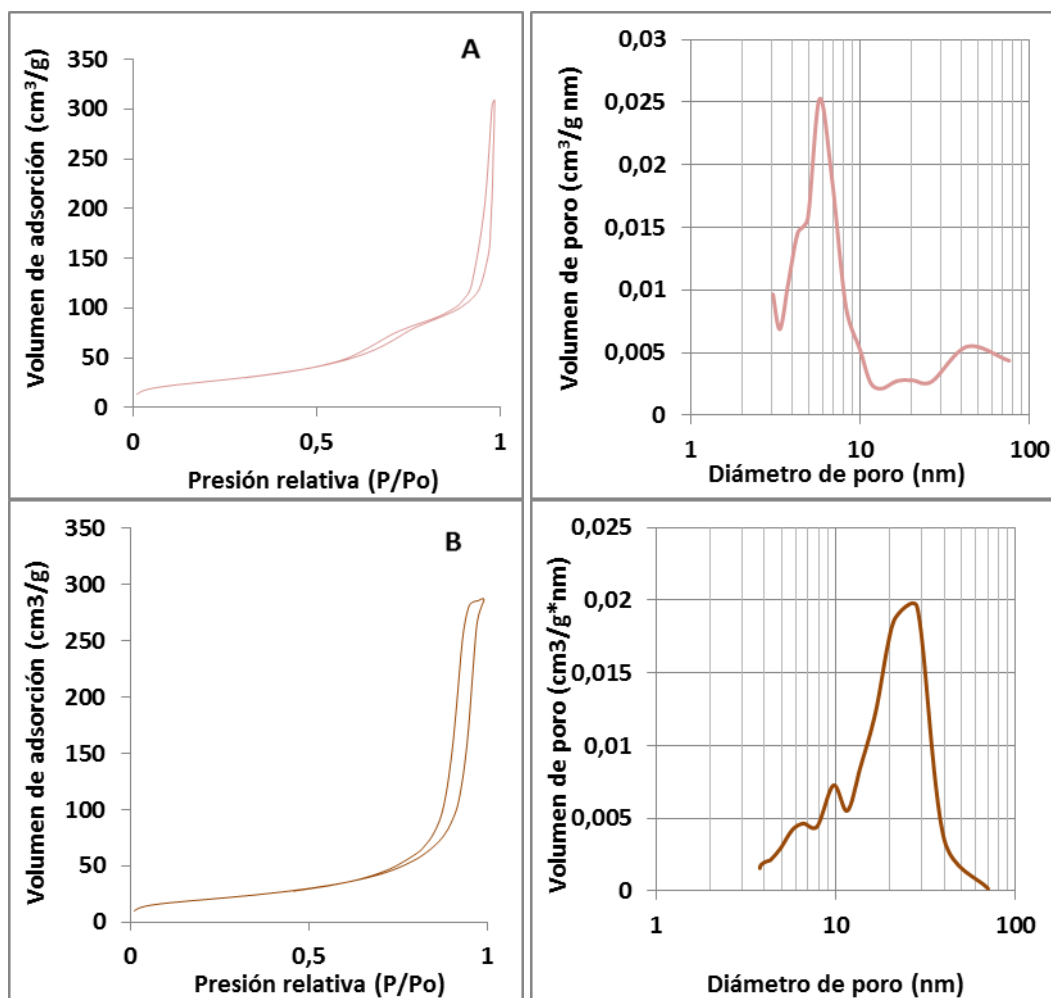


Figura 5.11. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ y distribución porosa en los óxidos mixtos A: OM2-CoAl-2CP, B: OM4-CoAl-3M.

Estos aspectos son el origen de la existencia de poros de varias formas y tamaños (Zhu *et al.*, 2000). Los precursores catalíticos CoMo/OM2-CoAl-2CP y CoMo/OM4-CoAl-3M mostraron isothermas de adsorción-desorción tipo IV y una histéresis H1 (Figura 5.12). A presiones relativas intermedias $P/P_o=0,7$ y $P/P_o=0,8$ en los precursores CoMo/OM2-CoAl-2CP y CoMo/OM4-CoAl-3M respectivamente, se evidenció un punto de inflexión que es característico de la condensación capilar sobre mesoporos uniformes.

En cuanto a la distribución de tamaños de poro para los precursores antes mencionados, se observó una distribución mono-modal. Para el precursor CoMo/OM2-CoAl-2CP se pudo observar que los

valores se encuentran en el intervalo 21,09 y 67,19 nm centrado en 41,39 nm (mesoporo). Para el precursor CoMo/OM4-CoAl-3M se obtuvo que los valores se encuentran entre 6,37 y 52,44 nm centrado en 20,99 nm (mesoporo). Los resultados indican que existe una distribución y empaquetamiento homogéneo en estos sólidos y se constituye como una estructura uniforme, debido a la homogeneidad de su red, que se traduce en una mayoritaria proporción de tamaños de poro de tipo mesoporoso que beneficia a las reacciones de HDS y HID.

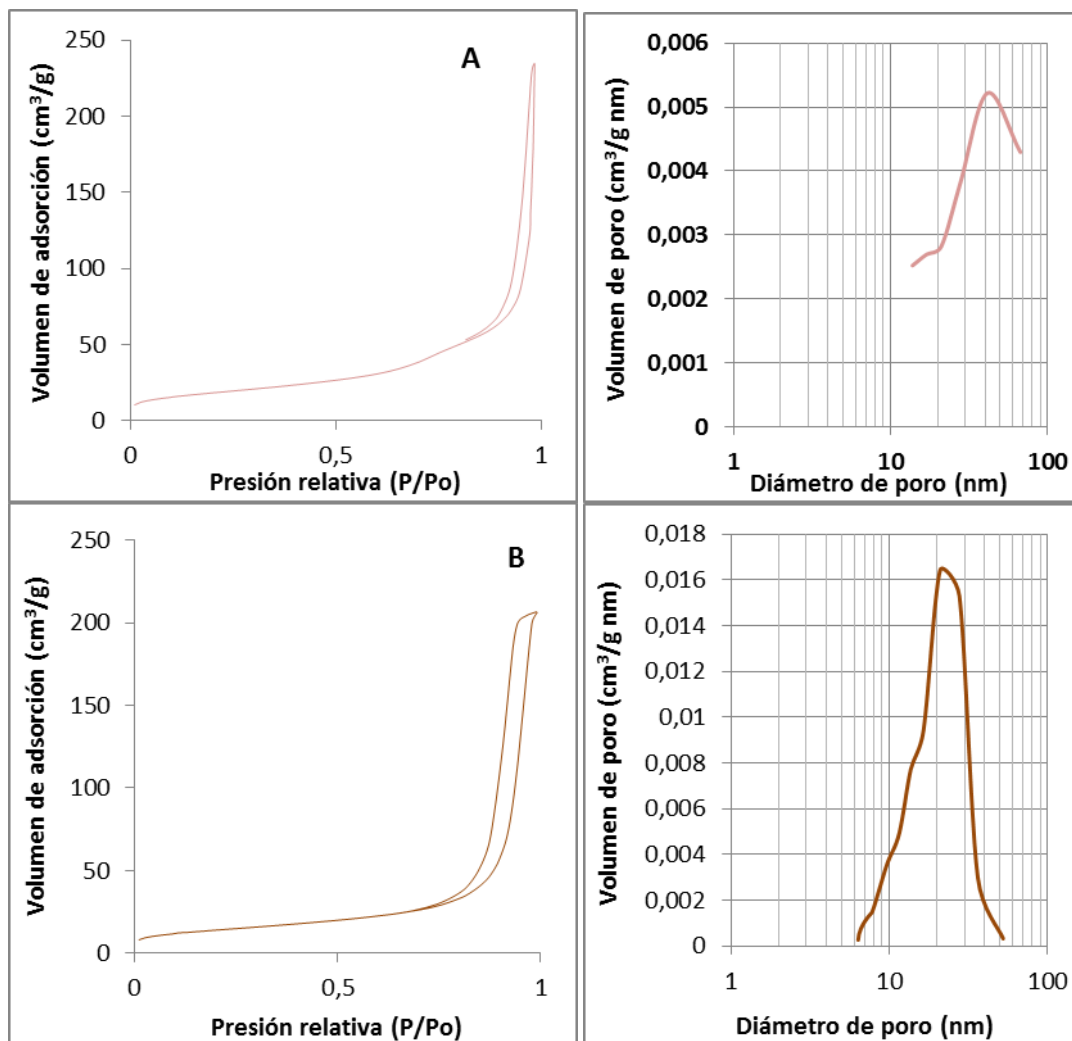


Figura 5.12. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 y distribución porosa en los precursores catalíticos A: CoMo/OM2-CoAl-2CP, B: CoMo/OM4-CoAl-3M.

La porosidad de estos sólidos (ver Tabla 5.2) es debida al empaquetamiento de las partículas, por lo que la distribución de poro está influenciada por su tamaño y por tanto cuanto menos homogéneo sea el empaquetamiento más elevada y heterogénea es la distribución de tamaños de poros observada en la mayoría de los sólidos analizados (Cheng *et al.*, 2009 y Kannan *et al.*, 2005).

Se ha observado para las hidrotalcitas y sus óxidos, que la presencia de diámetros de poros mayores contribuye menos al área específica total, comportamiento similares han sido encontrados por Kawabata *et al.*, (2005). En otros casos, la tendencia del diámetro de poro es a disminuir a medida que aumenta el área específica de sólidos analizados; aunque existen algunos valores que no siguen este

comportamiento, se debe probablemente a que todos los poros no presentan una estructura cilíndrica como lo asume este modelo (Pabón *et al.*, 2013).

5.1.3. Reacción de HDS de tiofeno. Precursores catalíticos CoMo soportados sobre el sistema NiAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas

En la Figura 5.13 se observó el comportamiento catalítico en la reacción de HDS de tiofeno en función del tiempo para los precursores catalíticos analizados. La conversión con estos precursores catalíticos se mantiene estable durante 200 min, independientemente del método de síntesis para la obtención de los soportes. Se observó la típica desactivación en algunos de los precursores catalíticos durante los primeros minutos de la reacción, posiblemente debido a los factores antes mencionados.

La Figura 5.14, reportó la conversión en estado estacionario y los rendimientos de productos para todos los precursores catalíticos analizados. Todos los precursores resultaron ser activos a la reacción de HDS de tiofeno, con conversiones superiores a la obtenida para el precursor de referencia, excepto el precursor CoMo/OM8-CoAl-7M con un porcentaje de conversión ligeramente menor al 42 %.

Los mayores porcentajes de conversión de tiofeno se obtuvieron con los precursores CoMo/OM6-NiAl-8CP y CoMo/OM7-NiAl-6M con valores de 48 y 50 %, seguido del precursor CoMo/OM5-NiAl-1CP quien presentó una conversión de 47 %. No se observan diferencias importantes en los valores de conversión para los precursores catalíticos soportados sobre los óxidos mixtos obtenidos por co-precipitación. Sin embargo, para los precursores catalíticos soportados en óxidos sintetizados mediante radiación en horno microondas, se tienen diferencias importantes.

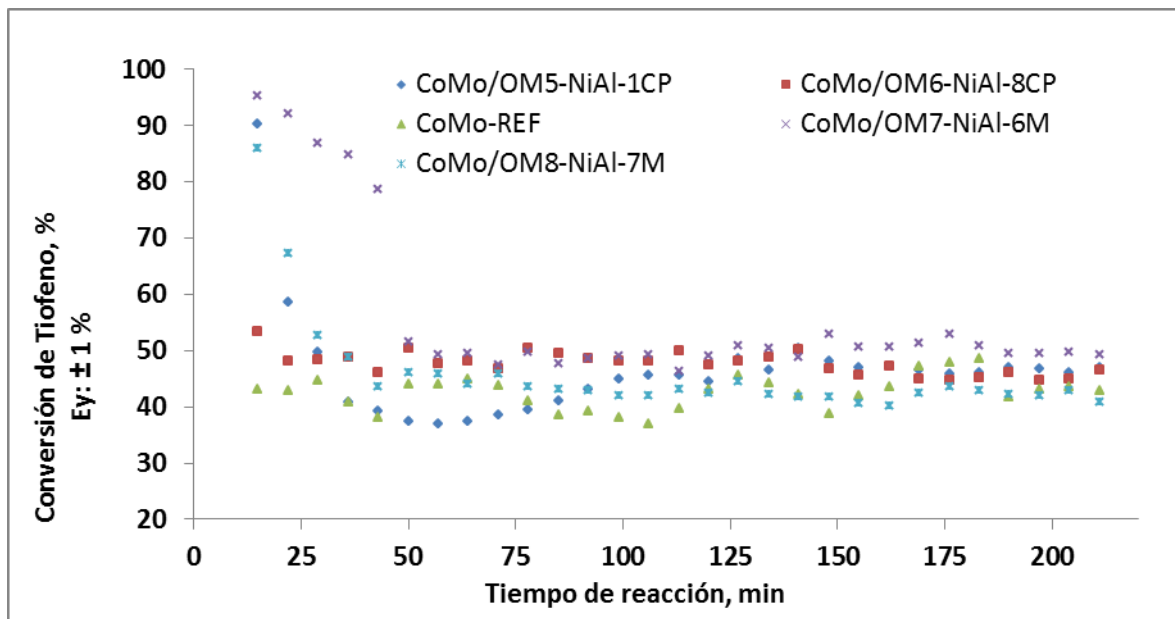


Figura 5.13. Conversión de los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos NiAl en la hidrosulfuración de tiofeno.

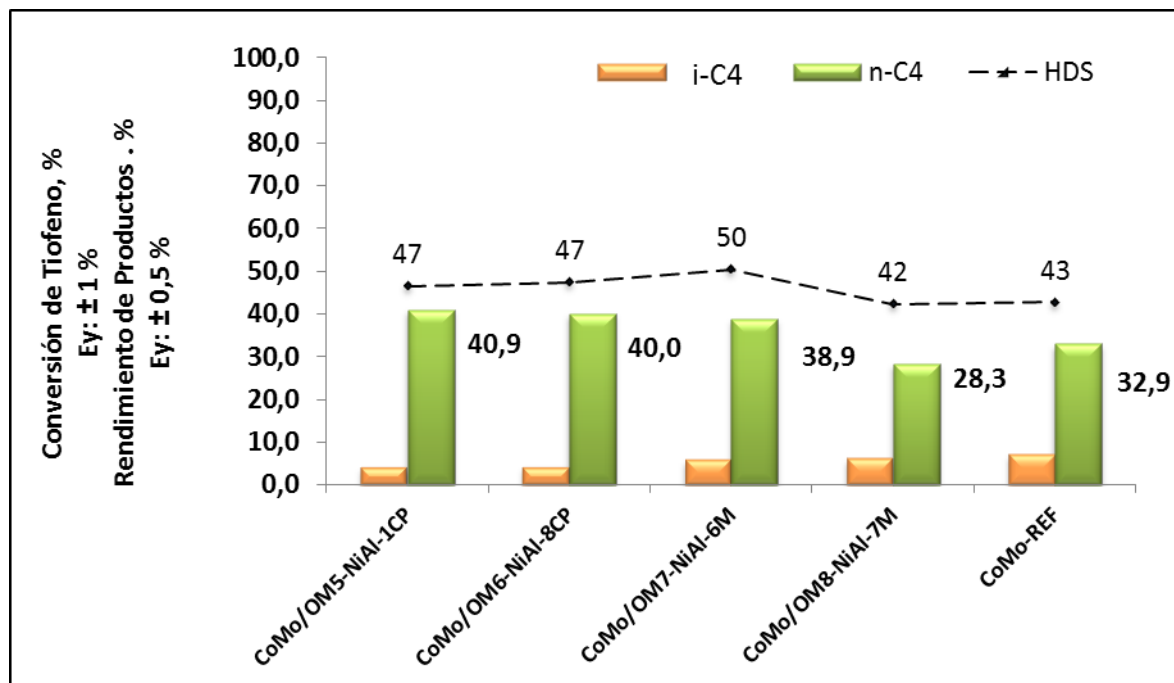


Figura 5.14. Conversión en el estado estacionario y rendimiento de los productos en la hidrodesulfuración de tiofeno de los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos NiAl.

Estas diferencias y similitudes fueron analizadas, de manera análoga al sistema CoAl, a través de las configuraciones octaédricas de los metales Co existentes en los precursores, la cual ha sido verificada que guarda una relación estrecha con los resultados obtenidos en la HDS. En esta oportunidad se relacionaron las configuraciones octaédricas de los iones Co y Ni presentes en los precursores catalíticos. Vale la pena destacar que los precursores analizados conformaron un sistema complejo, debido a los componentes del soporte constituidos por óxidos de níquel y aluminio. El níquel se combina con el molibdeno y puede actuar como un promotor adicional al cobalto y conformar especies mixtas que pudieran contribuir o no en las reacciones HDS y HID, dependiendo de la fracción mayoritaria de especies $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})+\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$, para favorecer las reacciones de HDS y HID.

Los resultados de las fracciones de los iones $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})+\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ de las diferentes fases encontradas en el análisis de la SD de la función Kubelka-Munk (Figura 4.46), en la serie de precursores catalíticos, se resumen en la siguiente Tabla 5.3. Se revela que entre estos precursores catalíticos CoMo/OM5-NiAl-1CP y CoMo/OM6-NiAl-8CP no existen grandes diferencias en la fracción de iones $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})+\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$, este comportamiento pudiera estar relacionado con los porcentajes de conversión de tiofeno alcanzado cuando se emplean estos precursores. En los precursores que utilizan como soporte el proveniente de los HDLs sintetizados por radiación en horno microondas, se obtuvo una fracción de iones $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})+\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ mayor en el precursor CoMo/OM8-NiAl-7M, cuando se compara con la reportada para el precursor CoMo/OM7-NiAl-6M. Al comparar estos resultados con la conversión de tiofeno, se observó que no existe una correspondencia clara entre estas fracciones y la conversión. Se estableció un posible orden en función de las fracciones obtenidas: $\text{CoMo/OM8-NiAl-7M} > \text{CoMo/OM6-NiAl-8CP} > \text{CoMo/OM7-NiAl-6M} \approx \text{CoMo/OM5-NiAl-1CP}$.

Tabla 5.3. Fracciones de especies $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ y $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$, identificadas mediante la técnica DR-UV en los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos NiAl. Conversión de tiofeno en estado estacionario

Precursor Catalítico	Fracción ^a $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})_{530} + \text{Ni}^{2+}(\text{Oh})_{430}$	Porcentaje de especies (Td), %	Conversión de tiofeno (%)
CoMo/OM5-NiAl-1CP	0,31	61,1	47
CoMo/OM6-NiAl-8CP	0,34	60,9	47
CoMo/OM7-NiAl-6M	0,32	59,8	50
CoMo/OM8-NiAl-7M	0,49	65,7	42

$$a: (\text{Co}^{2+}(\text{Oh})_{530} + \text{Ni}^{2+}(\text{Oh})_{430}) / (\text{Co}^{2+}(\text{Oh})_{530} + \text{Ni}^{2+}(\text{Oh})_{430} + \text{Ni}^{2+}(\text{Oh})_{410} + \text{Ni}^{2+}(\text{Oh})_{420} + \text{Ni}^{2+}(\text{Oh})_{660} + \text{Ni}^{2+}(\text{Td})_{690})$$

Vale la pena señalar, que la fracción de los iones $\text{Co}^{2+}(\text{Oh}) + \text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$, se ve afectada por el solapamiento de la banda del ion $\text{Ni}^{2+}(\text{Td})$, cuya intensidad presenta una señal en la misma longitud de onda (630 nm) para el ión $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$. En consecuencia, se estimó la fracción de iones $\text{Co}^{2+}(\text{Oh}) + \text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ sin considerar las intensidades de los iones $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$ y $\text{Ni}^{2+}(\text{Td})$ a 630 nm. Otro aspecto importante, se refiere al porcentaje de especies tetraédricas encontradas en los precursores analizados (Tabla 5.3). Los resultados sugieren que los precursores poseen un cierto carácter ácido asociado al porcentaje de especies tetraédricas, que sigue el orden: CoMo/OM8-NiAl-7M > CoMo/OM5-NiAl-1CP ≈ CoMo/OM6-NiAl-8CP ≈ CoMo/OM7-NiAl-6M.

La Figura 5.15 correlaciona los valores de la fracción de los iones $\text{Co}^{2+}(\text{Oh}) + \text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ con las conversiones de tiofeno para los precursores catalíticos evaluados. El comportamiento sugiere que no existen cambios importantes en las fracciones $\text{Co}^{2+}(\text{Oh}) + \text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ que afecten los valores de las conversiones de HDS, excepto para el precursor CoMo/OM8-NiAl-7M que experimenta un valor de conversión de 42 %, menor a los obtenidos para los demás precursores, que pudiera estar relacionado con la relación molar Ni/Al utilizada en la síntesis de los HDLs de partida.

La relación Ni/Al, pH y el método de síntesis que fueron utilizados en la preparación de los HDLs de partida para obtener los soportes, parece estar correlacionada con la distribución de las especies $\text{Co}^{2+}(\text{Oh}) + \text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$. En los precursores CoMo/OM5-NiAl-1CP y CoMo/OM6-NiAl-8CP que utilizan como soporte los óxidos mixtos obtenidos de la síntesis por co-precipitación a las siguientes condiciones: Ni/Al=2, pH=9 y Ni/Al=3, pH=11 respectivamente, sólo se observaron ligeros cambios en las fracciones de estas especies $\text{Co}^{2+}(\text{Oh}) + \text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ con valores de 0,31 y 0,34 respectivamente. Estas diferencias no influyen en el comportamiento de la conversión de tiofeno. Es decir para el método de co-precipitación no se evidencian cambios de importancia que correlacionen la conversión de tiofeno con la fracción de especies $\text{Co}^{2+}(\text{Oh}) + \text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ y la relación molar Ni/Al y pH.

No obstante, en los precursores CoMo/OM7-NiAl-6M y CoMo/OM8-NiAl-7M, que utilizan como soporte los óxidos mixtos obtenidos de la síntesis por radiación en horno microondas y relaciones Ni/Al= 3, pH=9 y Ni/Al=2 y pH= 11 respectivamente, las diferencias entre las fracciones son importantes con valores de 0,32 y 0,49 respectivamente. Estas diferencias si afectan los valores de conversión de tiofeno encontrados con porcentajes de 50 y 42 % respectivamente. Aunque el precursor CoMo/OM8-NiAl-7M exhiba la mayor fracción de especies $\text{Co}^{2+}(\text{Oh}) + \text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$, el pH=11 utilizado durante la síntesis de HDLs de partida para obtener el soporte, limita la efectividad de actuación de estas especies en la conversión de tiofeno.

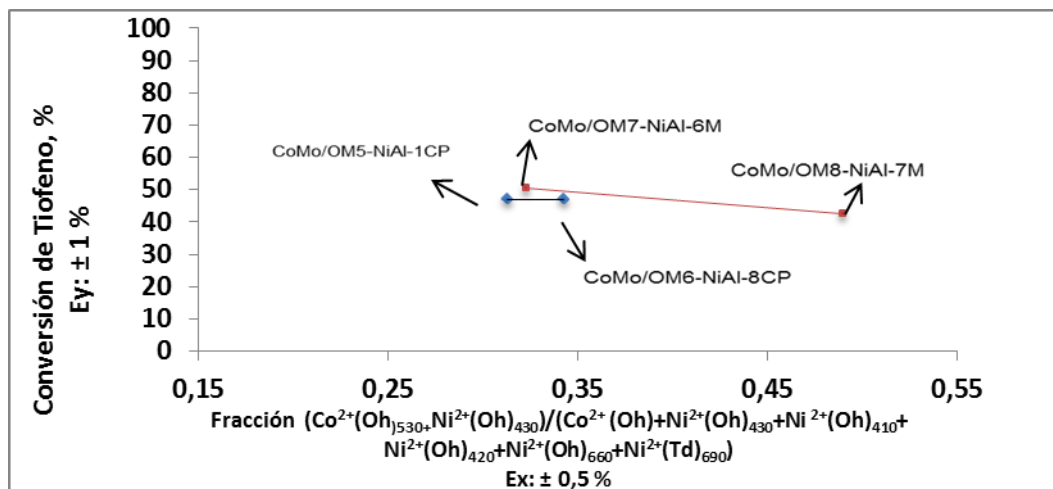


Figura 5.15. Dependencia de la conversión de tiofeno con la fracción de $\text{Co}^{2+}(\text{OH})+\text{Ni}^{2+}(\text{OH})$ en los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos NiAl.

En consecuencia para los precursores que utilizan como soporte los obtenidos de los HDLs por radiación en horno microondas, el pH juega un papel relevante a la hora de satisfacer las conversiones de tiofeno.

Examinando los productos de la reacción de HDS de tiofeno, se observó (ver Figura 5.14) que el producto mayoritario de los todos los precursores es el n-butano (n-C₄). En los precursores analizados se lograron porcentajes muy similares entre ellos en la producción de n-C₄ y superiores al reportado para el precursor de referencia con un 32,9 %. Excepto el precursor CoMo/OM8-NiAl-7M que reportó el valor más bajo de 28,3 %. En general, estos resultados al parecer se correlacionan adecuadamente con el porcentaje de especies tetraédricas, encontrados en los precursores analizados (Tabla 5.3) que le confieren un posible carácter ácido. Aunque el precursor CoMo/OM8-NiAl-7M exhibe el porcentaje más alto de especies tetraédricas, el rendimiento hacia la producción de n-C₄ no obedece a este patrón. Tal vez por algún tipo de envenenamiento de los sitios activos del catalizador sean el causante de este comportamiento, que se ve reflejado en las conversiones de tiofeno más bajas durante el transcurso de la reacción (Figura 5.13). Al comparar la naturaleza del soporte, no se observan diferencias importantes en cuanto a los porcentajes de n-C₄ obtenidos, excepto para el precursor CoMo/OM8-NiAl-7M que reportó el valor más bajo.

5.1.4. Reacción de HID de ciclohexeno. Precursores catalíticos CoMo soportados en los óxidos mixtos NiAl

En la Figura 5.16, se representa el proceder catalítico para la reacción de hidrogenación de ciclohexeno con respecto al tiempo de los precursores catalíticos CoMo, soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de la síntesis de los HDLs NiAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas.

En todos los casos, independientemente del soporte utilizado, los catalizadores sufrieron un cierto grado de desactivación con el transcurrir del tiempo de reacción. Este hecho puede atribuirse, como ya se ha mencionado con anterioridad, a la deposición de coque sobre el sólido, producto de la alta temperatura del proceso. Esto origina un bloqueo de los sitios activos del catalizador y, por ende, un menor número de moléculas del sustrato que pueden ser procesadas, disminuyendo de esta forma la conversión de los precursores analizados.

Las conversiones HID de ciclohexeno y el rendimiento de productos en estado estacionario (Figura 5.17), muestran que los precursores catalíticos fueron más activos que el precursor de referencia CoMo-REF (CoMo/ γ -Al₂O₃). Se observaron mayores conversiones en los precursores CoMo/OM6-NiAl-8CP y CoMo/OM5-NiAl-1CP, con porcentajes de 50 y 42 % respectivamente, mientras que los precursores CoMo/OM7-NiAl-6M y CoMo/OM8-NiAl-7M presentaron conversiones menores con porcentajes de 39 y 38 % respectivamente.

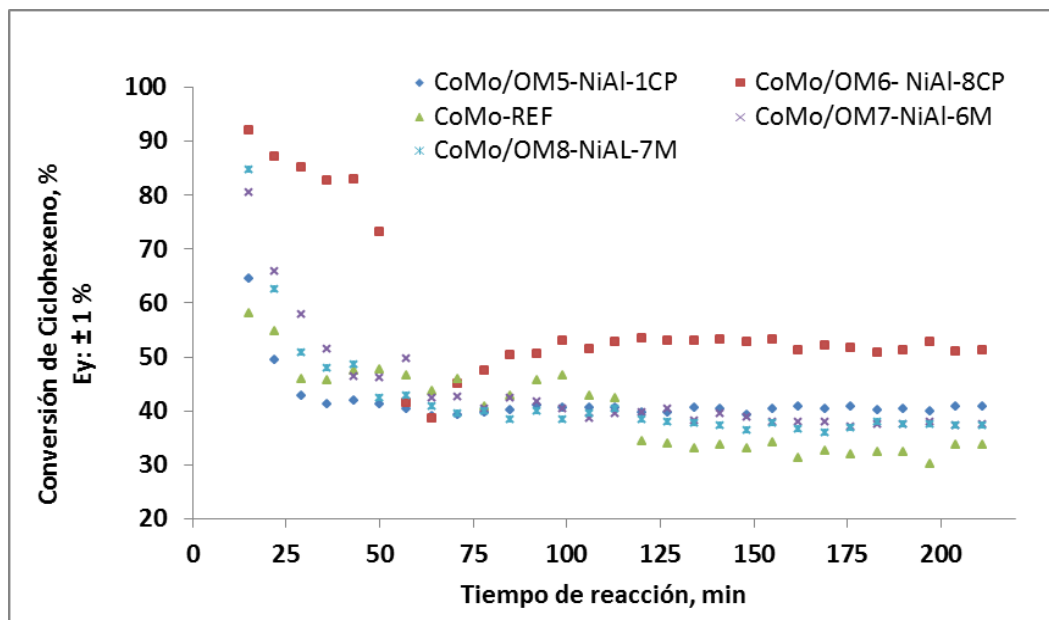


Figura 5.16. Conversión de los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos NiAl en la hidrogenación de ciclohexeno.

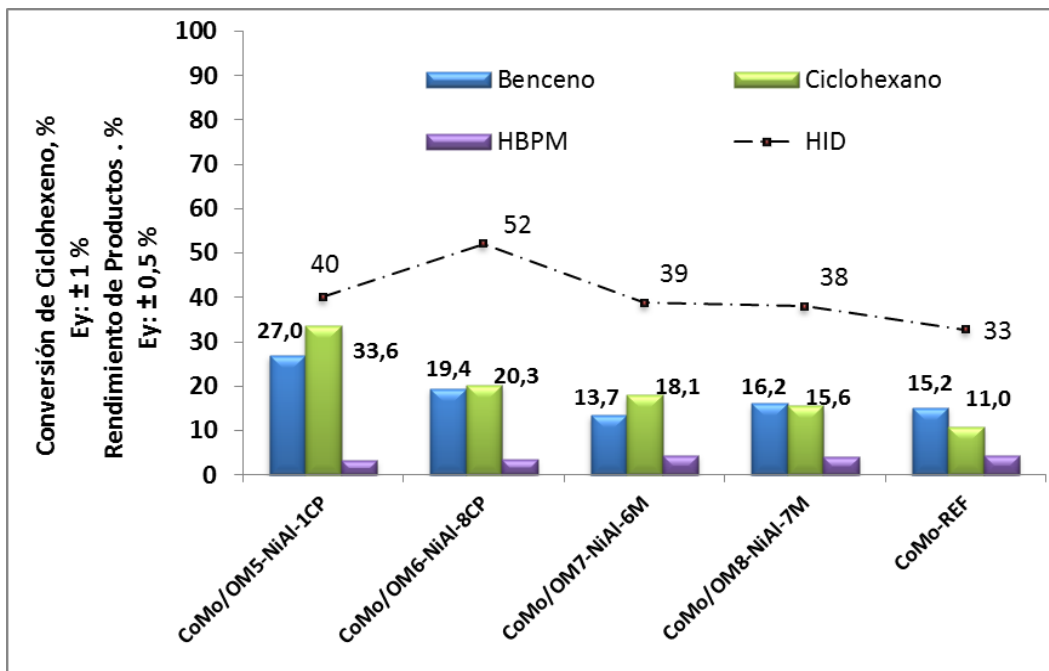


Figura 5.17. Conversión en el estado estacionario y rendimiento de los productos en la hidrogenación de ciclohexeno de los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos NiAl.

De acuerdo a los resultados obtenidos de conversión, se evidenció que los precursores que utilizan los soportes obtenidos del método de síntesis por radiación en horno microondas no exhiben diferencias importantes en la conversión de ciclohexeno. Aunque las fracciones de los iones $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})+\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ reportada para estos precursores presenten marcada diferencia (Tabla 5.3 y Figura 5.18). En consecuencia, el porcentaje de conversión no se correlacionan con la mayor fracción de especies $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})+\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$, presentes en los precursores. Para los precursores CoMo/OM5-NiAl-1CP y CoMo/OM6-NiAl-8CP las diferencias en la conversión de ciclohexeno son importantes, que pudieran estar asociadas al ligero aumento en la fracción $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})+\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ registrada. Para esta serie de precursores catalíticos existe una correlación entre la fracción de iones Co y Ni en ambientes octaédricos con la conversión para reacciones de HID previamente demostrada por Morales *et al.*, (1983) y Papadopoulou *et al.*, (2003).

En cuanto al rendimiento en productos de hidrogenación, se obtuvo la presencia mayoritaria de ciclohexano y benceno en todos los precursores. Al comparar los porcentajes de los productos de la reacción de HID de ciclohexeno en función de la naturaleza de los soportes, se encontró que los mayores porcentajes del principal producto de hidrogenación (ciclohexano) se obtuvieron para los precursores que utilizan como soporte el obtenido de la síntesis de HDLs NiAl por co-precipitación con valores de 33,6 y 20,3 % para los precursores catalíticos CoMo/OM5-NiAl-1CP y CoMo/OM6-NiAl-8CP respectivamente. También presentaron porcentajes altos de benceno 27,0 y 19,4 % respectivamente.

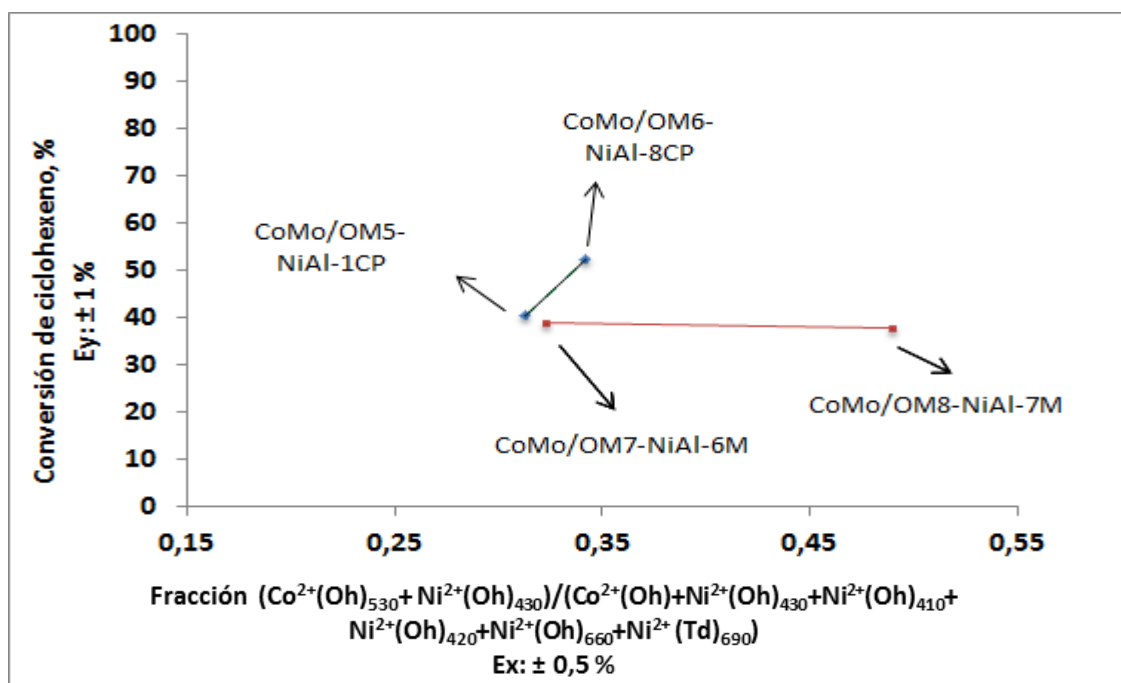


Figura 5.18. Dependencia de la conversión de ciclohexeno con la fracción de $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})+\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ en los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de HDLs NiAl.

Los mayores porcentajes en los productos de hidrogenación pueden ser explicados tal vez, por la posible naturaleza ácida de los precursores catalíticos (Tabla 5.3), debido a la presencia de Al y Ni en la matriz del soporte, que estaría generando estos sitios ácidos. Entre los precursores CoMo/OM5-NiAl-1CP y CoMo/OM6-NiAl-8CP, el que presentó los mayores productos de hidrogenación fue el precursor CoMo/OM5-NiAl-1CP.

Para los precursores que utilizan como soporte los sintetizados por radiación en horno microondas, el comportamiento se especifica a continuación: el precursor CoMo/OM7-NiAl-6M presentó

porcentajes de benceno y ciclohexano de 13,7 y 18,1 % respectivamente, para el precursor CoMo/OM8-NiAl-7M los porcentajes para estos productos fueron de 16,2 y 15,6 % (ver Figura 5.7). Cuando se comparan los porcentajes citados anteriormente para los productos benceno y ciclohexano, con los porcentajes obtenidos en los precursores CoMo/OM5-NiAl-1CP y CoMo/OM6-NiAl-8CP, estos valores sugieren que posiblemente se encuentre disminuido el efecto del aluminio en la matriz del soporte. Específicamente, los mayores porcentajes de benceno obtenidos en los precursores CoMo/OM5-NiAl-1CP y CoMo/OM6-NiAl-8CP, aluden a que la naturaleza del soporte utilizado, promueven la presencia de fases poco reducibles evidenciadas por DRX y SD de la función Kubelka-Munk, que pudieran estar influenciando la distribución de los productos de reacción.

Para los precursores analizados se reportó la selectividad HDS/HID (Figura 5.19), expresada como la reactividad de HDS del tiofeno a la HID del ciclohexeno, encontrándose valores de: 1,18; 0,90; 1,28 y 1,11 en los precursores CoMo/OM5-NiAl-1CP, CoMo/OM6-NiAl-8CP, CoMo/OM7-NiAl-6M y CoMo/OM8-NiAl-7M. De acuerdo a los resultados obtenidos, estos precursores catalíticos tendrían una cierta acidez con respecto a los catalizadores de Co (Tabla 5.3), atribuida a la presencia de especies tetraédricas en la superficie de los precursores.

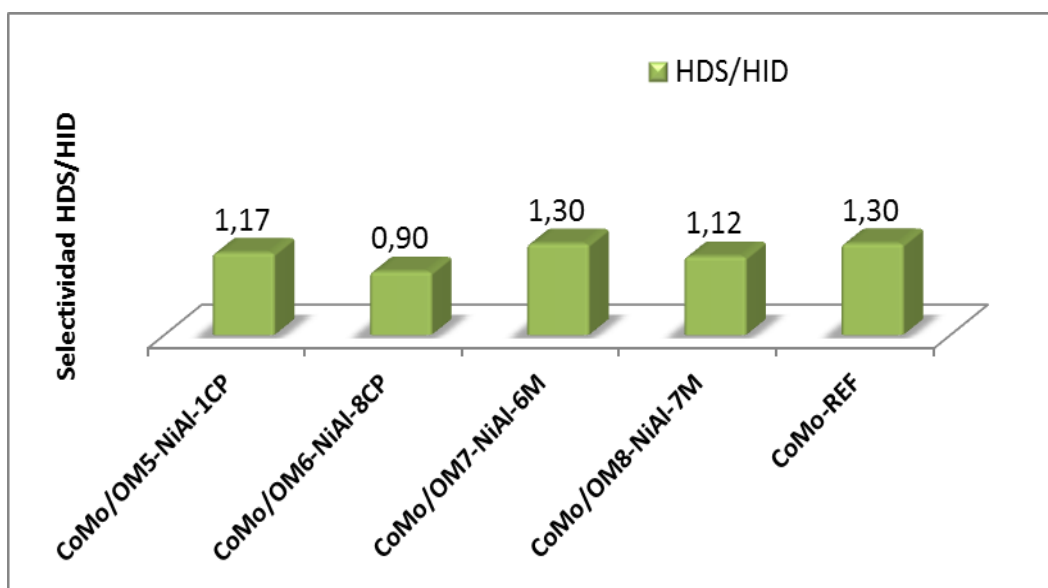


Figura 5.19. Selectividad (HDS/HID) de los precursores catalíticos CoMo sobre óxidos mixtos NiAl obtenidos por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas, para la HDS de tiofeno e HID de ciclohexeno.

Las diferencias encontradas en la selectividad podrían atribuirse a una competición de sitios activos por variación en la posible naturaleza ácida del soporte aportada por los métodos de síntesis. La relación Ni/Al, pH y método de síntesis en los HDLs de partida para obtener los soportes, promueven en los precursores interacciones metal-soporte que controlan la configuraciones $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ y $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$.

La Tabla 5.4 resume los parámetros texturales: área superficial (S_{BET}), volumen de poro (VP) y diámetro promedio de poro (DBJH) para los precursores CoMo/OM5-NiAl-1CP y CoMo/OM7-NiAl-6M con los mejores porcentajes de conversión encontrados en las reacciones de hidrotratamiento detalladas anteriormente. Se han seleccionado estos dos precursores porque el requerimiento es promover el mayor porcentaje de conversión en la reacción de HDS de tiofeno. Los soportes OM5-NiAl-1CP y OM7-NiAl-6M fueron utilizados para el diseño de los precursores NiMo detallados posteriormente.

En la Tabla 5.4 se presentan los resultados de los soportes y de las hidrotalcitas de partida. El área específica (S_{BET}) para la muestra de hidrotalcitas HDLs-1CP es ligeramente superior para la hidrotalcita obtenida por radiación de microondas HDLs-6M con un valor de $44 \text{ m}^2/\text{g}$, posiblemente asociado a la naturaleza del método de síntesis indicado anteriormente. La porosidad para la mayoría de los sólidos analizados se encuentra en el rango de mesoporos (Tabla 5.4), con valores de diámetro promedio de poros de $185,3 \text{ Å}$ y $168,3 \text{ Å}$ para las hidrotalcitas HDLs-NiAl-1CP y HDLs-NiAl-6M sintetizadas por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas respectivamente.

Tabla 5.4. Propiedades texturales de las hidrotalcitas, óxidos mixtos y precursores catalíticos seleccionados CoMo soportados sobre óxidos mixtos NiAl

Parámetros	Hidrotalcitas, HDLs		Soporte de óxidos mixtos, OM		Precursores Catalíticos, CoMo	
	HDLs-1CP	HDLs-6M	NiAl-1CP	NiAl-6M	OM5-NiAl-1CP	OM7-NiAl-6M
$S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g})$	34	44	74	91	42	60
VP (cm^3/g)	0,188	0,206	0,347	0,312	0,224	0,219
$D_{\text{BJH}} (\text{Å})$	185,3	168,3	143,4	88,6	192,5	97,6

S_{BET} : Área específica, VP: Volumen de poro; DBJH: Diámetro promedio del poro método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). $S_{\text{BET}}\blacklozenge$: $143,51 \text{ m}^2/\text{g}$; $\text{VP}\blacklozenge$: $0,435 \text{ m}^3/\text{g}$; $\text{DBJH}\blacklozenge$: $71,6 \text{ Å}$. $\blacklozenge$: Precursor catalítico de referencia (CoMo-REF) CoMo/ γ - Al_2O_3

En los óxidos mixtos se observó para ambos métodos de síntesis un incremento en el área específica cuando se compara con los HDLs 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 el proceso de calcinación que genera la porosidad que caracteriza estos óxidos. El soporte proveniente del método de radiación de microondas exhibe un mayor incremento en el área específica con $91 \text{ m}^2/\text{g}$ en comparación con $74 \text{ m}^2/\text{g}$ del soporte proveniente de la síntesis por co-precipitación, probablemente asociada a la naturaleza del material de partida en cuanto al crecimiento de los cristales explicado anteriormente. Los óxidos mixtos exhiben volumen de poros mayores a los reportados para los HDLs de partida, independientemente del método de síntesis utilizado. Sin embargo, no existen diferencias importantes entre los volúmenes de poro para los óxidos mixtos OM-NiAl-1CP y OM-NiAl-6M. En los óxidos mixtos OM5-NiAl-1CP y OM6-NiAl-6M los diámetros de poros están alrededor de $143,6 \text{ Å}$ y $88,6 \text{ Å}$ respectivamente, también asignados como mesoporosos (Pedraza y Nava., 2005). En ambos óxidos mixtos, el diámetro promedio de poro resultó menor que el obtenidos de sus HDLs de partida; observándose en el sólido OM-NiAl-6M una disminución apreciable.

Se observó en los precursores CoMo/OM5-NiAl-1CP y CoMo/OM6-NiAl-6M diámetros de poro cuyos valores son de $192,5$ y $97,6 \text{ Å}$ respectivamente. Mientras que el volumen de poro para estos dos precursores no presentó diferencias importantes, sus valores están alrededor de $0,224$ y $0,219 \text{ cm}^3/\text{g}$ respectivamente.

El área específica del precursor catalítico CoMo/OM5-NiAl-1CP con $42 \text{ m}^2/\text{g}$ es inferior a la obtenida para el precursor catalítico CoMo/OM7-NiAl-6M con $60 \text{ m}^2/\text{g}$. En el caso del precursor CoMo/OM5-NiAl-1CP se puede asociar a un mayor empaquetamiento, mientras la mayor área específica en el precursor CoMo/OM7-NiAl-6M puede explicarse por la existencia poros debidos a la discontinuidad de la estructura por la introducción de defectos (Yun *et al.*, 1995). En ambos precursores catalíticos, se observó una disminución del área específica cuando se compara con los soportes de partida OM5-NiAl-1CP y OM7-NiAl-6M respectivamente, esto es debido posiblemente a la forma como probablemente esté la fase de Mo y Co dispersa, y ubicada en la superficie del catalizador. La menor dispersión de la fase

activa en la superficie del soporte de tal manera, produce un bloqueo parcial de los poros lo que podría dar como resultado una disminución de la medida del área específica. Estos valores de áreas específicas en los precursores se correlacionan adecuadamente con los porcentajes de conversión alcanzados en la reacción de HDS de tiofeno. Es decir el precursor CoMo/OM7-NiAl-6M posee la mayor área específica ($60 \text{ m}^2/\text{g}$), esto puede ser determinante para lograr obtener un máximo en la conversión catalítica el cual se encuentra en 50 % (ver Figura 5.15). Por tanto, se promocionan mayor cantidad de sitios activos para llevar a cabo la reacción de HDS (Damyanova *et al.*, 2003 a).

En la reacción de HID de ciclohexeno para esta serie de precursores, el área específica parece no tener un efecto determinante sobre la conversión alcanzada por esta serie de precursores catalíticos; ya que, los porcentajes de conversión no presentaron diferencias importantes ubicándose en 40 y 39 % para los precursores CoMo/OM5-NiAl-1CP y CoMo/OM7-NiAl-6 respectivamente. Estos resultados sugieren que para la reacción de HID priva la existencia de un balance adecuado entre el área específica y configuración de especies $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ y $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ pertenecientes a las fases NiMoO_4 y CoMoO_4 favoreciendo la reacción HID.

La Figura 5.20 muestra las isotermas para los HDLs-NiAl-1CP y HDLs-NiAl-6M, ambas presentan isotermas Tipo IV de acuerdo a la clasificación IUPAC, característica de sólidos mesoporoso con histéresis del tipo H1.

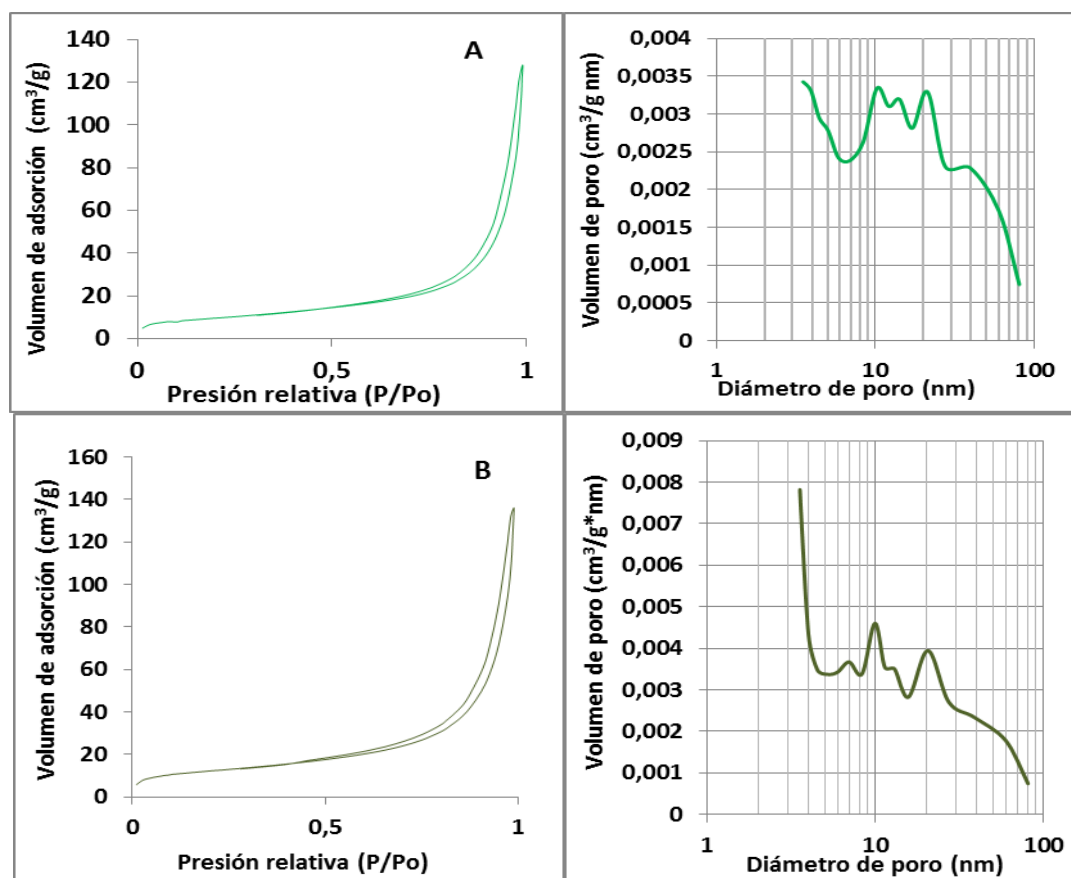


Figura 5.20. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 y distribución porosa en las hidrotalcitas A: HDLs-NiAl-1CP, B: HDLs-NiAl-6M.

La distribución de tamaño de diámetro de poros para las hidrotalcitas HDLs-NiAl-1CP y HDLs-NiAl-6M es de forma heterogénea y desordenada por las tres diferentes amplitudes entre los picos

encontrados. El HDLs-NiAl-1CP exhibe tres intervalos signados entre 6,91 y 12,13 nm centrado en 10,22 nm; 12,13 y 17,01 nm centrado en 14,21 nm, y 17,01 y 27,42 nm centrado en 21,31 nm. Mientras que para el sólido HDLs-NiAl-6M los tres intervalos evidenciados están entre: 5,93 y 8,33 nm centrado en 6,97 nm; 8,33 y 15,72 nm centrado en 9,92 nm y 15,72 y 27,31 nm centrado en 20,55 nm. Estos resultados permiten deducir que existe una gama diversa de diámetros de poros.

Del análisis por fisisorción con N_2 a los óxidos mixtos (Figura 5.21), se obtuvieron isothermas con un comportamiento del tipo IV según nomenclatura IUPAC e histéresis H2 típica de materiales mesoporosos, causada por la condensación capilar en mesoporos estrechos de los materiales cuando el N_2 es adsorbido y desorbido (Pabón *et al.*, 2013).

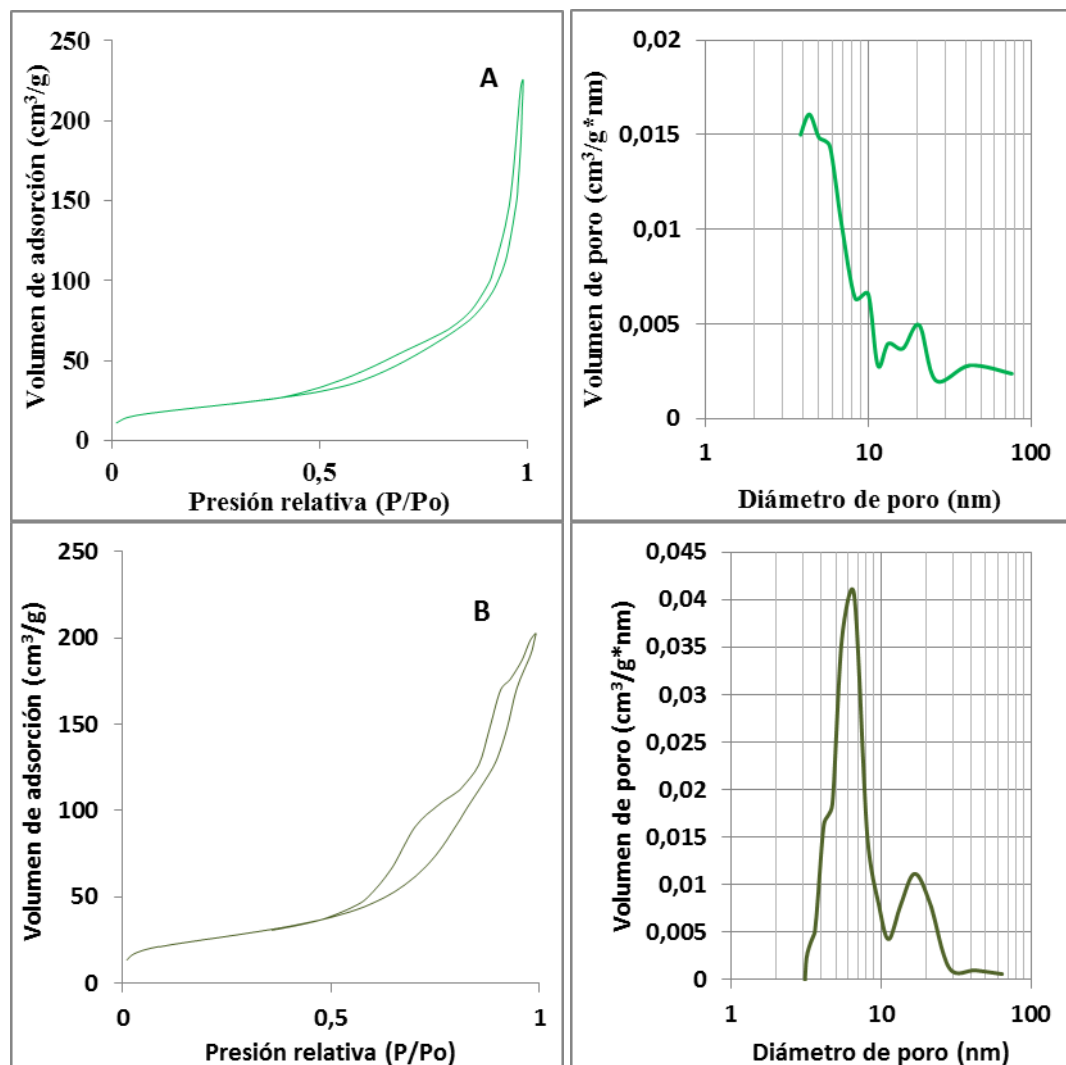


Figura 5.21. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 y distribución porosa en los óxidos mixtos A: OM5-NiAl-1CP, B: OM6-NiAl-6M.

Se observó que el volumen adsorbido inicialmente se ubica a presiones relativas de $P/P_o = 0,45$ y $P/P_o = 0,50$ para los óxidos mixtos OM5-NiAl-1CP y OM7-NiAl-6M respectivamente. Se evidenciaron dos tipos de distribuciones una de tipo heterogénea para el óxido mixto OM5-NiAl-1CP, con diámetros de tamaño de poros mesoporosos enmarcados en cuatro intervalos a saber: el primero en 3,85 y 5,01

centrado en 4,36 nm; el segundo entre 8,32 y 11,48 nm centrado en 10,02nm; el tercero en 11,48 y 16,35 nm centrado en 13,29 nm, y el cuarto en 16,35 y 26,06 nm centrado en 20,61 nm.

Para el soporte proveniente de la síntesis bajo radiación en horno microondas OM7-NiAl-6M, los análisis indicaron una distribución bimodal mesoporosa predominantes en los intervalos de 3,61 y 11,22 nm centrada en 6,61 nm, y 11,22 y 29,52 nm centrada 16,76 nm en respectivamente.

En los precursores catalíticos evaluados de acuerdo a la sistematización IUPAC, independientemente de la naturaleza del sólido, la forma de la isoterma de adsorción-desorción mostrada en la Figura 5.22 para estos materiales permite clasificarlos como Tipo IV típica de sólidos mesoporosos, con un lazo de histéresis tipo H2 producto de condensación capilar en el sólido.

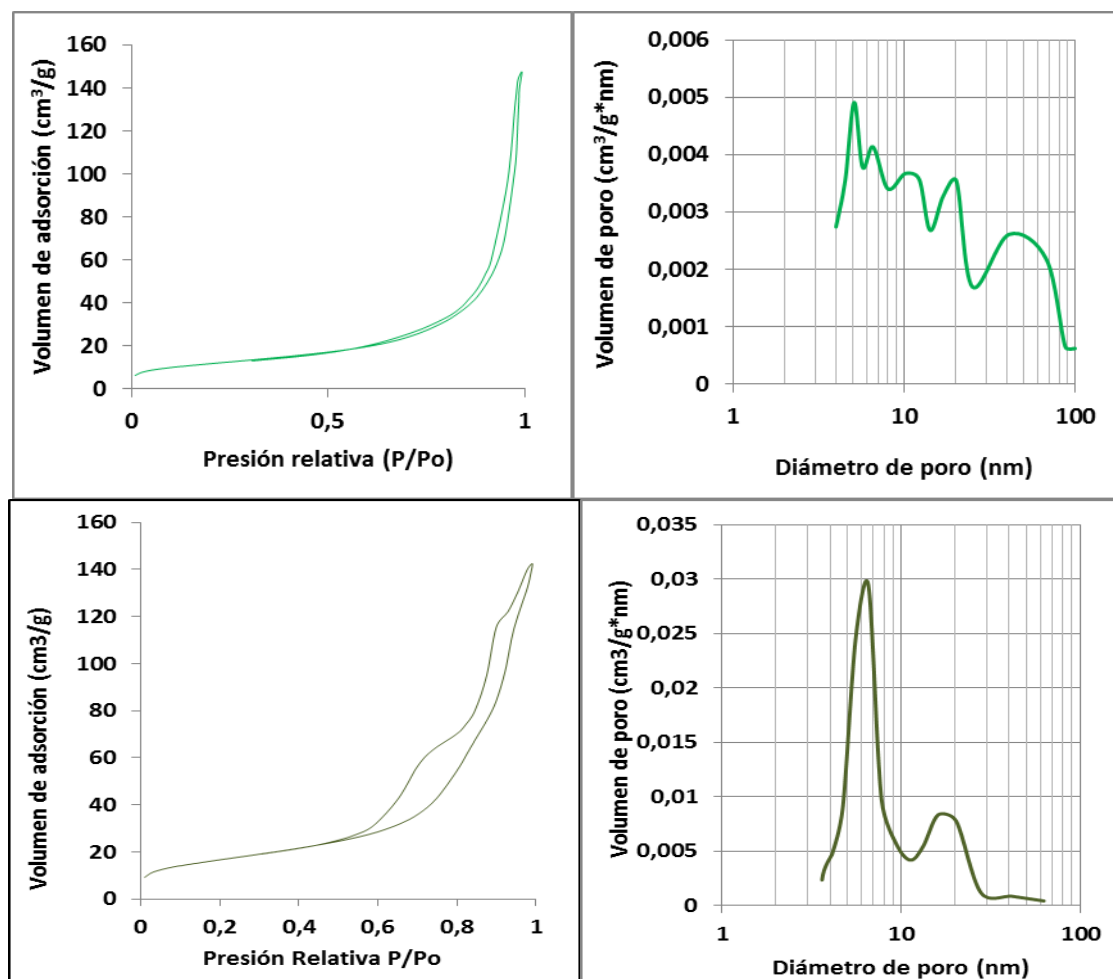


Figura 5.22. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ y distribución porosa en los precursores catalíticos A: CoMo/OM5-NiAl-2CP, B: CoMo/OM6-NiAl-6M.

La inflexión a la presión relativa P/Po se reportó en los precursores CoMo/OM5-NiAl-1CP y CoMo/OM7-NiAl-6M a 0,65 y 0,5 respectivamente. Las isothermas de los precursores presentaron inflexión en valores de presión relativa P/Po de 0,65 y 0,45 respectivamente, indicando uniformidad mesoporosa del soporte. El precursor CoMo/OM5-NiAl-1CP presentó una distribución heterogénea con cinco intervalos especificados a continuación: 3,97 y 5,68 nm centrado en 5,07 nm; 5,68 y 7,98 nm centrado en 6,55; 7,98 y 14,1nm centrado en 10,08 nm; 14,1 y 24,92 nm centrado en 20,11 nm, y 24,92 y 86,86 nm centrado en 40,78 nm. El precursor CoMo/OM7-NiAl-6M exhibió una distribución más

homogénea bimodal de estructuras mesoporosas sobresalientes en los intervalos de 3,61 y 11,25 nm centrado 6,55nm, y 11,25 y 27,85 nm centrada en 16,06 nm respectivamente.

5.1.5. Reacción de HDS de tiofeno. Precursores catalíticos CoMo soportados sobre el sistema NiFe sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas

En la Figura 5.23 se presentan los resultados de la conversión de tiofeno en función del tiempo, durante las pruebas de reacción de los precursores catalíticos CoMo soportados en los óxidos mixtos de los HDLs NiFe. Se observó desactivación de los precursores catalíticos durante los primeros minutos de reacción con fluctuaciones en el porcentaje de conversión; después de este tiempo la conversión no varía significativamente.

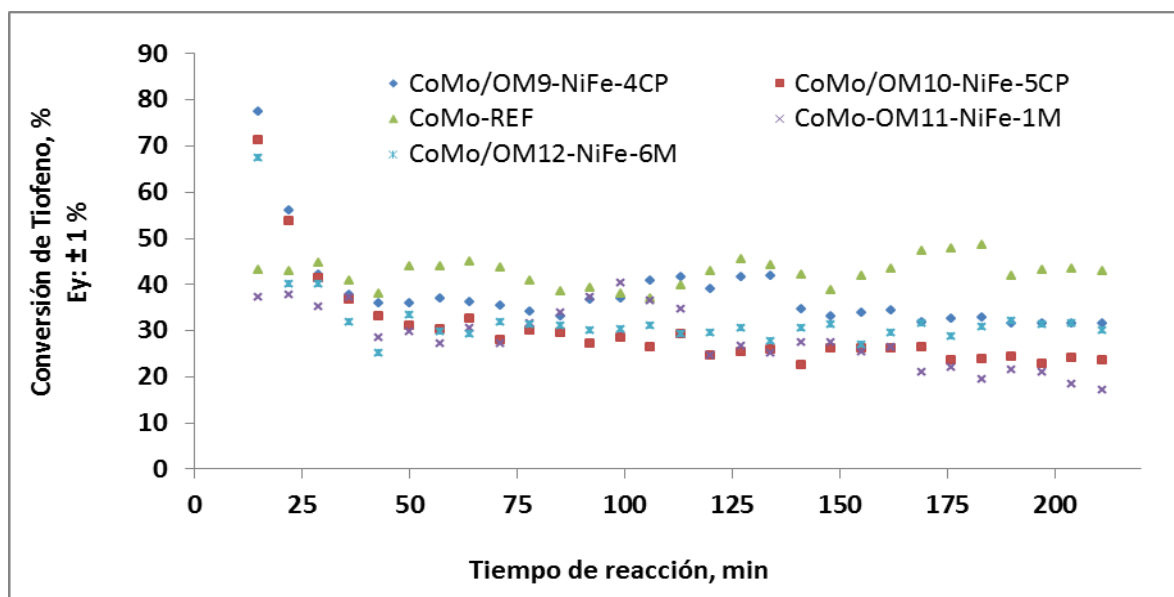


Figura 5.23. Conversión de los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos NiFe en la hidrodesulfuración de tiofeno.

Este hecho puede atribuirse a la deposición de coque o sinterización de los metales sobre el catalizador. Sin embargo, todos los precursores evaluados fueron activos a la hidrodesulfuración de tiofeno y presentaron conversiones a lo largo del tiempo de reacción menores al reportado para el precursor de referencia. Lo que implica que las especies involucradas ejercen muy poca participación en la interacción de la fase activa con el promotor y los elementos que conforman al soporte catalítico.

En la Figura 5.24 se evidencian los valores de porcentaje de conversión de tiofeno en estado estacionario. Las mayores conversiones fueron las reportadas para los precursores CoMo/OM9-NiFe-4CP y CoMo/OM12-NiFe-6M con valores de 33 y 30 % respectivamente, seguido de los precursores CoMo/OM10-NiFe-5CP y CoMo/OM11-NiFe-1M, con conversiones más bajas alrededor de 24 y 20 % respectivamente.

Se observó en los precursores catalíticos CoMo/OM9-NiFe-4CP y CoMo/OM12-NiFe-6M, soportados sobre los óxidos mixtos obtenidos de los HDLs con una relación Ni/Fe=10 presentaron mayores conversiones de tiofeno que aquellos precursores que utilizaron soportes con relaciones molares Ni/Fe=1.

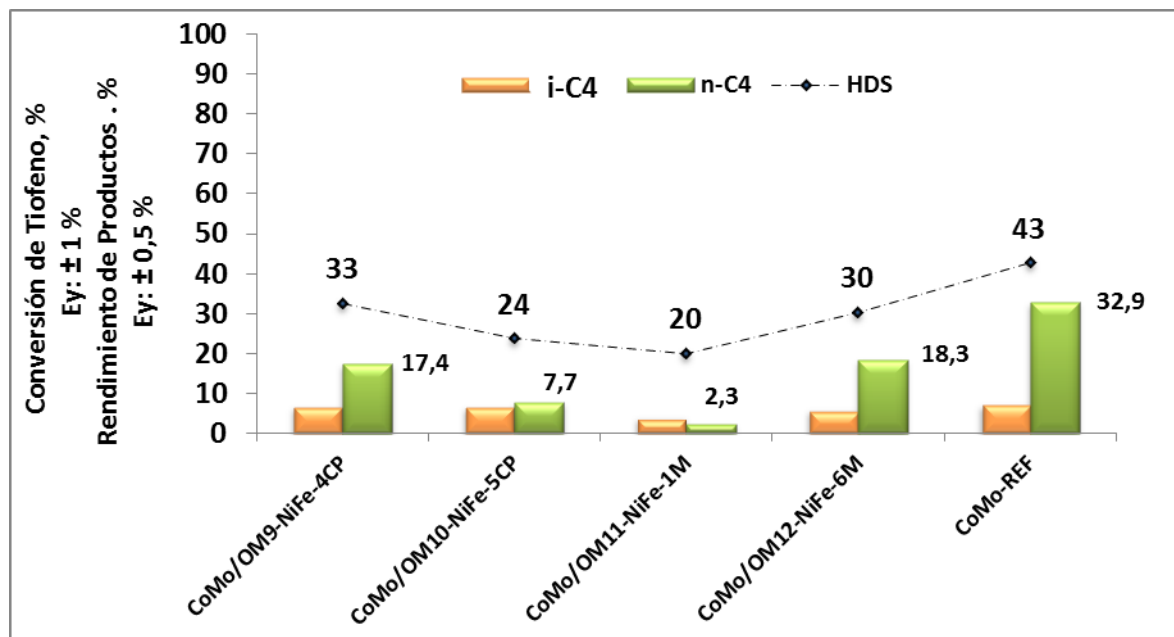


Figura 5.24. Conversión en el estado estacionario y rendimiento de los productos en la hidrodesulfuración de tiofeno de los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos NiFe.

Una posible causa de la baja conversión, es la coexistencia de múltiples fases inactivas con mayores porcentajes para estos precursores (Tabla 4.24), como producto de las interacciones del precursor-promotor con el soporte, lo que originaría el descenso en la conversión catalítica (Lee *et al.*, 2003). Además, pudieran formarse aglomeraciones de estas fases inactivas, lo que originaría un efecto de taponamiento de los poros y de menor disposición de sitios activos, que no es favorable para la conversión de las especies catalíticas (Ramselaar *et al.*, 1989). Se sugiere entonces que la relación mayor de Ni/Fe= 10 favorece la conversión.

En ambas series de precursores catalíticos, se evidenció inestabilidad en el comportamiento de los catalizadores obtenidos, en cada serie se observaron conversiones dispersas, las cuales pueden ser adjudicadas al número de especies reducibles en los sistemas catalíticos estudiados, según los resultados arrojados por DRX y SD de la función Kubelka-Munk.

Los resultados obtenidos a partir del análisis de la SD de la función Kubelka-Munk, se evidenció que existen solapamiento en algunas intensidades registradas para los diferentes iones que conforman las fases evidenciadas en los patrones de DRX y los espectros de SD. Este hecho impide correlacionar, por esta vía, el comportamiento del porcentaje de conversión de tiofeno con el predominio de las especies octaédricas totales tales como: $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$, $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$, $\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$ y $\text{Fe}^{2+}(\text{Oh})$. Sin embargo, se realizó la estimación sólo para la especie $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$, $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ las cuales no se encuentran influenciadas por la presencia de $\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$ y $\text{Fe}^{2+}(\text{Oh})$.

Se observó que existen interferencias en las intensidades registradas para el ión $\text{Fe}^{2+}(\text{Oh})$ a 440 nm de la fase Fe_2MoO_4 con los iones $\text{Fe}(\text{Oh})$ y $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ de las fases $(\text{FeO})_n$ y CoMoO_4 a 440 nm respectivamente. Un comportamiento similar se evidenció para el ión $\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$ a 420 nm de la fase $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ con los iones $\text{Fe}(\text{Oh})$ y $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ de las fases $(\text{FeO})_n$ NiAl_2O_4 en 420 nm. Sin embargo, se pudo establecer las fracciones correspondientes a las intensidades de los iones $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ a 530 nm y $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ a 430 nm de las fases CoMoO_4 y NiMoO_4 respectivamente.

Estos resultados se encuentran reportados en la Tabla 5.5, se evidenció que las fracciones son mayores en los precursores CoMo/OM9-NiFe-4CP y CoMo/OM12-NiFe-6M con valores de 0,21 y 0,24

respectivamente. Este comportamiento pudiera estar relacionado con la relación Ni/Fe=10 que fue utilizada durante la síntesis de los HDLs de partida para obtener el soporte, donde posiblemente los menores contenidos de hierro permiten que los iones Co^{2+} y Ni^{2+} interactúen con los iones Mo para las formación de las fases CoMoO_4 y NiMoO_4 . En consecuencia, se correlacionan adecuadamente con los mayores valores de conversión obtenidos con estos dos precursores los cuales son de 33 y 30 % respectivamente. Esto puede ser debido a que el entorno químico con los metales promotores como el hierro frente al molibdeno, que facilitan las reacciones de óxido-reducción, y en este caso la atmósfera reductora, permite que el hierro permanezca más tiempo en estado Fe^{2+} , oxidándose menos, lo que retarda la pérdida de conversión (Ramselaar *et al.*, 1989).

Tabla 5.5. Intensidades de especies $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ y $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$, identificadas mediante la técnica DR-UV en los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos NiFe. Conversión de tiofeno en estado estacionario

Precursor Catalítico	Fracción ^a $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})_{530} + \text{Ni}^{2+}(\text{Oh})_{430}$	Porcentaje de especies (Td), %	Conversión de tiofeno (%)
CoMo/OM9-NiFe-4CP	0,21	47,9	33
CoMo/OM10-NiFe-5CP	0,15	37,1	24
CoMo/OM11-NiFe-1M	0,17	36,7	20
CoMo/OM12-NiFe-6M	0,24	36,9	30

a: $(\text{Co}^{2+}(\text{Oh})_{530} + \text{Ni}^{2+}(\text{Oh})_{430}) / (\text{Co}^{2+}(\text{Oh})_{530} + \text{Ni}^{2+}(\text{Oh})_{430} + \text{Co}^{2+}(\text{Td})_{560} + \text{Co}^{2+}(\text{Td})_{600} + \text{Ni}^{2+}(\text{Oh})_{500} + \text{Fe}^{3+}(\text{Oh})_{450} + \text{Fe}^{3+}(\text{Oh})_{510} + \text{Ni}^{2+}(\text{Td})_{610} + \text{Ni}^{2+}(\text{Td})_{460})$

En los precursores CoMo/OM10-NiFe-5CP y CoMo/OM11-NiFe-1M, las fracciones $\text{Co}^{2+}(\text{Oh}) + \text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ están alrededor de 0,15 y 0,17 respectivamente. Estas fracciones pudieran estar también influenciadas por la relación Ni/Fe=1 que se empleó durante la síntesis de los HDLs de partida. Es conocido que el hierro tiene diferentes estados de oxidación (Fe^{2+} o Fe^{3+}), lo que origina distintos comportamientos de interacción entre el metal y la superficie del catalizador, generando importancia a la hora de estimar la presencia de las fases en el sólido obtenido y su contribución en los porcentajes de conversión. También la tendencia de iones Ni^{2+} o Co^{2+} a ocupar posiciones tetraédricas, que pudieran influenciar en la ocupación del Fe^{3+} (Kanazirev *et al.*, 1990). De esta forma, el contenido de hierro en los precursores se puede interpretar mediante transiciones electrónicas que implican cationes $\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$ más o menos influenciadas por el grado de ocupación de los cationes $\text{Ni}^{2+}(\text{Td})$ o $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$ que pudieran en cierta forma causar una disminución en la conversión (Lenglet *et al.*, 1990). Los resultados de baja conversión en aquellos precursores CoMo/OM10-NiFe-5CP y CoMo/OM11-NiFe-1M con mayor contenido de hierro, parecieran corresponder adecuadamente con los establecido con Lenglet *et al.*, (1990).

Los resultados mostrados en la Tabla 5.5 sugieren que la presencia mayoritaria de iones en configuraciones octaédricas son las responsables de la formación de fases precursoras para la reacción de HDS, y por ende con las conversiones de tiofeno más altas reportadas por ambos precursores catalíticos (Figura 5.25).

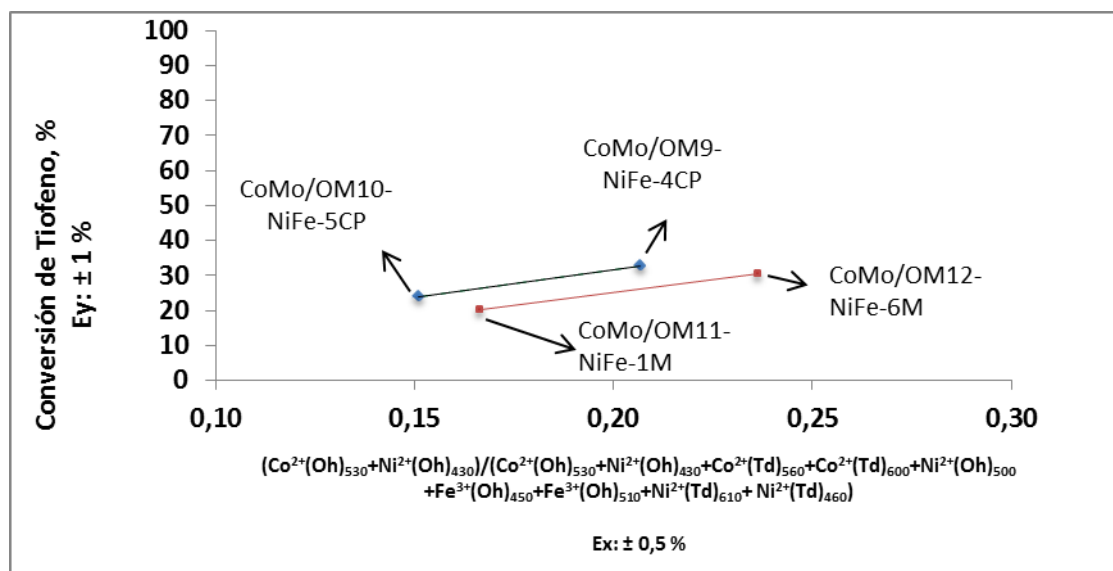


Figura 5.25. Dependencia de la conversión de tiofeno con la fracción de $\text{Co}^{2+}(\text{Oh}) + \text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ en los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos NiFe.

Al parecer los resultados de conversión de tiofeno, están influenciados por la relación Ni/Fe utilizada durante la síntesis de los HDLs para obtener el soporte, que promueve la existencia de fracciones de iones en ambientes octaédricos de fases reducibles favorables a la reacción de HDS de tiofeno. Cuando se compara el porcentaje de conversión de tiofeno para los precursores que poseen la misma relación Ni/Fe y que utilizan los soportes obtenidos por ambos métodos de síntesis, no se evidencian diferencias importantes. Por tanto, la naturaleza de los soportes al parecer no ejerció una influencia en el porcentaje de conversión obtenido.

La coexistencia de múltiples fases en los precursores analizados que utilizan el soporte el obtenido a partir de la síntesis de los HDLs con una relación Ni/Fe=1, trae como consecuencia bajos porcentajes de conversión menores que el precursor de referencia. Lo que implica que las especies involucradas ejercen muy poca participación en la interacción de la fase activa con el promotor (Ramselaar *et al.*, 1989). En ambas series de precursores catalíticos, se evidenciaron diferencias importantes entre las conversiones para cada tipo de soporte, las cuales pueden ser adjudicadas al número de especies reducibles en los sistemas catalíticos estudiados, influenciada a su vez por la relación Ni/Fe utilizadas durante las síntesis de los HDLs de partida (Tabla 5.5). Estas especies reducibles CoMoO_4 y NiMoO_4 encontradas por DR-UV, pudieran estar ejerciendo un compromiso entre la participación del hierro como elemento promotor con la fase activa del molibdeno, ocasionando menor dispersión, enlaces muchos más débiles e interacciones que no permiten alcanzar la reducción de todas las especies involucradas en el medio como Fe_2MoO_4 y $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. Otra observación general es que a mayor contenido de Fe en los precursores analizados, menor es la capacidad de HDS, debido principalmente a que durante el proceso de síntesis, las concentraciones altas pudieran conformar aglomerados que causen una dispersión posterior del Mo baja (Ramselaar *et al.*, 1989).

En cuanto al rendimiento de productos, se obtuvo mayores porcentajes n-C4 con valores de 17,4 y 18,3 % en los precursores CoMo/OM9-NiFe-4CP y CoMo/OM12-NiFe-6M respectivamente. Aun cuando el porcentaje de especies tetraédricas es diferentes para estos dos precursores con valores de 47,9 y 36,9 % respectivamente, los rendimientos de n-C₄ son similares y mayores a los obtenidos para los precursores CoMo/OM10-NiFe-5CP y CoMo/OM11-NiFe-1M. Los rendimientos para en los precursores CoMo/OM9-NiFe-4CP y CoMo/OM12-NiFe-6M), podrían relacionarse con la fracción Ni/Fe= 10; así como, con las mayores fracciones de especies octaédricas reportadas.

En los precursores CoMo/OM10-NiFe-5CP y CoMo/OM11-NiFe-1M, se exhiben porcentajes de n-C4 muy bajos alrededor de 7,7 y 2,3 % respectivamente. Estos porcentajes pudieran estar asociados con el bajo porcentaje de especies tetraédricas reportadas para estos precursores, que le confieren una naturaleza básica que pudiera estar inhibiendo la formación de n-C4. Allali *et al.*, (1996), explican que se conduce a la mayor formación n-C4 mientras más ácida sea la naturaleza del precursor. También podría relacionarse con las bajas fracciones de especies octaédricas que desfavorecen la reacción de HDS de tiofeno, produciéndose menores conversiones y por ende menor generación de productos.

5.1.6. Reacción de HID de ciclohexeno. Precursores catalíticos CoMo soportados sobre el sistema NiFe sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas

La Figura 5.26 muestra el comportamiento catalítico de la reacción de hidrogenación de ciclohexeno, utilizando los precursores catalíticos CoMo soportados en los óxidos mixtos obtenidos de los HDLs NiFe. Se evidenció la desactivación paulatina de todos los precursores analizados antes de los 50 min de reacción. Después de este tiempo, el porcentaje de conversión en los precursores se mantiene casi constante en el tiempo.

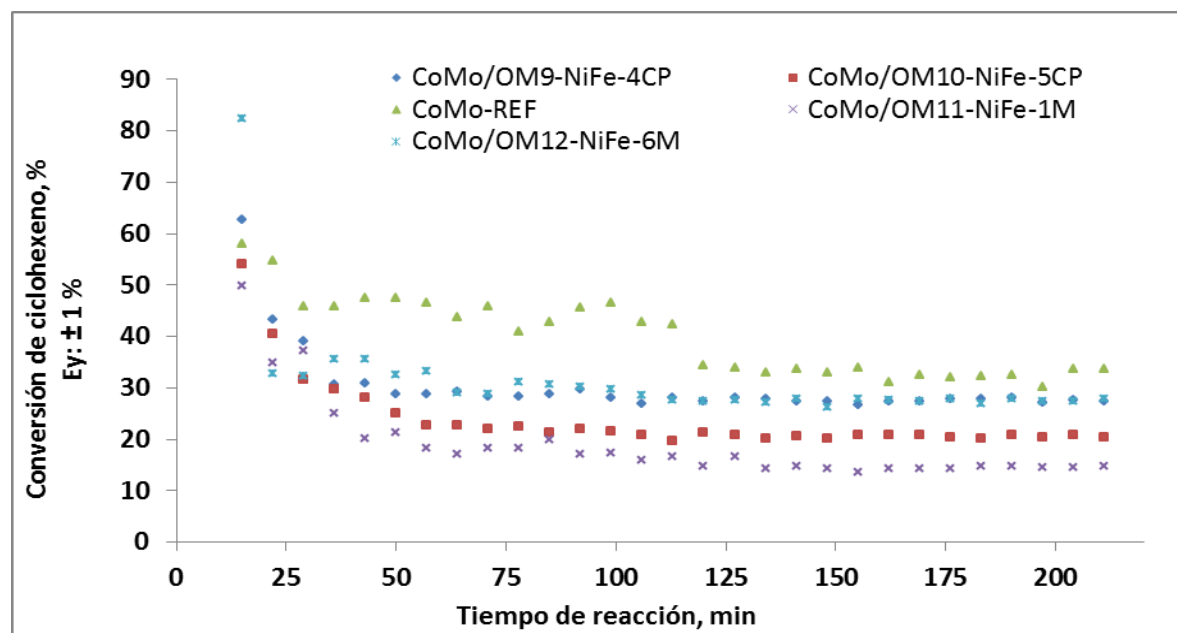


Figura 5.26. Conversión de los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos NiFe en la hidrogenación de ciclohexeno.

En cuanto al comportamiento en estado estacionario (Figura 5.27), se observó para los precursores porcentajes de conversión menores a la conversión del precursor de referencia. Los porcentajes de conversión obtenidos fueron: 28, 21, 15 y 28 % para los precursores CoMo/OM9-NiFe-4CP, CoMo/OM10-NiFe-5CP, CoMo/OM11-NiFe-1M y CoMo/OM12-NiFe-6M respectivamente frente a 32 % del precursor de referencia. La conversión de ciclohexeno en los precursores catalíticos donde se empleó como soporte los óxidos mixtos obtenidos de los HDLs sintetizados por co-precipitación, el precursor más activo fue CoMo/OM9-NiFe-4CP, mientras que el precursor CoMo/OM10-NiFe-5CP fue el menos activo. Al parecer estos resultados pudieran estar también influenciados por la relación Ni/Fe utilizada durante la síntesis de los HDLs de partida y por la fracción de especies octaédricas Co^{2+} y Ni^{2+} presentes.

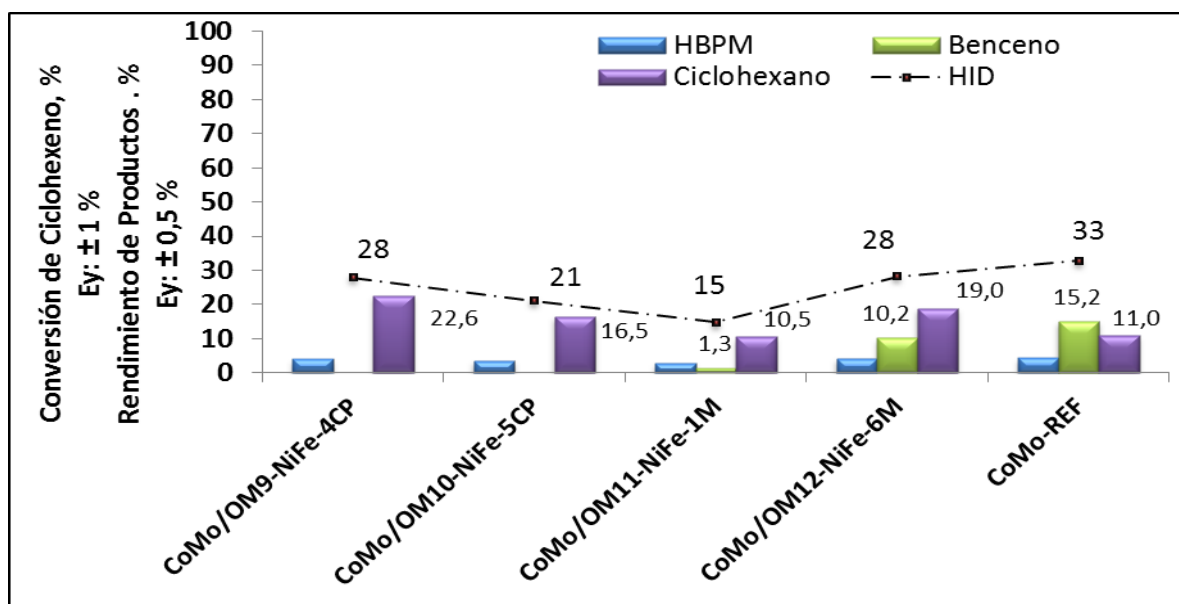


Figura 5.27. Conversión en el estado estacionario y rendimiento de los productos en la hidrogenación de ciclohexeno de los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos NiFe.

Observándose que mientras mayor es la relación Ni/Fe= 10 y la fracción de especies octaédricas el precursor exhibe una mayor conversión (Figura 5.28). Un comportamiento similar fue encontrado en los precursores CoMo/OM11-NiFe-1M y CoMo/OM12-NiFe-6M, que utilizan como soporte el obtenido de la síntesis de los HDLs por radiación en horno microondas.

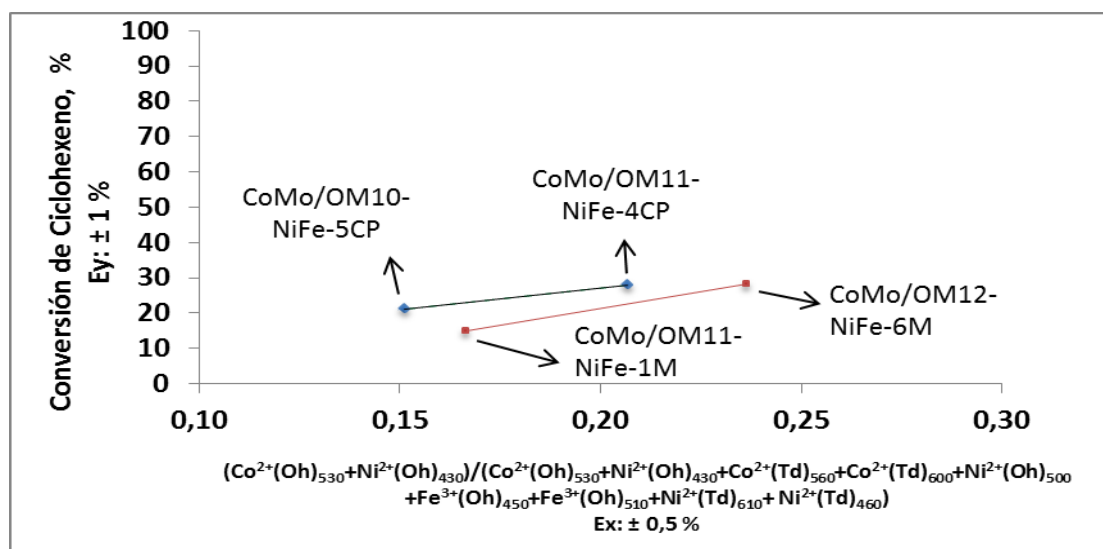


Figura 5.28. Dependencia de la conversión de ciclohexeno con la fracción de $\text{Co}^{2+}(\text{Oh}) + \text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ en los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos NiFe.

En general, las mayores conversiones (28 %) de ciclohexeno fueron alcanzadas en los precursores soportados sobre los óxidos mixtos NiFe provenientes de la síntesis de los HDLs con que $Ni/Fe=10$ independientemente del método utilizado para la síntesis de los HDLs de partida. Sin embargo, para las relaciones más bajas $Ni/Fe=1$ el método de síntesis pudiera estar influyendo en las bajas conversiones alcanzadas para los precursores CoMo/OM10-NiFe-5CP y CoMo/OM11-NiFe-1M. Para estos precursores se observó en la Tabla 5.5 que la fracción de los iones $Co^{2+}(Oh)+Ni^{2+}(Oh)$ son menores, este comportamiento puede ser la causa de las conversiones más bajas encontradas.

Por otro lado, los precursores analizados mostraron una mayor tendencia hacia el rendimiento de ciclohexano que el precursor de referencia en la HID de ciclohexeno. También se observó en los precursores CoMo/OM9-NiFe-4CP, CoMo/OM10-NiFe-5CP y CoMo/OM11-NiFe-1M, que los porcentajes de benceno son despreciables, excepto en el precursor CoMo/OM12-NiFe-6M donde se obtiene un porcentaje de 10,2 %. En consecuencia, para el citado precursor la reacción procede vía deshidrogenación produciendo benceno. Estos resultados sugieren la existencia de partículas de diferente naturaleza por exposición cristalina, tal vez no presentes en los demás precursores analizados que inhibe la generación de benceno. En este precursor el porcentaje de rendimiento de benceno obtenido es menor al porcentaje reportado para el precursor de referencia (15,2 %). Evidentemente en los precursores: CoMo/OM9-NiFe-4CP, CoMo/OM10-NiFe-5CP y CoMo/OM11-NiFe-1M la vía que predominó en esta reacción fue la vía de hidrogenación, ya que se obtuvo como único producto ciclohexano con porcentajes de 22,6, 16,5 y 10,5 respectivamente. Esta vía se ve beneficiada, debido a los sitios activos formados en la superficie del catalizador posiblemente de naturaleza ácida dada por los porcentajes de especies tetraédricas encontradas en estos precursores (ver Tabla 5.5).

El mayor porcentaje de ciclohexano se corresponde con el mayor porcentaje de especies tetraédricas reportado en el precursor CoMo/OM9-NiFe-4CP. Los autores Lipsch *et al.*, (1969) y Rebhan y Haensel., (1988) refieren que la generación de ciclohexano, se debe a la adsorción irreversible de hidrógeno sobre la superficie el catalizador durante la HID de ciclohexeno dependiendo de la acidez del catalizador. Para los demás precursores no se logra establecer una correspondencia clara entre el porcentaje de especies tetraédricas y el porcentaje de rendimiento para el ciclohexano. Cuando comparamos los porcentajes de los productos obtenidos para los precursores CoMo/OM9-NiFe-4CP y CoMo/OM10-NiFe-5CP que utilizan el soporte obtenido por la síntesis de los HDLs utilizando el método de co-precipitación, los resultados sugieren que la relación $Ni/Fe=10$ sigue influenciado el comportamiento hacia mayores porcentajes de ciclohexano. Lo mismo ocurre cuando se comparan los productos de reacción para los precursores CoMo/OM11-NiFe-1M y CoMo/OM12-NiFe-6M. Las razones que sustentan este comportamiento ya han sido explicadas con anterioridad.

En los precursores analizados se reportó la selectividad HDS/HID (Figura 5.29), expresada como la reactividad de HDS del tiofeno a la HID del ciclohexeno fue de: 1,16; 1,13; 1,35 y 1,08 para los precursores CoMo/OM9-NiFe-4CP, CoMo/OM10-NiFe-5CP, CoMo/OM11-NiFe-1M y CoMo/OM12-NiFe-6M respectivamente.

En función de los resultados de selectividad, el precursor CoMo/OM11-NiFe-1M presentó menor afinidad hacia la reacción de HID de ciclohexeno. Su mayor selectividad hacia la reacción de HDS puede atribuirse al bajo porcentaje de especies tetraédricas registradas en la Tabla 5.5. Para estos precursores no se realizaron los estudios de propiedades texturales, debido a las bajas conversiones obtenidas en las reacciones de HDS de tiofeno y HID de ciclohexeno en relación a las obtenidas para el precursor de referencia.

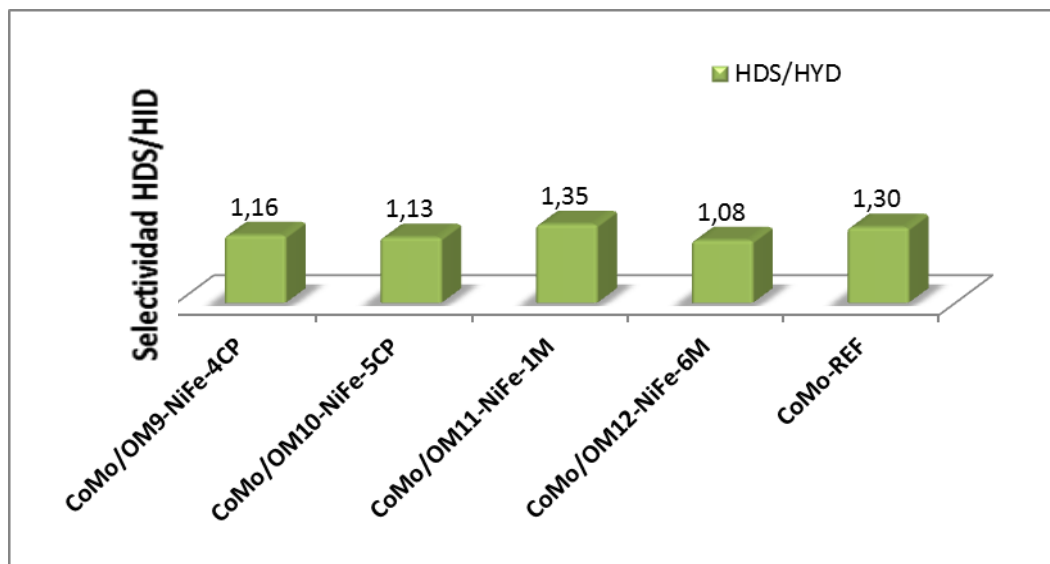


Figura 5.29. Selectividad (HDS/HID) de los precursores catalíticos CoMo sobre óxidos mixtos NiFe obtenidos por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas, para la HDS de tiofeno e HID de ciclohexeno.

Conclusiones parciales

Precursores catalíticos CoMo soportados sobre los óxidos mixtos CoAl

En los precursores catalíticos CoMo soportados sobre los óxidos mixtos CoAl obtenidos por la síntesis de los HDLs por el método de co-precipitación, se obtuvo la mayor conversión en la reacción de HDS de tiofeno en el precursor CoMo/OM2-CoAl-2CP con un porcentaje de 48 % frente a su homólogo CoMo/OM1-CoAl-1CP con un 42 %. Al estudiar el comportamiento de los precursores rotulados CoMo/OM3-CoAl-1M y CoMo/OM4-CoAl-3M, cuyos soportes fueron sintetizados mediante radiación en horno microondas, se determinó que la mayor conversión en la reacción de tiofeno se evidenció en el precursor CoMo/OM3-CoAl-1M con 47 %. El incremento en la conversión en ambos precursores se vio influenciada por la mayor fracción $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ potenciadora de la formación de sitios activos para llevar a cabo las reacciones de HDS.

En las reacciones de HID de ciclohexeno, el precursor CoMo/OM3-CoAl-1M presentó la conversión más alta 50 %, seguido por los precursores: CoMo/OM2-CoAl-2CP, CoMo/OM4-CoAl-3M y CoMo/OM1-CoAl-1CP con conversiones de: 34, 32 y 30 % respectivamente. Cuando se compararon las conversiones de ciclohexeno en los precursores CoMo/OM1-CoAl-1CP y CoMo/OM2-CoAl-2CP, se observó un incremento a medida que aumenta la fracción de iones $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$. Para los precursores CoMo/OM3-CoAl-1M y CoMo/OM4-CoAl-3M, el comportamiento es similar.

El método de síntesis de los HDLs de partida de los soportes, utilizados en los precursores mostró influencia en la distribución de las especies de $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$, $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$ y $\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$. En consecuencia, la reacción de HDS y HID en general estaría controlada por la mayor distribución de las especies $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ en la superficie del precursor.

Las reacciones de HDS de tiofeno para todos los precursores estudiados, indistintamente de la naturaleza del soporte utilizado, mostraron la presencia mayoritaria del producto de hidrogenación n-C₄ y en menores proporciones el isomero i-C₄. Estos resultados sugieren que el camino de la reacción es la hidrogenante, asociada posiblemente a la naturaleza ligeramente ácida en los precursores analizados.

En las reacciones de HID de ciclohexeno, se observó la presencia de benceno y ciclohexano en proporciones distintas, influenciadas por la naturaleza del soporte utilizado en los precursores analizados. Para los precursores CoMo/OM1-CoAl-1CP y CoMo/OM2-CoAl-2CP, se observaron rendimientos para benceno: 14,5 y 15,9 % respectivamente y ciclohexano: 12,2 y 12,9 % respectivamente. En los precursores CoMo/OM3-CoAl-1M y CoMo/OM4-CoAl-3M si se observaron diferencias importantes. Los porcentajes de benceno están alrededor de 10,1 y 17,0 % respectivamente y de ciclohexano en 31,6 y 9,7 % respectivamente.

Los estudios de las propiedades texturales de los precursores seleccionados: CoMo/OM2-CoAl-2CP y CoMo/OM4-CoAl-3M reveló que los métodos de síntesis para la obtención de los soportes condujeron a propiedades distintas en cuanto a área específica y diámetro promedio de poros. Los resultados de mayor área específica no se correlacionan adecuadamente con el mayor porcentaje de conversión obtenido en la reacción de HDS y HID.

Precursores catalíticos CoMo soportados sobre los óxidos mixtos NiAl

Los resultados de las fracciones de los iones $\text{Co}^{2+}(\text{OH})+\text{Ni}^{2+}(\text{OH})$ de las diferentes fases encontradas en el análisis de la SD de la función Kubelka-Munk en la serie de precursores catalíticos, revela que entre estos precursores catalíticos CoMo/OM5-NiAl-1CP y CoMo/OM6-NiAl-8CP no existen grandes diferencias en la fracción de iones $\text{Co}^{2+}(\text{OH})+\text{Ni}^{2+}(\text{OH})$. Este comportamiento pudiera estar relacionado con los similares porcentajes de conversión de tiofeno alcanzado cuando se emplean estos precursores. En cambio, con los precursores que utilizan como soporte el proveniente de los HDLs sintetizados por radiación en horno microondas, se obtuvo una fracción de iones $\text{Co}^{2+}(\text{OH})+\text{Ni}^{2+}(\text{OH})$ mayor en el precursor CoMo/OM8-NiAl-7M, cuando se compara con la reportada para el precursor CoMo/OM7-NiAl-6M. Al comparar estos resultados con la conversión de tiofeno, se observó que no existe una correspondencia clara entre estas fracciones y la conversión.

El método de síntesis que fueron utilizados en la preparación de los HDLs de partida para obtener los soportes, la relación Ni/Al= 2 y 3 y los pH=9 y 11, parecen estar correlacionados con la distribución de los iones $\text{Co}^{2+}(\text{OH})+\text{Ni}^{2+}(\text{OH})$. En los precursores CoMo/OM5-NiAl-1CP y CoMo/OM6-NiAl-8CP sólo se observaron ligeros cambios en las fracciones de estas especies $\text{Co}^{2+}(\text{OH})+\text{Ni}^{2+}(\text{OH})$, que no influyen en el comportamiento de la conversión de tiofeno. No obstante, en los precursores CoMo/OM7-NiAl-6M y CoMo/OM8-NiAl-7M, las diferencias entre las fracciones de los iones $\text{Co}^{2+}(\text{OH})+\text{Ni}^{2+}(\text{OH})$ son importantes y en consecuencia afectan los valores de conversión de tiofeno. Adicionalmente pudo establecerse que el pH=11 en el precursor CoMo/OM8-NiAl-7M, limita la efectividad de actuación de estas especies en la conversión de tiofeno, aunque exhiba la mayor fracción de especies $\text{Co}^{2+}(\text{OH})+\text{Ni}^{2+}(\text{OH})$. Por tanto, para los precursores que utilizan como soporte los obtenidos de los HDLs por radiación en horno microondas, el pH juega un papel relevante a la hora de satisfacer las conversiones de tiofeno.

En los productos de la reacción de HDS de tiofeno, se observó que el producto mayoritario de los todos los precursores es el n-butano (n-C₄). En los precursores analizados se lograron porcentajes muy similares entre ellos en la producción de n-C₄, que pudieran estar relacionados adecuadamente con el porcentaje

de especies tetraédricas, encontrados en los precursores analizados, que le confieren un carácter ácido a estos precursores.

Las conversiones HID de ciclohexeno se observaron mayores en los precursores CoMo/OM6-NiAl-8CP y CoMo/OM5-NiAl-1CP, con porcentajes de 50 y 42 % respectivamente. Se verificó que estas conversiones están asociadas al ligero aumento en la fracción $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})+\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ registrada. En tal sentido, para esta serie de precursores catalíticos existe una correlación entre la fracción de iones Co y Ni en ambientes octaédricos con la conversión para reacciones de HID. Mientras que los precursores CoMo/OM7-NiAl-6M y CoMo/OM8-NiAl-7M presentaron conversiones menores con porcentajes de 39 y 38 % respectivamente, aunque las fracciones de los iones $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})+\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ reportada para estos precursores presenten marcadas diferencias. En consecuencia, el porcentaje de conversión no se correlacionan con la mayor fracción de especies $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})+\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$, presente en los precursores.

En cuanto al rendimiento en productos de hidrogenación, se obtuvo la presencia mayoritaria de ciclohexano y benceno en todos los precursores. Se encontró que los mayores porcentajes de ciclohexano y benceno se obtuvieron para los precursores CoMo/OM5-NiAl-1CP y CoMo/OM6-NiAl-8CP. Los mayores porcentajes en los productos de hidrogenación pueden ser explicados tal vez, por la posible naturaleza ácida de los precursores catalíticos, debido a la presencia de Al y Ni en la matriz del soporte, que estaría generando estos sitios ácidos.

Al comparar los porcentajes de los productos de la reacción de HID de ciclohexeno en función de la naturaleza de los soportes, se encontró que los mayores porcentajes del principal producto de hidrogenación (ciclohexano) se obtuvieron para los precursores que utilizan como soporte el obtenido de la síntesis de HDLs NiAl por co-precipitación con valores de 33,6 y 20,3 % para los precursores catalíticos CoMo/OM5-NiAl-1CP y CoMo/OM6-NiAl-8CP respectivamente. También presentaron porcentajes altos de benceno 27,0 y 19,4 % respectivamente. Para los precursores que utilizan como soporte los sintetizados por radiación en horno microondas, se encontró lo siguiente: El precursor CoMo/OM7-NiAl-6M presentó porcentajes de benceno y ciclohexano de 13,7 y 18,1 % respectivamente, mientras que el precursor CoMo/OM8-NiAl-7M los porcentaje para estos productos fueron de 16,2 y 15,6 %. Los mayores porcentajes de benceno obtenidos en los precursores CoMo/OM5-NiAl-1CP y CoMo/OM6-NiAl-8CP, aluden a que la naturaleza del soporte utilizado, promueven la presencia de fases poco reducibles evidenciadas por DRX y SD de la función Kubelka-Munk, que pudieran estar influenciando la distribución de los productos de reacción.

Los estudios de las propiedades texturales en los precursores seleccionados: CoMo/OM5-NiAl-1CP y CoMo/OM7-NiAl-6M, condujo que los métodos de síntesis para la obtención de los soportes propician propiedades distintas en cuanto a área específica y diámetro promedio de poros. Los resultados de mayor área específica se correlacionan adecuadamente con el mayor porcentaje de conversión obtenido en las reacciones de HDS. Mientras que para la reacción de HID de ciclohexeno para esta serie de precursores, el área específica parece no tener un efecto determinante sobre la conversión alcanzada ya que, los porcentajes de conversión no presentaron diferencias importantes ubicándose en 40 y 39 % para los precursores CoMo/OM5-NiAl-1CP y CoMo/OM7-NiAl-6 respectivamente. Estos resultados sugieren que para la reacción de HID priva la existencia de un balance adecuado entre el área específica y configuración de especies $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ y $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ pertenecientes a las fases NiMoO_4 y CoMoO_4 .

Precursores catalíticos CoMo soportados sobre los óxidos mixtos NiFe

Las mayores conversiones de tiofeno en estado estacionario fueron las reportadas para los precursores CoMo/OM9-NiFe-4CP y CoMo/OM12-NiFe-6M con valores de 33 y 30 % respectivamente, seguido de los precursores CoMo/OM10-NiFe-5CP y CoMo/OM11-NiFe-1M, con conversiones más bajas alrededor de 24 y 20 % respectivamente. Los estudios de conversión, permitieron detectar que en los precursores catalíticos CoMo/OM9-NiFe-4CP y CoMo/OM12-NiFe-6M, soportados sobre los óxidos mixtos obtenidos de los HDLs con una relación Ni/Fe=10 presentaron mayores conversiones de tiofeno que aquellos precursores que utilizaron soportes con relaciones molares Ni/Fe=1. Una posible causa de la baja conversión, es la coexistencia de múltiples fases inactivas con mayores porcentajes para estos precursores, como producto de las interacciones del precursor -promotor con el soporte, lo que originaría el descenso en la conversión catalítica.

Se evidenció que las fracciones de los iones $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})+\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ son mayores en los precursores CoMo/OM9-NiFe-4CP y CoMo/OM12-NiFe-6M con valores de 0,21 y 0,24 respectivamente. Este comportamiento pudiera estar relacionado con la relación Ni/Fe=10 que fue utilizada durante la síntesis de los HDLs de partida para obtener el soporte, donde posiblemente los menores contenidos de hierro permiten que los iones Co y Ni interactúen con los iones Mo para las formación de las fases CoMoO_4 y NiMoO_4 . Se logró establecer que existe una correspondencia entre las fracciones de estos iones y los valores de conversión obtenidos con estos dos precursores. Por otra parte, en los precursores CoMo/OM10-NiFe-5CP y CoMo/OM11-NiFe-1M, las fracciones $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})+\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ están alrededor de 0,15 y 0,17 respectivamente. Estas fracciones pudieran estar también influenciadas por la relación Ni/Fe=1 que se empleó durante la síntesis de los HDLs de partida. En este caso se vio reflejada la correspondencia entre las fracciones de los iones $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})+\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ y la conversión de tiofeno. Los resultados de conversión de tiofeno, están influenciados por la relación Ni/Fe utilizada durante la síntesis de los HDLs para obtener el soporte, que promueve la existencia de fracciones de iones en ambientes octaédricos de fases reducibles favorables a la reacción de HDS de tiofeno. Un mayor contenido de Fe en los precursores analizados, se ve reflejada en una menor capacidad de HDS, debido principalmente a que durante el proceso de síntesis, las concentraciones altas pudieran conformar aglomerados que causen una dispersión posterior del Mo baja. Cuando se compara el porcentaje de conversión de tiofeno para los precursores que poseen la misma relación Ni/Fe y que utilizan los soportes obtenidos por ambos métodos de síntesis, no se evidencian diferencias importantes. Por tanto, la naturaleza de los soportes al parecer no ejerció una influencia en el porcentaje de conversión obtenido.

Los mayores porcentajes de rendimiento n-C4 se obtuvo en los precursores CoMo/OM9-NiFe-4CP y CoMo/OM12-NiFe-6M con valores de 17,4 y 18,3 % respectivamente, cuando se comparan con los reportados en los CoMo/OM10-NiFe-5CP y CoMo/OM11-NiFe-1M. Los bajos rendimientos pudieran estar asociados con el bajo porcentaje de especies tetraédricas reportadas para estos precursores, que le confieren una naturaleza básica que pudiera estar inhibiendo la formación de n-C4.

Durante la reacción de HID de ciclohexeno se logró establecer los siguientes porcentajes de conversión: 28, 21, 15 y 28 % para los precursores CoMo/OM9-NiFe-4CP, CoMo/OM10-NiFe-5CP, CoMo/OM11-NiFe-1M y CoMo/OM12-NiFe-6M respectivamente. La conversión de ciclohexeno en los precursores catalíticos donde se empleó como soporte los óxidos mixtos obtenidos de los HDLs sintetizados por co-precipitación, el precursor más activo fue CoMo/OM9-NiFe-4CP, mientras que el precursor CoMo/OM10-NiFe-5CP fue el menos activo. Al parecer estos resultados pudieran estar también influenciados por la relación Ni/Fe utilizada durante la síntesis de los HDLs de partida y por la fracción de especies $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})+\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ presentes. Observándose que mientras mayor es la relación Ni/Fe= 10 y la fracción de especies

octaédricas el precursor exhibe una mayor conversión. Un comportamiento similar fue encontrado en los precursores CoMo/OM11-NiFe-1M y CoMo/OM12-NiFe-6M, que utilizan como soporte el obtenido de la síntesis de los HDLs por radiación en horno microondas.

Los precursores analizados mostraron una mayor tendencia hacia el rendimiento de ciclohexano, con porcentajes de 22,6, 16,5 y 10,5 en los precursores CoMo/OM9-NiFe-4CP, CoMo/OM10-NiFe-5CP y CoMo/OM11-NiFe-1M, en ellos los porcentajes de benceno son despreciables. Evidentemente la vía que predominó en esta reacción fue la vía de hidrogenación, ya que se obtuvo como único producto ciclohexano. Una de las razones por la cual esta vía se ve beneficiada, es debido a los sitios activos formados en la superficie del catalizador posiblemente de naturaleza ácida de la cual se tiene evidencia.

En los precursores analizados se encontró que la selectividad HDS/HID posee valores de: 1,16; 1,13; 1,35 y 1,08 para los precursores CoMo/OM9-NiFe-4CP, CoMo/OM10-NiFe-5CP, CoMo/OM11-NiFe-1M y CoMo/OM12-NiFe-6M respectivamente.

5.2. EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LOS PRECURSORES NiMo SOPORTADOS EN LOS ÓXIDOS MIXTOS DE HDLS CoAl y NiAl EN REACCIONES DE HIDRODESULFURACIÓN E HIDROGENACIÓN DE MOLÉCULAS SONDA

A continuación se presentan los resultados obtenidos de la evaluación catalítica correspondiente a los precursores catalíticos NiMo soportados en los óxidos mixtos obtenidos de los HDLs: CoAl y NiAl seleccionados.

5.2.1. Reacción de HDS de tiofeno. Precursores catalíticos NiMo soportados sobre el sistema CoAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas

En la Figura 5.30 se muestra el comportamiento catalítico para la reacción de HDS de tiofeno en función del tiempo durante 200 min, para los precursores catalíticos NiMo soportados en los óxidos mixtos obtenidos a partir de los HDLs CoAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas. Los precursores analizados presentan una disminución en la conversión catalítica, expresada como conversión de tiofeno en los primeros tiempos de reacción. Este descenso en la conversión es producto de la desactivación del catalizador, asociada, posiblemente, a fenómenos como envenenamiento o la formación de coque (Fogler, 2008).

Se observó para ambos precursores, una conversión relativamente constante después de los primeros 50 min de reacción. No se evidencian diferencias importantes en la conversión para estos precursores, sin embargo ambos presentaron una menor conversión en función del tiempo que la reportada para el precursor de referencia (NiMo-REF).

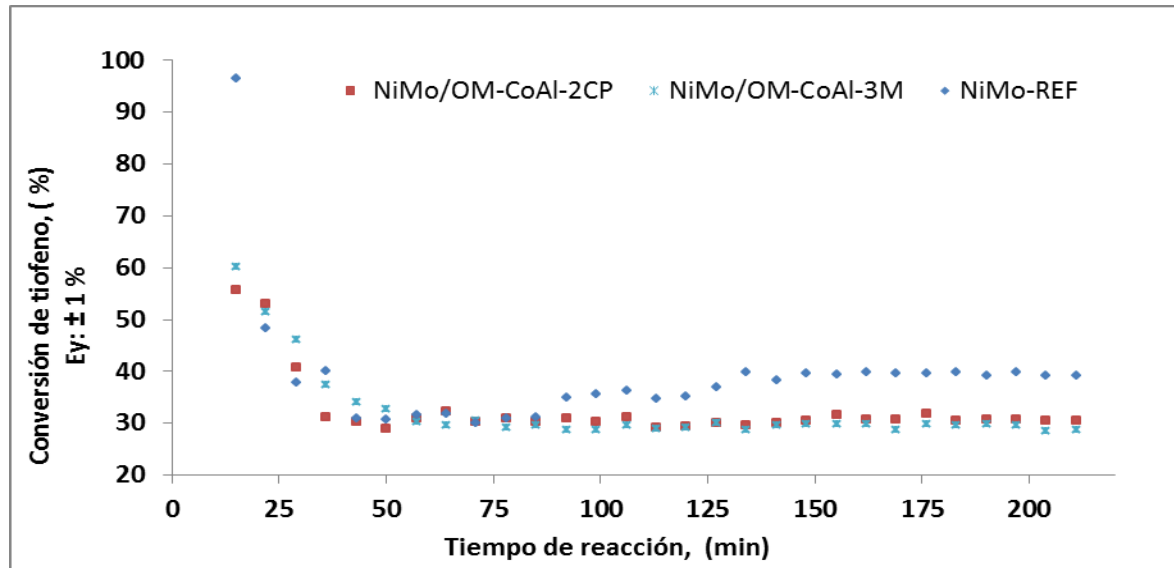


Figura 5.30. Conversión de los precursores catalíticos NiMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de HDLs CoAl en la hidrodesulfuración de tiofeno.

En la Figura 5.31 se reporta la conversión alcanzada en el estado estacionario y los rendimientos de productos para todos los precursores catalíticos analizados. El producto mayoritario en todos los precursores en la HDS de tiofeno es n-butano (n-C4), seguido en menores proporciones del i-butano (i-C4).

Se observaron porcentajes menores de conversión de tiofeno en los precursores NiMo/OM2-CoAl-2CP y NiMo/OM4-CoAl-3M con valores de 31 % y 29 % respectivamente, cuando se comparan con la conversión obtenida por el precursor de referencia NiMo-REF, el cual registró un porcentaje de conversión de tiofeno de 38 %. En general, los precursores catalíticos diseñados fueron activos a la reacción de HDS de tiofeno y no exhiben diferencias importantes entre los porcentajes de conversión.

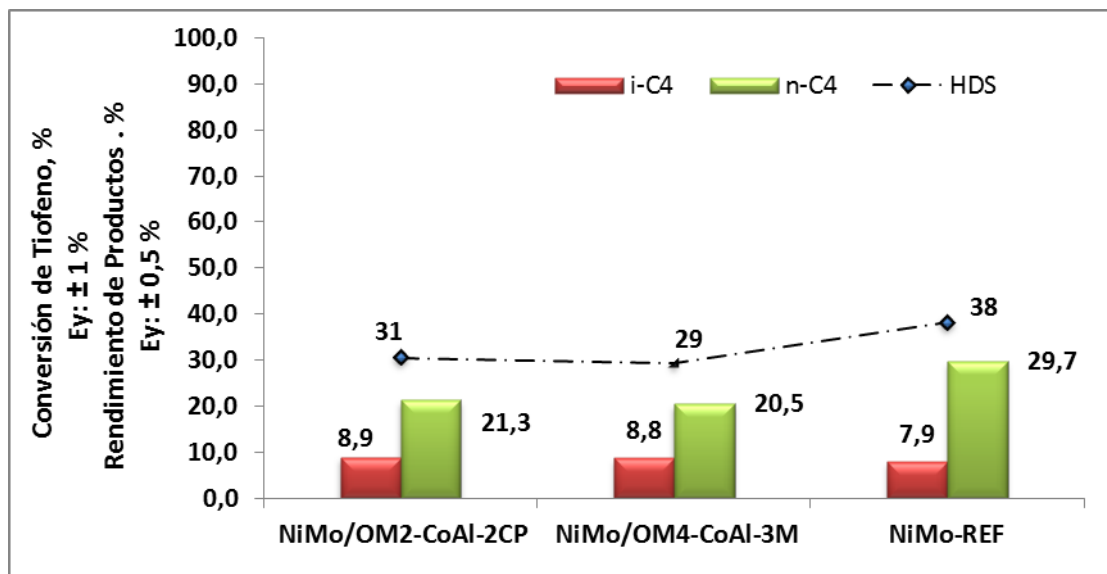


Figura 5.31. Conversión en el estado estacionario y rendimiento de los productos en la hidrodesulfuración de tiofeno de los precursores catalíticos NiMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de HDLs CoAl.

Los análisis de la SD de la función Kubelka-Munk (Figura 4.53 y 4.54) para esta serie de precursores catalíticos, exhiben para los metales $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ y $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ una serie de configuraciones que pudieran relacionarse con los resultados obtenidos de conversión. De los estudios realizados por Morales *et al.*, (1983), Duchet *et al.*, (1983) y Beer *et al.*, (1981), se tiene evidencia de su contribución a la conformación de sitios activos.

La Tabla 5.6 muestra los resultados obtenidos de las fracciones de especies $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ y $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$, para las fases CoMoO_4 a 470 nm, NiMoO_4 a 690 nm, para los precursores catalíticos analizados, a través de la técnica DR-UV y la aplicación de la SD de la función Kubelka-Munk (Papadopoulou *et al.*, 2003). Sólo se seleccionaron las configuraciones de estos iones para las fases y longitudes de onda antes citadas, debido al solapamiento de las bandas a 450, 530 y 600 nm atribuidas al ión $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ de la fase CoMoO_4 con: el ión $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ de la fase NiAl_2O_4 , el ión $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$ de la espinela CoAl_2O_4 y el ión $\text{Ni}^{2+}(\text{Td})$ de la fase NiAl_2O_4 . Así como también, las bandas entre 420 y 430 nm, 660 nm de la fase NiMoO_4 correspondientes a los iones $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ y $\text{Ni}^{2+}(\text{Td})$ con los iones: $\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$ de la fase CoO_3 y $\text{Ni}^{2+}(\text{Td})$ de la fase NiAl_2O_4 respectivamente. También la asignada al ión $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ de la fase NiAl_2O_4 entre 630 y 640 nm que coincide con las del ión $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$ de la fase CoAl_2O_4 .

Se evidenció que la fracción de iones $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})+\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ es ligeramente mayor en el precursor NiMo/OM4-CoAl-3M, al igual que el porcentaje de especies tetraédricas. Estos resultados sugieren que el método de síntesis de los HDLs de partida de los soportes, influye ligeramente en la distribución de los iones $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})+\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ y en el carácter ácido de los precursores.

Tabla 5.6 Fracción de las especies $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})+\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ identificadas mediante la técnica DR-UV en los precursores catalíticos NiMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de los HDLs CoAl. Conversión de tiofeno en estado estacionario

Precursor Catalítico	Fracción ^a $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})_{470\text{nm}}+\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})_{690\text{nm}}$	Porcentaje de Especies (Td), %	Conversión de tiofeno (%)
NiMo/OM2-CoAl-2CP	0,77	23,5	31
NiMo/OM4-CoAl-3M	0,80	20,4	29

a: $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})_{470\text{nm}}+\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})_{690\text{nm}}/(\text{Co}^{2+}(\text{Oh})_{470\text{nm}}+\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})_{690\text{nm}}+\text{Co}^{2+}(\text{Td})_{530\text{nm}})$

En consecuencia, la reacción de HDS en general no estaría controlada por la fracción de especies $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})+\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ (Figura 5.32). No obstante, el ligero incremento en la conversión encontrada en el precursor NiMo/OM2-CoAl-2CP, pudiera estar relacionada con la mayor área específica obtenida para este precursor (Tabla 5.7) que favorece la generación de más sitios activos para llevar a cabo la reacción de HDS de tiofeno.

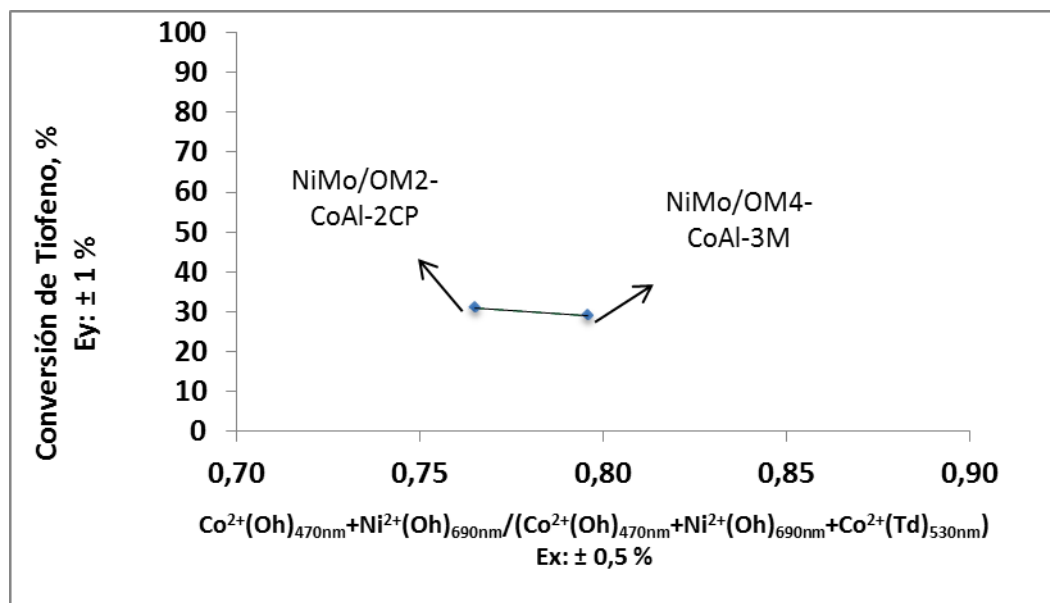


Figura 5.32. Dependencia de la conversión de tiofeno con la fracción de $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})+\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ en los precursores catalíticos NiMo soportados sobre óxidos mixtos CoAl.

Al comparar la naturaleza de los soportes, no se observan diferencias importantes en cuanto a los porcentajes de n-C₄ obtenidos para los precursores analizados. Ambos precursores muestran un rendimiento hacia el n-C₄ similar e inferior al reportado para el precursor de referencia NiMo-REF. Sin embargo, se observó que a medida que las fracciones de especies tetraédricas aumentan y le confieren un carácter ácido al precursor, se refleja una tendencia en pro al aumento del porcentaje de n-C₄ obtenido (Brunet *et al.*, 2005). Para todos precursores catalíticos analizados, el porcentaje de rendimiento para el isómero i-C₄ no representó diferencias importantes.

5.2.2. Reacción de HID de ciclohexeno. Precursores catalíticos NiMo soportados sobre el sistema CoAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas

En la Figura 5.33, se muestran las conversiones en función del tiempo de reacción para los precursores catalíticos NiMo soportados en los óxidos mixtos de HDLs CoAl en la HID de ciclohexeno. Al igual que en la HDS, ambas series presentan un comportamiento típico de disminución en la conversión catalítica en los primeros instantes de la reacción, causado por uno o varios de los factores mencionados anteriormente o por cambios en la fase activa durante los primeros minutos de la reacción. (Vivenes *et al.*, 2015). Luego de 50 min de reacción, los precursores NiMo/OM2-CoAl-2CP y NiMo/OM4-CoAl-3M muestran mantener una conversión relativamente estable en el tiempo.

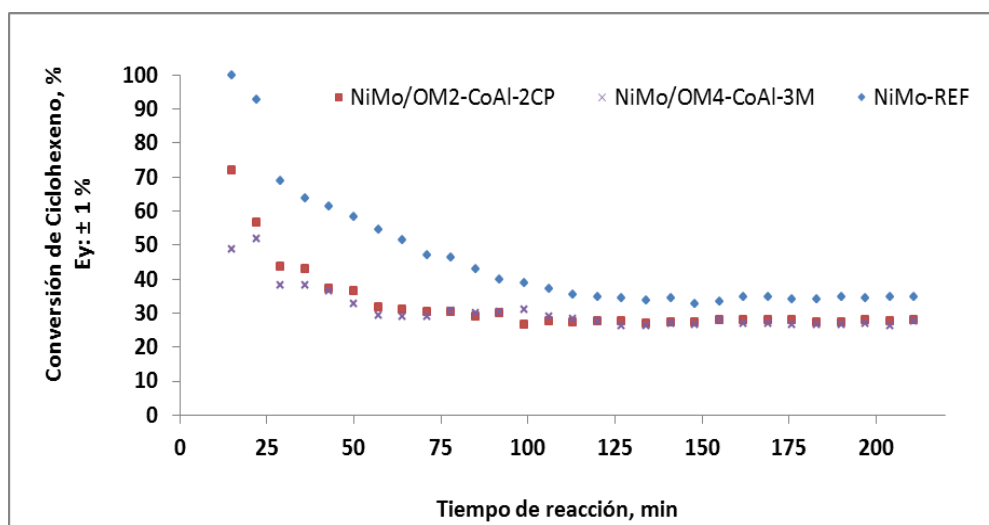


Figura 5.33. Conversión de los precursores catalíticos NiMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de HDLs CoAl en la hidrogenación de ciclohexeno.

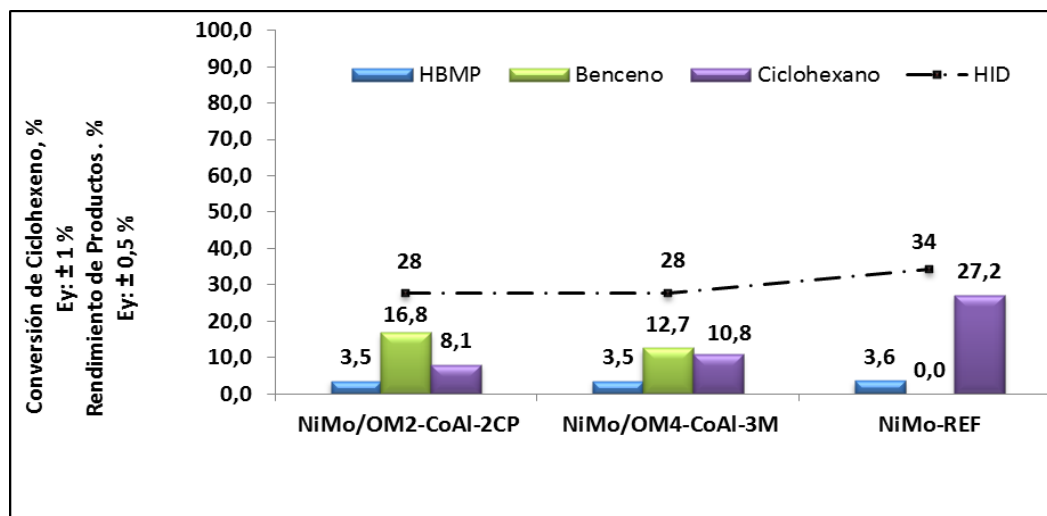


Figura 5.34. Conversión en el estado estacionario y rendimiento de los productos en la hidrogenación de ciclohexeno de los precursores catalíticos NiMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de HDLs CoAl.

En la Figura 5.34 se reporta la conversión alcanzada en el estado estacionario y el rendimiento de productos para los precursores analizados en la reacción de HID de ciclohexeno. Los productos encontrados fueron: benceno, ciclohexano e hidrocarburos de bajo peso molecular (HBPM) no identificados. Ambos precursores presentaron conversiones similares (28 %), menores a la conversión obtenida al utilizar el precursor de referencia (NiMo-REF). Al analizar los resultados obtenidos de la evaluación catalítica, se sugiere que los porcentajes de conversión parecen no estar influenciados por los ligeros cambios observados en el área específica ni por fracciones de especies $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ y $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ (Figura 5.35).

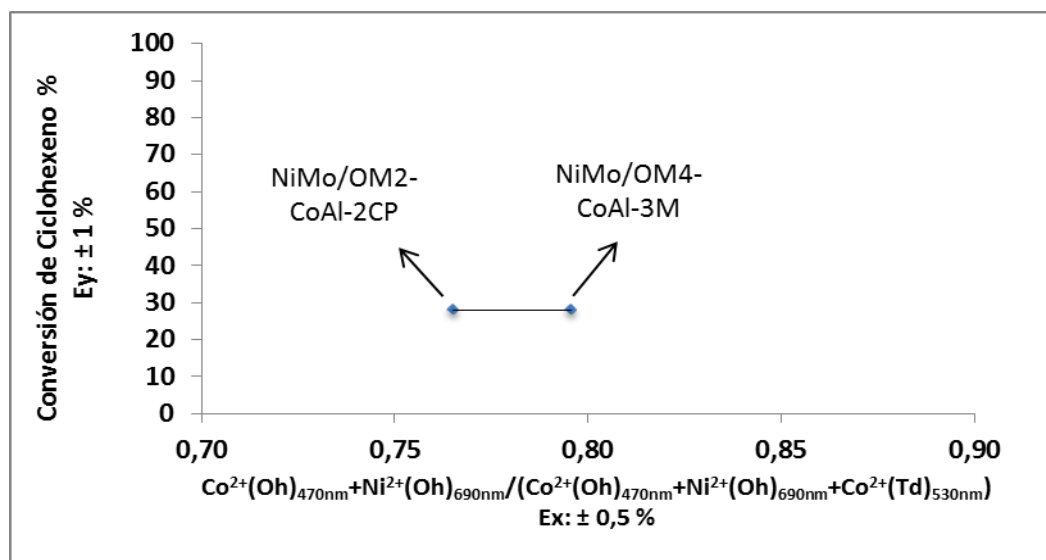


Figura 5.35. Dependencia de la conversión de ciclohexeno con la fracción de $\text{Co}^{2+}(\text{Oh}) + \text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ en los precursores catalíticos NiMo soportados sobre óxidos mixtos CoAl.

En la Figura 5.34 se observó que durante la reacción de HID de ciclohexeno, se generan ciclohexano y benceno como productos mayoritarios; en menor proporción se perciben los HBPM. El precursor NiMo/OM4-CoAl-3M presentó un porcentaje de rendimiento hacia la producción de ciclohexano ligeramente mayor (10,8 %) al obtenido para su homólogo NiMo/OM2-CoAl-2CP (8,1 %). Ambos rendimientos son menores, cuando se comparan con el porcentaje que exhibe el precursor de referencia (27,2 %).

Se encontró que el rendimiento de benceno se ubica en 16,8 % para el precursor NiMo/OM2-CoAl-2CP, siendo superior al porcentaje reportado para NiMo/OM4-CoAl-3M con 12,7 %. Los mayores porcentajes de benceno reportados para ambos precursores catalíticos cuando se comparan con los porcentajes de ciclohexano, pueden estar asociados a la existencia de fases poco reducibles y a la ligera acidez que exhiben los precursores.

Para cada uno de los precursores NiMo/OM2-CoAl-2CP y NiMo/OM4-CoAl-3M se reportó la selectividad HDS/HID (Figura 5.36). Se obtuvieron valores de 1,11 y 1,06 estos resultados revelan que son ligeramente más activos para la reacción de HDS. Es posible que la ligera acidez encontrada para los precursores analizados (ver Tabla 5.6), inhiba levemente el proceso de hidrogenación (Mey *et al.*, (2004).

La Tabla 5.7 resume los parámetros texturales: área superficial (S_{BET}), volumen de poro (VP) y diámetro promedio de poro (DBJH) para los precursores NiMo/OM2-CoAl-2CP y NiMo/OM4-CoAl-3M. También se presentan los resultados de los soportes y de las hidrotalcitas de partida, sobre ellos sus resultados han sido discutidos previamente para los precursores CoMo soportados en los óxidos mixtos obtenidos de HDLs CoAl.

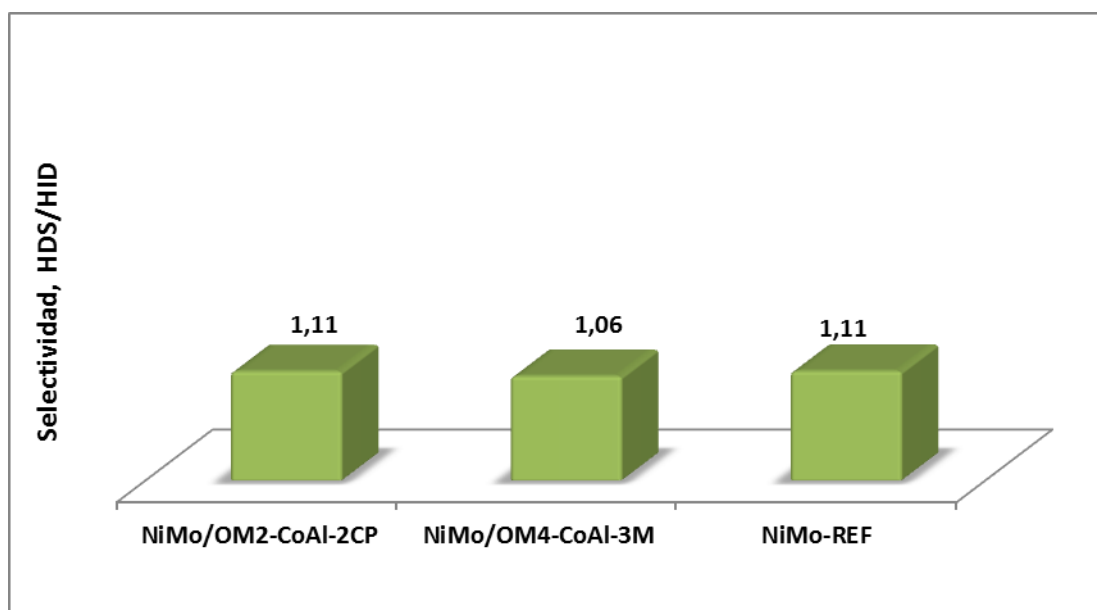


Figura 5.36. Selectividad (HDS/HID) de los precursores catalíticos NiMo sobre óxidos mixtos CoAl obtenidos por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas, para la HDS de tiofeno e HID de ciclohexeno.

Tabla 5.7. Propiedades texturales de las hidrotalcitas, óxidos mixtos y precursores catalíticos seleccionados NiMo soportados sobre óxidos mixtos CoAl

Parámetros	Soporte de óxidos					
	Hidrotalcitas, HDLs		mixtos, OM		Precursores Catalíticos, NiMo	
	HDLs-2CP	HDLs-3M	CoAl-2CP	CoAl-3M	OM2-CoAl-2CP	OM4-CoAl-3M
S_{BET} (m^2/g)	30	38	95	72	67	52
VP (cm^3/g)	0,150	0,320	0,479	0,445	0,374	0,334
D_{BJH} (Å)	237,0	260,2	158,1	176,4	225,0	256,0

S_{BET} : Área específica, VP: Volumen de poro; D_{BJH} : Diámetro promedio del poro método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). S_{BET}^* : 113 m^2/g ; VP^* : 0,310 m^3/g ; D_{BJH}^* : 109,9 Å. *: Precursor catalítico de referencia (C-REF) NiMo/ γ - Al_2O_3 .

Se observó que ambos precursores catalíticos presentaron una disminución del área específica cuando se compara con el soporte de partida, esto es debido posiblemente a la forma como probablemente estén los metales Mo y Ni dispersos y ubicados en la superficie del soporte. El precursor catalítico NiMo/OM4-CoAl-3M presentó una menor área específica 52 m^2/g , cuando se compara con 67 m^2/g obtenida por el precursor catalítico NiMo/OM2-CoAl-2CP, el decremento puede explicarse tal vez por una menor dispersión de la fase activa en la superficie del soporte de tal manera, que produce un bloqueo parcial o completo de los poros (Vivenes *et al.*, (2015). El porcentaje de pérdida de área superficial con respecto a los soportes de partida para ambos precursores, está alrededor del 30 %, en consecuencia ocurre un bloqueo parcial de los poros que permite la disminución del área superficial por la presencia de la fase activa ubicada sobre estos soportes.

Otro aspecto que es de importancia es la porosidad; para la mayoría de los sólidos analizados se encuentra en el rango de mesoporos (Tabla 5.7). Los diámetros de poro encontrados son de 225,0 Å y 256,0 Å para los precursores catalíticos NiMo/OM2-CoAl-2CP y NiMo/OM4-CoAl-3M respectivamente. Se ha observado para el precursor CoMo/OM4-CoAl-3M, que el diámetro de poros mayor contribuye menos al área específica total, un comportamiento similar han sido encontrado por Kawabata *et al.*, (2005). Este comportamiento se debe probablemente a que todos los poros no presentan una estructura cilíndrica como lo asume este modelo para su estimación (Pabón *et al.*, 2013). En otros casos, la tendencia del diámetro de poro es a disminuir a medida que aumenta el área específica como se evidencia en el precursor NiMo/OM2-CoAl-2CP.

Los precursores exhiben diferencias en los valores del volumen de poro encontrados. Sin embargo, el precursor NiMo/OM2-CoAl-2CP presentó un volumen de poro ligeramente mayor (0,374 cm³/g) frente al obtenido para su homólogo con un valor de 0,334 cm³/g.

La Figura 5.37 muestra las isotermas para los precursores catalíticos (A) NiMo/OM2-CoAl-2CP y (B) NiMo/OM4-CoAl-3M respectivamente. Las isotermas son de tipo IV y de acuerdo con la clasificación IUPAC, corresponden a sólidos con estructuras mesoporosas con histéresis H1. La isoterma del precursor NiMo/OM2-CoAl-2CP presentó una inflexión por el incremento en los valores de presión relativa en $P/P_0 = 0,60$.

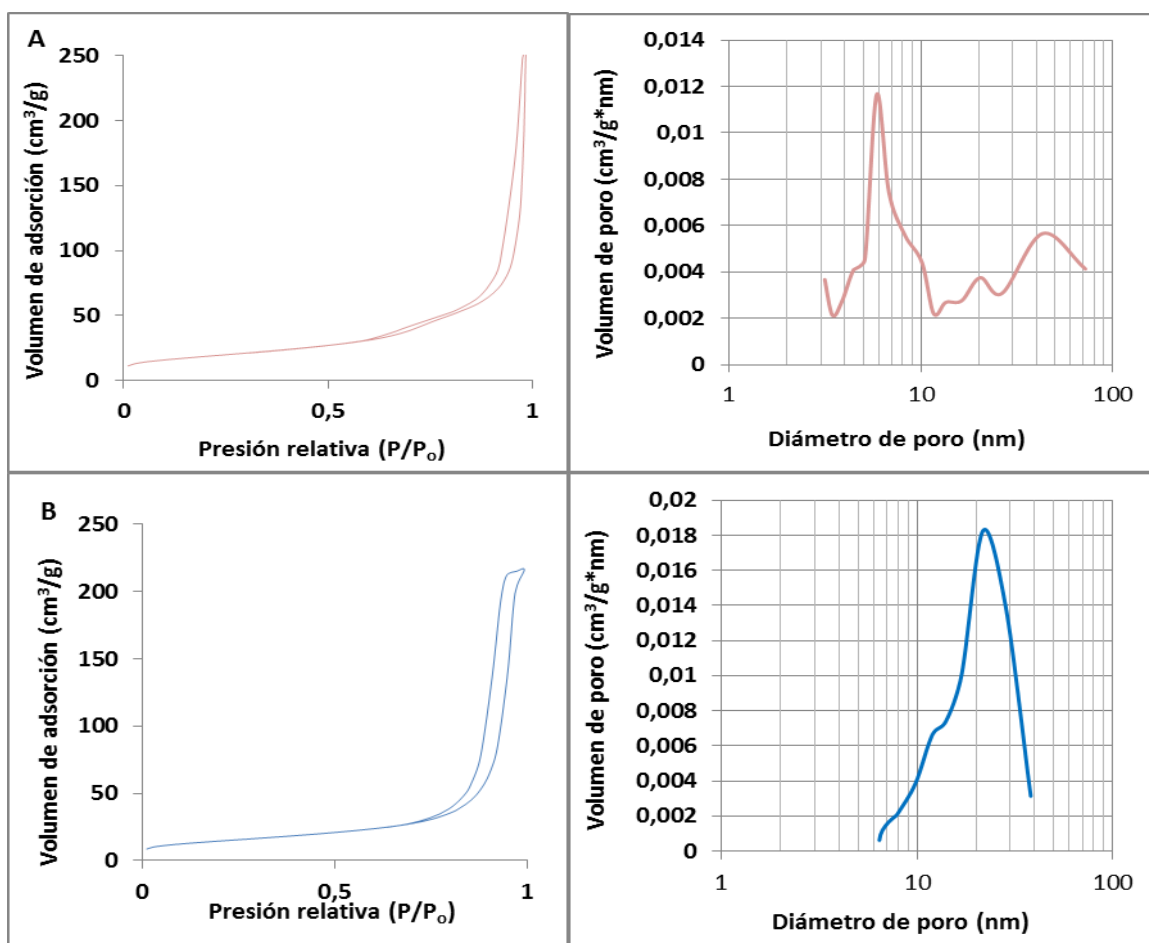


Figura 5.37. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ y distribución porosa en los precursores catalíticos A: NiMo/OM2-CoAl-2CP, B: NiMo/OM4-CoAl-3M.

En el precursor NiMo/OM4-CoAl-3M, se observó la inflexión en valores de presión relativa P/P_0 a alrededor de 0,70.

La distribución de tamaño de diámetro de poros para el precursor NiMo/OM2-CoAl-2CP, es heterogénea y desordenada por las tres diferentes amplitudes entre los picos encontrados. Los tres intervalos están signados entre 3,46 y 11,65 nm centrado en 5,87 nm; 11,65 y 26,48 nm centrado en 20,33 nm, y 26,48 y 72,00 nm centrado en 43,06 nm. Estos resultados permiten deducir que existe una gama diversa de diámetros de poros. Mientras que para el precursor NiMo/OM4-CoAl-3M, se observó que los valores se encuentran entre 6,42 y 38,11 nm centrado en 21,74 nm. Los resultados indican que existe una distribución y empaquetamiento homogéneo y se constituye como una estructura uniforme, debido a la homogeneidad de su red. La porosidad de estos sólidos es debido al empaquetamiento de las partículas, por lo que la distribución de poro está influenciada por su tamaño y por dicho empaquetamiento de forma que cuanto menos homogéneo sea el empaquetamiento mayor es la elevada y heterogénea distribución de tamaños de poro observada (Cheng *et al.*, 2009 y Kannan *et al.*, 2005).

5.2.3. Reacción de HDS de tiofeno. Precursores catalíticos NiMo soportados sobre el sistema NiAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas

En la Figura 5.38 se muestra el comportamiento catalítico para la reacción de HDS de tiofeno en función del tiempo durante 200 min, para los precursores catalíticos NiMo soportados en los óxidos mixtos obtenidos a partir de los HDLs NiAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas. Los precursores analizados presentan una disminución en su conversión catalítica, cuyas razones han sido explicadas con anterioridad. Se observó para ambos precursores, una conversión relativamente constante después de los primeros 50 min de reacción. El precursor NiMo/OM7-NiAl-6M presentó conversiones de tiofeno ligeramente superior a la obtenida para los precursores NiMo/OM5-NiAl-1CP y NiMo-REF.

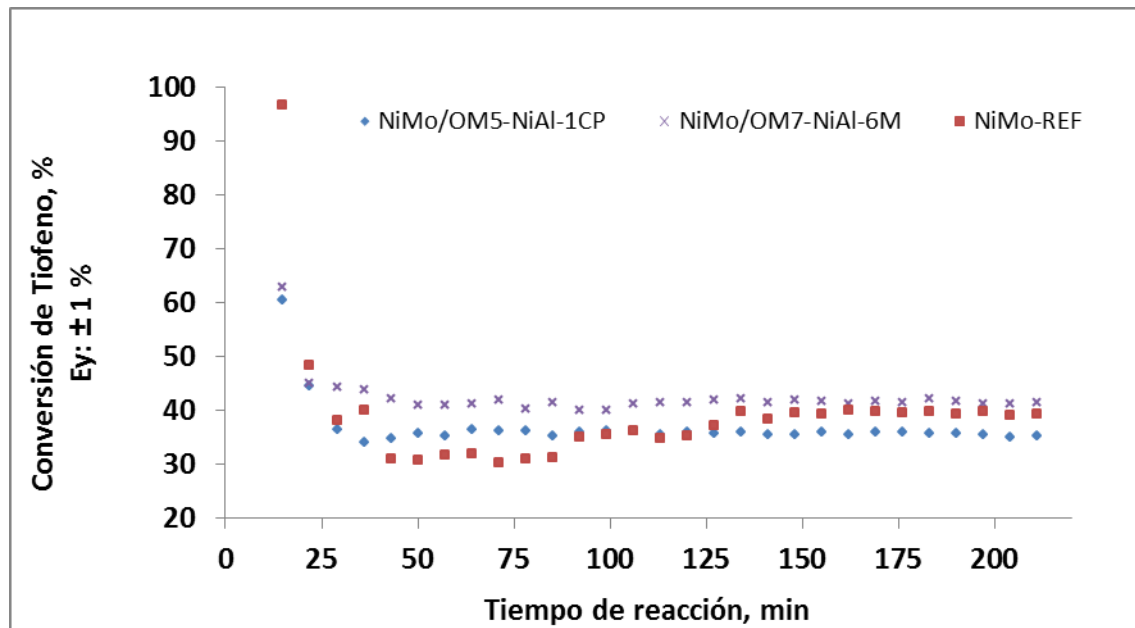


Figura 5.38. Conversión de los precursores catalíticos NiMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de HDLs NiAl en la hidrodesulfuración de tiofeno.

La Figura 5.39 muestra la conversión en el estado estacionario y los rendimientos de productos para todos los precursores catalíticos analizados. El producto mayoritario en todos los precursores catalíticos analizados en la HDS de tiofeno es n-butano (n-C4), seguido en menor proporción el isómero i-butano (i-C4).

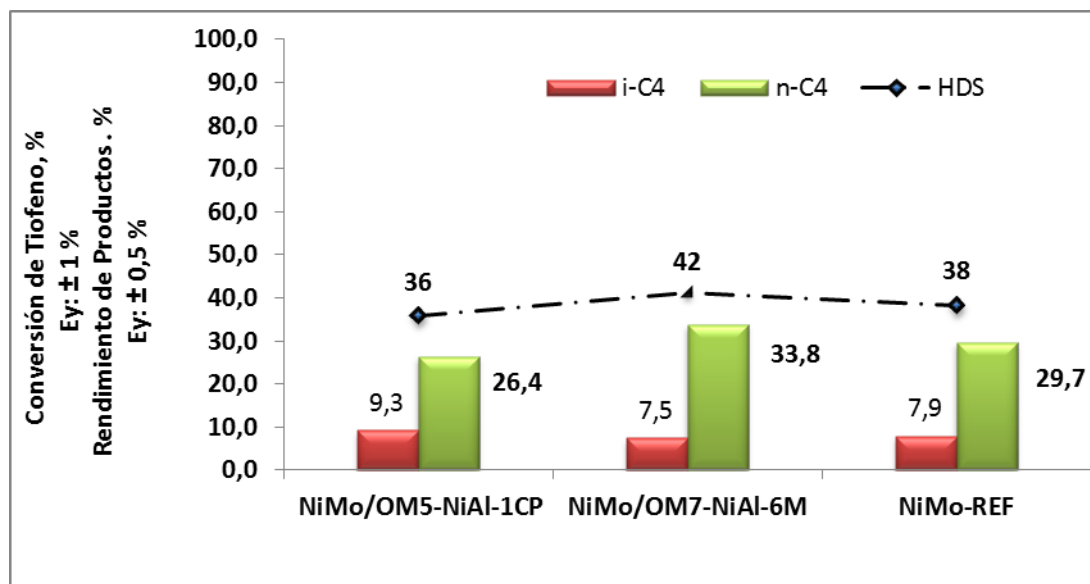


Figura 5.39. Conversión en el estado estacionario y rendimiento de los productos en la hidrodeshulfuración de tiofeno de los precursores catalíticos NiMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de HDLs NiAl.

El precursor NiMo/OM7-NiAl-6M, registró el mayor porcentaje de conversión de tiofeno de 42 %, cuando se compara con las conversiones obtenidas por los precursores NiMo/OM5-NiAl-1CP (36 %) y NiMo-REF (38 %). El incremento en la conversión encontrada en el precursor NiMo/OM7-NiAl-6M, pudiera estar relacionada con la mayor área específica obtenida para este precursor (Tabla 5.8) que favorece la generación de mayor cantidad de sitios activos para llevar a cabo la reacción de HDS de tiofeno. En general, los precursores catalíticos diseñados fueron activos a la reacción de HDS de tiofeno.

Al analizar la posible relación de especies $\text{Ni}^{2+}(\text{OH})$ con las conversiones de tiofeno encontradas se encontró el solapamiento en las intensidades de estos iones correspondientes a la especie NiMoO_4 en el intervalo de 420-430 nm con las especies $\text{Ni}^{2+}(\text{OH})$ de la fase NiAl_2O_4 (Figura 4.58). Por tanto, se hace difícil la estimación de la fracción de especies $\text{Ni}^{2+}(\text{OH})$ presente en los precursores analizados. En consecuencia, sólo se consideró que la relación entre la conversión alcanzada de tiofeno y el área específica, se correlacionan adecuadamente.

Vale la pena destacar que no fue posible establecer el porcentaje de especies tetraédricas en ambos precursores por el solapamiento de las intensidades de especies $\text{Ni}^{2+}(\text{Td})$ de la fase NiMoO_4 reportada en el gráfico de la SD de la función Kubelka-Munk entre 680-690 nm, con las intensidades de la fase NiAl_2O_4 (Figura 4.58). El grado de acidez en estos precursores, como una posible aproximación, vendría dado por el porcentaje de especies tetraédricas del soporte (Tabla 4.18). Según estos resultados, el soporte OM7-NiAl-6M presenta el mayor porcentaje de especies tetraédricas, con un valor de 33,1 %, mientras que el precursor OM5-NiAl-1CP reporta un valor de 26,7 %. Los resultados antes mencionados sugieren que el precursor con un ligero grado de acidez corresponde al precursor NiMo/OM7-NiAl-6M.

El porcentaje n-C4 obtenido se correlacionan adecuadamente con el mayor porcentaje de especies tetraédricas en el precursor NiMo/OM7-NiAl-6M, quien reportó un porcentaje de rendimiento

alrededor de 33,8 % superior al encontrado para su homólogo NiMo/OM5-NiAl-1CP (26,4 %). En cuanto a los porcentajes de rendimiento para el isómero i-C₄, no fueron observadas diferencias importantes.

5.2.4. Reacción de HID de ciclohexeno. Precursores catalíticos NiMo soportados sobre el sistema NiAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas

En la Figura 5.40, se muestran las conversiones en función del tiempo de reacción para los precursores catalíticos NiMo soportados en los óxidos mixtos de HDLs NiAl en la HID de ciclohexeno. Al igual que en la HDS, ambas series presentan un comportamiento típico de disminución en la conversión catalítica en los primeros tiempos de reacción.

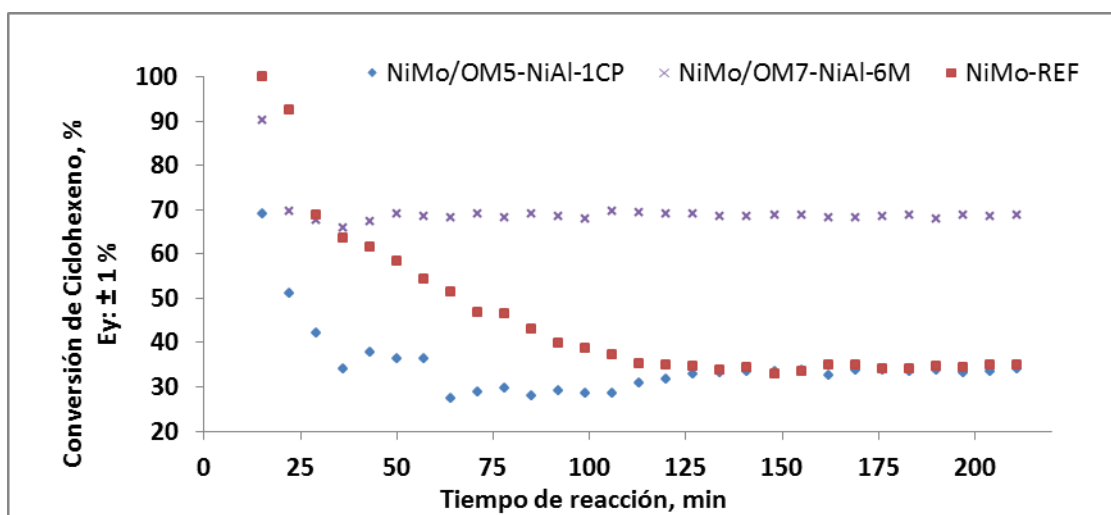


Figura 5.40. Conversión de los precursores catalíticos NiMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de HDLs NiAl en la hidrogenación de ciclohexeno.

Esta disminución de la conversión no se evidencia tan acentuada en el precursor NiMo/OM7-NiAl-6M (ver Figura 5.40). La conversión de ciclohexeno para este precursor se mantiene estable a partir de los 36 min de reacción. Para los otros dos precursores, mantienen una conversión relativamente estable a partir de los 130 min de reacción.

En la Figura 5.41 se reporta la conversión alcanzada en el estado estacionario y el rendimiento de productos para los precursores analizados en la reacción de HID de ciclohexeno. Los productos encontrados fueron: ciclohexano benceno e hidrocarburos de bajo peso molecular (HBPM) no identificados. La mayor conversión de ciclohexeno fue obtenida por el precursor NiMo/OM7-NiAl-6M con un valor de 69 %, seguido por los precursores NiMo-REF y NiMo/OM5-NiAl-1CP con valores de 34 y 32 % respectivamente. Este mayor porcentaje de conversión en el precursor NiMo/OM7-NiAl-6M, se correlaciona adecuadamente con su mayor área específica (Tabla 5.8).

El producto mayoritario es el ciclohexano con porcentajes de 15,5, 40,9 y 27,2 % en los precursores NiMo/OM5-NiAl-1CP, NiMo/OM7-NiAl-6M y NiMo-REF respectivamente. Siendo el precursor NiMo/OM7-NiAl-6M el que mayor porcentaje de ciclohexano produce. El carácter ligeramente ácido podría estar relacionado con este mayor porcentaje de ciclohexano obtenido. También se observó que la aparición de benceno en los precursores NiMo/OM5-NiAl-1CP y NiMo/OM7-NiAl-6M es similar, con porcentajes de rendimiento alrededor de 21 y 20,2 % respectivamente.

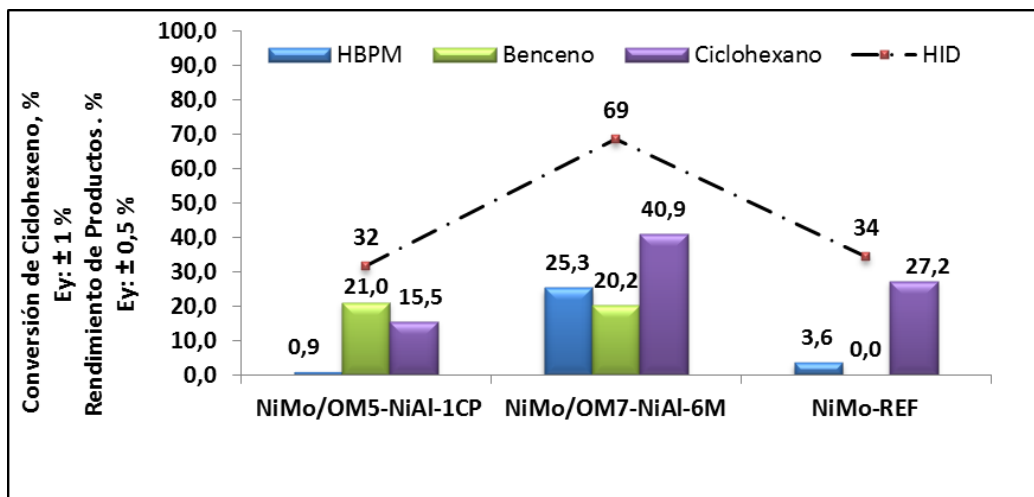


Figura 5.41. Conversión en el estado estacionario y rendimiento de los productos en la hidrogenación de ciclohexeno de los precursores catalíticos NiMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de HDLs NiAl.

En el precursor de referencia NiMo-REF, no se evidenció la presencia de benceno. Sin embargo, los hidrocarburos de bajo peso molecular (HBPM), se obtuvieron mayormente el precursor NiMo/OM7-NiAl-6M con 25,3 %. Este producto pudo generarse luego de la hidrogenólisis del n-hexano (n-C6), por posibles cambios en la acidez superficial del precursor catalítico, evidenciado en el mayor número de especies tetraédricas (Tabla 4.18) en el soporte que podrían estar promoviendo esta acidez (Adžamić *et al.* 2011).

Para cada uno de los precursores en estudio se reportó la selectividad HDS/HID (Figura 5.42), se obtuvieron valores de 1,13, 0,6 y 1,01 en los precursores NiMo/OM5-NiAl-1CP, NiMo/OM7-NiAl-6M y REF-NiMo respectivamente. Los resultados informan que el precursor NiMo/OM7-NiAl-6M es marcadamente más activo a la reacción de HID, que sus homólogos, por presentar una selectividad por el orden de 0,6.

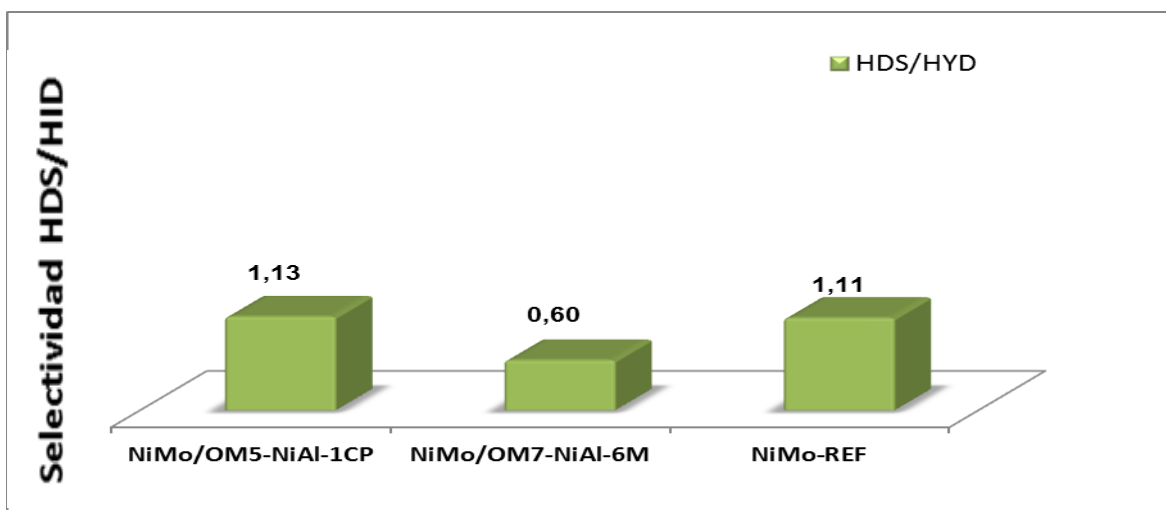


Figura 5.42. Selectividad (HDS/HID) de los precursores catalíticos NiMo sobre óxidos mixtos NiAl obtenidos por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas, para la HDS de tiofeno e HID de ciclohexeno.

El mayor porcentaje de especies tetraédricas con un valor de 33,1 %, reportada en soporte OM7-NiAl-6M, utilizado por el precursor NiMo/OM7-NiAl-6M frente al 26,7 % del soporte OM5-NiAl-1CP en el precursor precursores NiMo/OM5-NiAl-1CP, podría ser el responsable de la selectividad mostrada.

La Tabla 5.8 resume los parámetros texturales: área superficial (S_{BET}), volumen de poro (VP) y diámetro promedio de poro (D_{BJH}) para los precursores NiMo/OM5-NiAl-1CP y NiMo/OM7-NiAl-6M. Se presentan igualmente los resultados de los soportes y de las hidrotalcitas de partida NiAl, sus resultados han sido discutidos previamente para los precursores CoMo soportados en los óxidos mixtos obtenidos de HDLs NiAl.

Tabla 5.8. Propiedades texturales de las hidrotalcitas, óxidos mixtos y precursores catalíticos seleccionados NiMo soportados sobre óxidos mixtos NiAl

Parámetros	Hidrotalcitas, HDLs		Soporte de óxidos mixtos, OM		Precursores Catalíticos, NiMo	
	HDLs-1CP	HDLs-6M	NiAl-1CP	NiAl-6M	OM5-NiAl-1CP	OM7-NiAl-6M
S_{BET} (m^2/g)	34	44	74	91	42	64
VP (cm^3/g)	0,188	0,206	0,347	0,312	0,199	0,230
D_{BJH} (Å)	185,3	168,3	143,4	88,6	190,2	141,5

S_{BET} : Área específica, VP: Volumen de poro; D_{BJH} : Diámetro promedio del poro método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). S_{BET}^* : 113 m^2/g ; VP^* : 0,310 m^3/g ; D_{BJH}^* : 109,9 Å. *: Precursor catalítico de referencia (NiMo-REF) NiMo/ γ - Al_2O_3 .

El área específica del precursor catalítico NiMo/OM5-NiAl-1CP con 42 m^2/g es inferior a la obtenida para el precursor catalítico NiMo/OM7-NiAl-6M con 64 m^2/g . En ambos precursores catalíticos, se observó una disminución del área específica cuando se compara con los soportes de partida OM5-NiAl-1CP y OM7-NiAl-6M respectivamente, las razones de esta disminución han sido explicadas. El porcentaje de pérdida de área superficial con respecto a los soportes de partida para ambos precursores, está alrededor del 30 %, en consecuencia ocurre un bloqueo parcial de los poros que permite la disminución del área superficial por la presencia de la fase activa ubicada sobre estos soportes.

La porosidad para los sólidos analizados se encuentra en el rango de mesoporos, los diámetros de poro encontrados son de 190,2 Å y 141,5 Å para los precursores catalíticos NiMo/OM5-NiAl-1CP y NiMo/OM7-NiAl-6M respectivamente. Los precursores analizados no exhiben diferencias importantes en los valores del volumen de poro encontrados. Sin embargo, el precursor NiMo/OM7-NiAl-6M presentó un volumen de poro ligeramente mayor con un valor de 0,230 cm^3/g frente al obtenido para su homólogo con un valor de 0,199 cm^3/g .

La Figura 5.43 muestra las isotermas para los precursores catalíticos (A) NiMo/OM5-NiAl-1CP y (B) NiMo/OM7-NiAl-6M respectivamente. Las isotermas son de tipo IV y de acuerdo con la clasificación IUPAC, corresponden a sólidos con estructuras mesoporosas con histéresis H1.

En el precursor NiMo/OM5-NiAl-1CP, se observó que el volumen adsorbido inicialmente se ubica a una presión relativa de $P/P_0 = 0,55$ (ver Figura 5.43). La distribución de tamaño de diámetro de poros para el precursor, es de forma heterogénea y desordenada por las tres diferentes amplitudes entre los picos encontrados. Los tres intervalos están signados entre 4,55 y 7,04 nm centrado en 6,01 nm; 7,04 y 13,40 nm centrado en 8,38 nm y 13,40 y 21,41 nm centrado en 16,80 nm. Estos resultados permiten deducir que existe una gama diversa de diámetros de poros. Mientras que para el precursor NiMo/OM7-NiAl-6M, se evidenció que el volumen adsorbido inicialmente se ubica a una presión relativa de $P/P_0 = 0,51$.

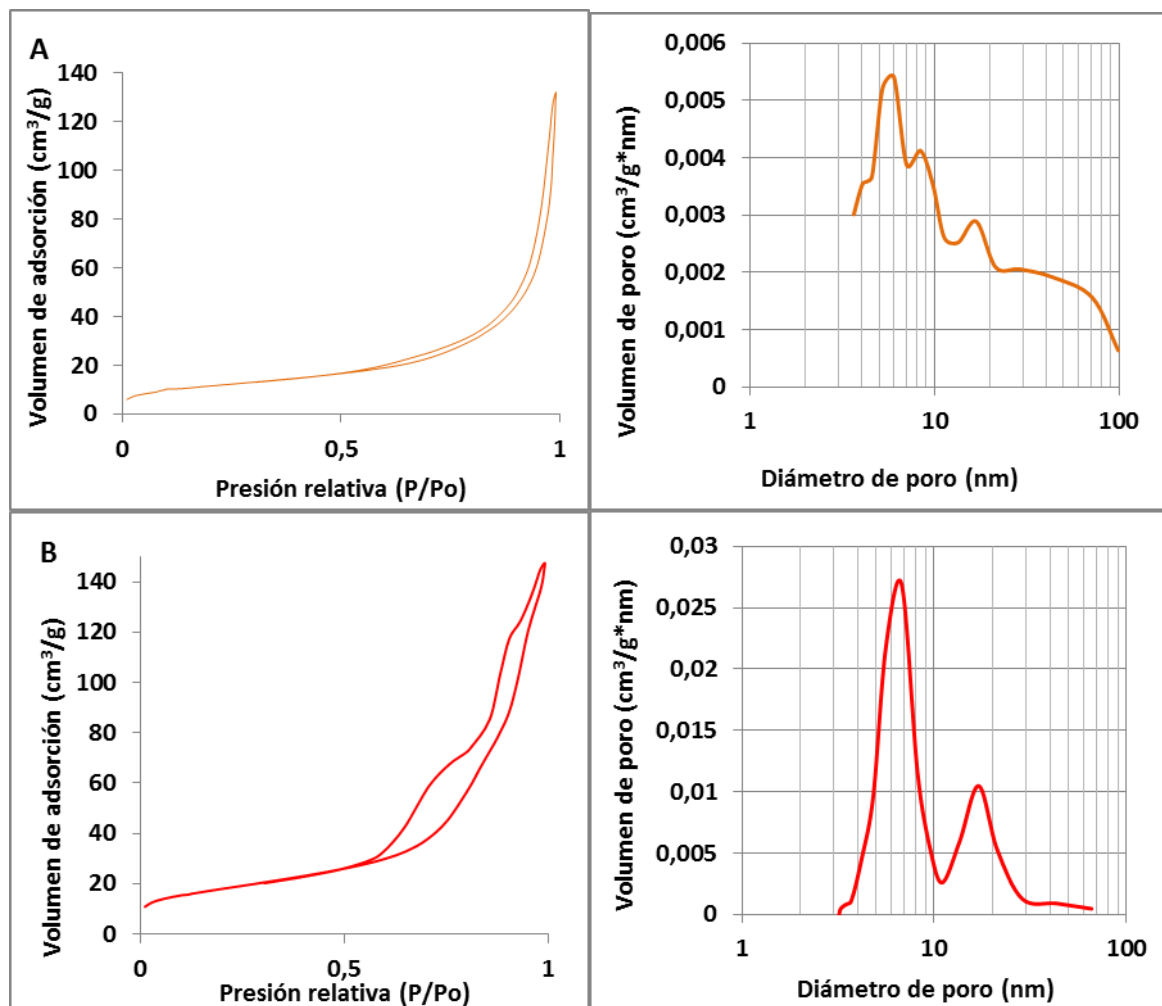


Figura 5.43. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ y distribución porosa en los precursores catalíticos A: NiMo/OM5-NiAl-1CP, B: NiMo/OM7-NiAl-6M.

La distribución de tamaños de poro se ubica en dos intervalos, el primero se visualiza entre 3,81 y 10,99 nm centrado en 6,77 nm, el segundo se encuentra en 10,99 y 28,68 nm centrado en 17,02 nm. Los resultados indican que existe una distribución y empaquetamiento de tipo heterogénea con diámetros de tamaño de poros mesoporosos.

Conclusiones parciales

Precursores catalíticos NiMo soportados sobre los óxidos mixtos CoAl

Durante la evaluación catalítica de los precursores NiMo/OM2-CoAl-2CP y NiMo/OM4-CoAl-3M, se observaron porcentajes de conversión alrededor de 31 y 29 % respectivamente. La parametrización de la SD de la función Kubelka-Munk para estos precursores, mostró que la fracción de iones $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})+\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ es ligeramente mayor en el precursor NiMo/OM4-CoAl-3M, al igual que el porcentaje de especies tetraédricas. Estos resultados sugieren que el método de síntesis de los HDLs de partida de los soportes, influye ligeramente en la distribución de los iones $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})+\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ y en el carácter ácido de los precursores. Los análisis de conversión reflejan que la reacción de HDS no estaría controlada por la fracción de especies $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})+\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$. No obstante, el ligero incremento en la conversión encontrada en

el precursor NiMo/OM2-CoAl-2CP, pudiera estar relacionada con la mayor área específica obtenida para este precursor.

Con respecto a la naturaleza de los soportes, no se observan diferencias importantes en los porcentajes de $n\text{-C}_4$ obtenidos para los precursores analizados. Sin embargo, se evidenció que a medida que las fracciones de especies tetraédricas aumentan le confieren un carácter ácido al precursor que se refleja en una tendencia en pro al aumento del porcentaje de $n\text{-C}_4$.

Durante la reacción de HID de ciclohexeno utilizando los precursores NiMo/OM2-CoAl-2CP y NiMo/OM4-CoAl-3M, se evidenciaron porcentajes de conversión de 28 %. Al analizar los resultados obtenidos de la parametrización de la SD de la función Kubelka-Munk para estos precursores, se evidenció que la fracción de iones $\text{Co}^{2+}(\text{Oh}) + \text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ parecen no influir en la conversión de ciclohexeno. Tampoco la mayor área específica del NiMo/OM2-CoAl-2CP, contribuye en un aumento en la conversión encontrada.

Se observó que durante la reacción de HID de ciclohexeno, se generan ciclohexano y benceno como productos mayoritarios, y en menor proporción los HBPM. El precursor NiMo/OM4-CoAl-3M presentó un porcentaje de rendimiento hacia la producción de ciclohexano ligeramente mayor (10,8 %) al obtenido para su homólogo NiMo/OM2-CoAl-2CP (8,1 %). Para el benceno el rendimiento se ubica en 16,8 % para el precursor NiMo/OM2-CoAl-2CP, mientras que el porcentaje reportado para NiMo/OM4-CoAl-3M es del 12,7 %. Los mayores porcentajes de benceno reportados para ambos precursores catalíticos cuando se comparan con los porcentajes de ciclohexano, pueden estar asociados a la existencia de fases poco reducibles y a la ligera acidez que exhiben los precursores.

Para los precursores NiMo/OM2-CoAl-2CP y NiMo/OM4-CoAl-3M, la selectividad HDS/HID se ubicó en 1,11 y 1,06 respectivamente, estos resultados revelan que son ligeramente más activos para la reacción de HDS. Es posible que la ligera acidez encontrada para los precursores analizados inhiba levemente el proceso de hidrogenación.

Precursores catalíticos NiMo soportados sobre los óxidos mixtos NiAl

De la evaluación catalítica de los precursores NiMo/OM5-NiAl-1CP y NiMo/OM7-NiAl-6M se obtuvo que el precursor NiMo/OM7-NiAl-6M, registró el mayor porcentaje de conversión de tiofeno de (42 %), cuando se compara con la conversión alcanzada por el precursor NiMo/OM5-NiAl-1CP (36 %). El incremento en la conversión encontrada, se correlaciona adecuadamente con la mayor área específica obtenida para este precursor que favorece la generación de mayor cantidad de sitios activos para llevar a cabo la reacción de HDS de tiofeno. Para esta serie de precursores, no se pudo establecerse una correlación entre la conversión de tiofeno y las fracciones de los iones $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ correspondiente a la fase NiMoO_4 , debido al solapamiento de los iones antes citados con los iones $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ de la fase NiAl_2O_4 .

El porcentaje $n\text{-C}_4$ obtenido se correlaciona adecuadamente con el mayor porcentaje de especies tetraédricas en el precursor NiMo/OM7-NiAl-6M, quien reportó un porcentaje de rendimiento alrededor de 33,8 % superior al encontrado para su homólogo NiMo/OM5-NiAl-1CP (26,4 %).

En la reacción de HID de ciclohexeno, la mayor conversión fue obtenida por el precursor NiMo/OM7-NiAl-6M con un valor de 69 %; el precursor NiMo/OM5-NiAl-1CP alcanzó una conversión menor alrededor de 34 %. Este mayor porcentaje de conversión en el precursor NiMo/OM7-NiAl-6M, se correlaciona con su mayor área específica.

El producto mayoritario obtenido durante la reacción de HID de ciclohexeno fue el ciclohexano con porcentajes de 15,5 y 40,9 % en los precursores y NiMo/OM5-NiAl-1CP y NiMo/OM7-NiAl-6M respectivamente. El carácter ligeramente ácido podría estar relacionado con este mayor porcentaje de ciclohexano obtenido. También fue observado que ambos precursores son capaces de producir porcentajes de benceno similares. No obstante, la generación de hidrocarburos de bajo peso molecular (HBPM), se produjo en mayor proporción en el precursor NiMo/OM7-NiAl-6M con un 25,3 % de rendimiento. Este producto no identificado, pudo generarse luego de la hidrogenólisis del n-hexano sugerido por posibles cambios en la acidez superficial del precursor catalítico.

5.3. EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LOS PRECURSORES NbMo SOPORTADO EN LOS ÓXIDOS MIXTOS DE HDLs CoAl y NiAl EN REACCIONES DE HIDRODESULFURACIÓN E HIDROGENACIÓN DE MOLÉCULAS SONDA

A continuación se presentan los resultados obtenidos de la evaluación catalítica correspondiente a los precursores catalíticos NbMo soportados sobre los óxidos mixtos de HDLs CoAl y NiAl seleccionados.

5.3.1. Reacción de HDS de tiofeno. Precursores catalíticos NbMo soportados sobre el sistema CoAl sintetizado por el método de radiación en horno microondas

En la Figura 5.44 se muestra el comportamiento catalítico para la reacción de HDS de tiofeno en función del tiempo durante 200 min, para el precursor catalítico NbMo soportado en los óxidos mixtos obtenidos a partir de los HDLs CoAl sintetizados por radiación en horno microondas. El precursor analizado presenta una disminución típica en su conversión catalítica en los primeros instantes de la reacción. Este descenso en la conversión ha sido ya explicada con anterioridad para otros precursores analizados (Fogler, 2008).

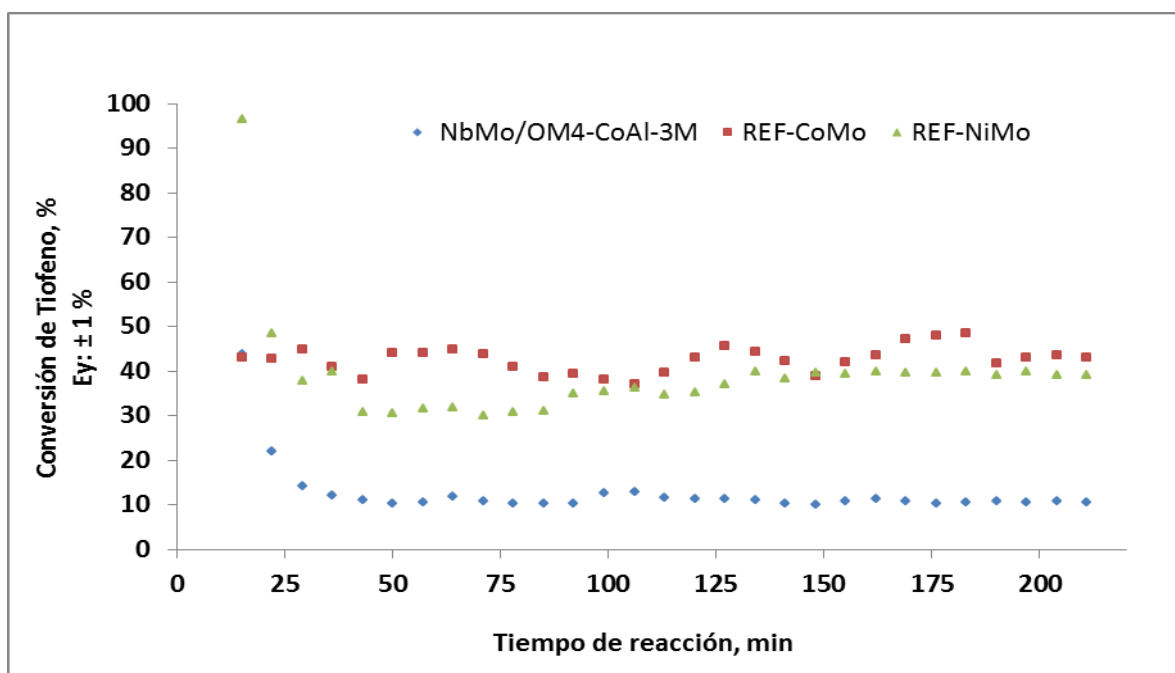


Figura 5.44. Conversión del precursor catalítico NbMo soportado sobre los óxidos mixtos obtenidos de HDLs CoAl en la hidrodesulfuración de tiofeno.

Se observó desde los inicios de la reacción una conversión muy baja, cuando se compara con la obtenida para los precursores de referencia CoMo-REF y NiMo-REF respectivamente. Esto podría indicar sinterización de la fase metálica debido a la interacción de los metales Mo y Nb con el soporte (Damyanova *et al.*, 2003 b), evidenciado por las fases: $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, CoNbO_4 , CoNb_2O_6 y NbO encontradas en los patrones de DRX. Un comportamiento similar ha sido observado por Damyanova., (2003 b), durante la evaluación de catalizadores de niobio soportados en sílice y alúmina. Estas fases sólo se sulfuran en forma significativa a altas temperaturas y bajo estas condiciones ocurre la sinterización del sulfuro de niobio, lo que provoca bajas conversiones.

En la Figura 5.45 se reporta la conversión alcanzada en el estado estacionario y el rendimiento de productos para el precursor analizado en la HDS de tiofeno. La conversión de tiofeno esta alrededor de 11 %, este tipo de precursor mostró ser poco activo a la HDS de tiofeno, cuando se compara con los porcentajes de conversión alcanzados por los precursores CoMo-REF (43 %) y NiMo-REF (38 %) respectivamente.

El precursor catalítico NbMo/OM4-CoAl-3M posee una área específica de 35 m²/g (Tabla 5.10) menor a las reportadas para los precursores de referencia: CoMo-REF (144 m²/g) y NiMo-REF (113 m²/g), este hecho puede ser determinante para lograr obtener mayores conversiones (Damyanova *et al.*, 2003 b).

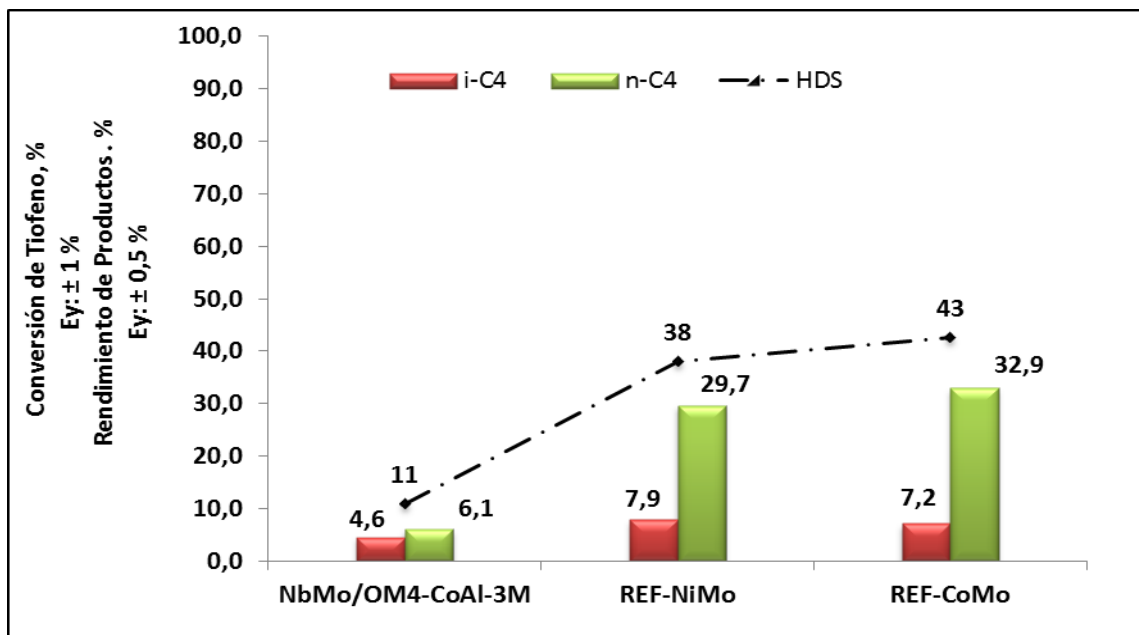


Figura 5.45. Conversión en el estado estacionario y rendimiento de los productos en la hidrodesulfuración de tiofeno de los precursores catalíticos NbMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de HDLs CoAl.

Es posible que la presencia de las fases: Al₂CoO₄ y Co₃O₄, pudiera estar comprometiendo la fase activa (Mo) y el promotor (Nb) en una serie de especies que son difíciles de reducir y sulfurar tales como: Al₂(MoO₄)₃, CoNbO₄ y CoNb₂O₆ desfavoreciendo la conversión catalítica (Digne *et al.*, 2007). En consecuencia, se impide la interacción Mo-Nb que podría promover la formación de una fase mixta de sulfuros Mo-Nb, o a una fuerte interacción entre el sulfuro de Mo y el Nb, a fin de promover una mayor reducibilidad de las especies de Mo y con ello mejorar la conversión hidrogenolizante C-S del tiofeno (Rocha *et al.* 2007). Estos autores sugieren que el Nb puede cambiar las propiedades electrónicas de la fase activa sulfurada (MoS₂) procurando una mayor conversión.

En la Tabla 5.9 se presentan los resultados de la fracción de especies Co²⁺(Oh) correspondiente a la fase CoMoO₄, donde se ha demostrado previamente su contribución en la conversión en reacciones de HDS de tiofeno. Es posible que la fracción de especies Co²⁺(Oh) dispersa en el precursor, no sea lo suficiente para promover elevados valores de conversión por la presencia de especies poco reducibles tales como: Al₂(MoO₄)₃, CoNbO₄, CoNb₂O₆, Al₂CoO₄ y Co₃O₄, como fue antes mencionado. En la tabla, también se incluye el porcentaje de especies tetraédricas de las fases identificadas por DR-UV; se obtuvo un valor muy bajo debido a la existencia de diferentes fases que involucran mayoritariamente la conformación de iones en coordinación octaédrica. Aun cuando el niobio puede conferir un grado de

acidez al soporte, éste se ve disminuido cuando se combina con el cobalto formando especies CoNbO_4 o CoNb_2O_6 .

Tabla 5.9 Fracción de las especies $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ identificadas mediante la técnica DR-UV en los precursores catalíticos NbMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de los HDLs CoAl. Conversión de tiofeno en estado estacionario

Precursor Catalítico	Fracción ^a $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ 440, 480, 530 nm	Porcentaje de Especies (Td), %	Conversión de tiofeno (%)
NiMo/OM4-CoAl-3M	0,35	10,05	11

a: $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})_{440\text{nm}} + \text{Co}^{2+}(\text{Oh})_{480\text{nm}} + \text{Co}^{2+}(\text{Oh})_{530\text{nm}} / (\text{Co}^{2+}(\text{Oh})_{440\text{nm}} + \text{Co}^{2+}(\text{Oh})_{480\text{nm}} + \text{Co}^{2+}(\text{Oh})_{530\text{nm}} + \text{Co}^{3+}(\text{Oh})_{410\text{nm}} + \text{Co}^{3+}(\text{Oh})_{470\text{nm}} + \text{Co}^{2+}(\text{Oh})_{500\text{nm}} + \text{Co}^{2+}(\text{Oh})_{700\text{nm}})$

Los productos de reacción para este precursor son el n-C4 y i-C4, siendo el producto ligeramente mayoritario n-butano (n-C4) con un porcentaje de 6,1 %, seguido de i-C4 con un porcentaje de 4,6 %. Estos resultados sugieren, que efectivamente el posible efecto promotor Nb-Mo, se ve reducido no lográndose incrementar la función metálica en el precursor, el cual ofrece la capacidad hidrogenante (Loften, 2004). En todo caso los porcentajes de productos para este precursor, son menores a los encontrados para los precursores de referencia.

5.3.2. Reacción de HID de ciclohexeno. Precursor catalítico NbMo soportado en los óxidos mixtos de HDLs CoAl

En la Figura 5.46, se muestran las conversiones de la HID de ciclohexeno en función del tiempo de reacción del precursor catalítico NbMo soportado en los óxidos mixtos de HDLs CoAl. Al igual que en la HDS, se presenta un comportamiento típico de disminución en la conversión catalítica en los primeros instantes de la reacción, la cual se mantiene a lo largo de la reacción de HID. Se observó, desde los inicios de la reacción, una conversión muy baja, cuando se compara con la obtenida para los precursores de referencia CoMo-REF y NiMo-REF respectivamente. En la Figura 5.47 se reporta la conversión alcanzada en el estado estacionario y el rendimiento de productos en la reacción de HID de ciclohexeno.

Los productos de reacción encontrados fueron: ciclohexano, benceno e hidrocarburos de bajo peso molecular (HBPM) no identificados. La conversión de ciclohexeno obtenida fue de 13 %, menor al porcentaje obtenido para los precursores de referencia CoMo-REF (33 %) y NiMo-REF (34 %). Estos resultados sugieren una baja conversión en la reacción de HID, que se relaciona con los bajos porcentajes de especies tetraédricas encontradas en el precursor (Tabla 5.9). Así como también, con la menor área específica encontrada en este precursor cuando se compara con la reportada para los precursores de referencia. Al parecer el Nb no está confiriéndole al precursor la naturaleza ácida adecuada para promover valores más altos de conversión. Los valores insignificantes de HBPM podrían estar relacionados con esta característica.

Por otra parte, el rendimiento encontrado entre los productos benceno y ciclohexano para el precursor Nb/OM4-CoAl-3M, están alrededor 8,9 y 8,0 % respectivamente, no evidenciándose diferencias importantes. Cuando se comparan estos porcentajes de rendimientos, con los reportados para los precursores de referencia se observó que son menores.

Además, se determinó la selectividad HDS/HID (Figura 5.48), se obtuvieron valores de 0,85; 1,11 y 1,30 para los precursores: NbMo/OM4-CoAl-3M, REF-NiMo y REF-CoMo respectivamente.

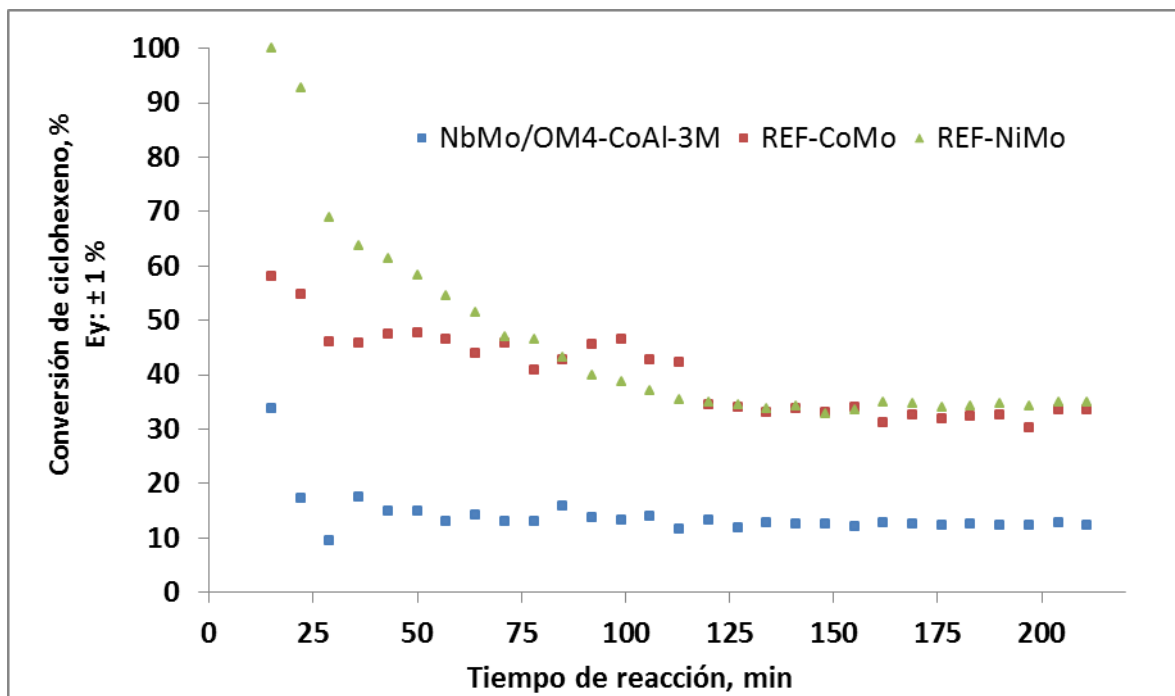


Figura 4.46. Conversión de los precursores catalíticos NbMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de HDLs CoAl en la hidrogenación de ciclohexeno.

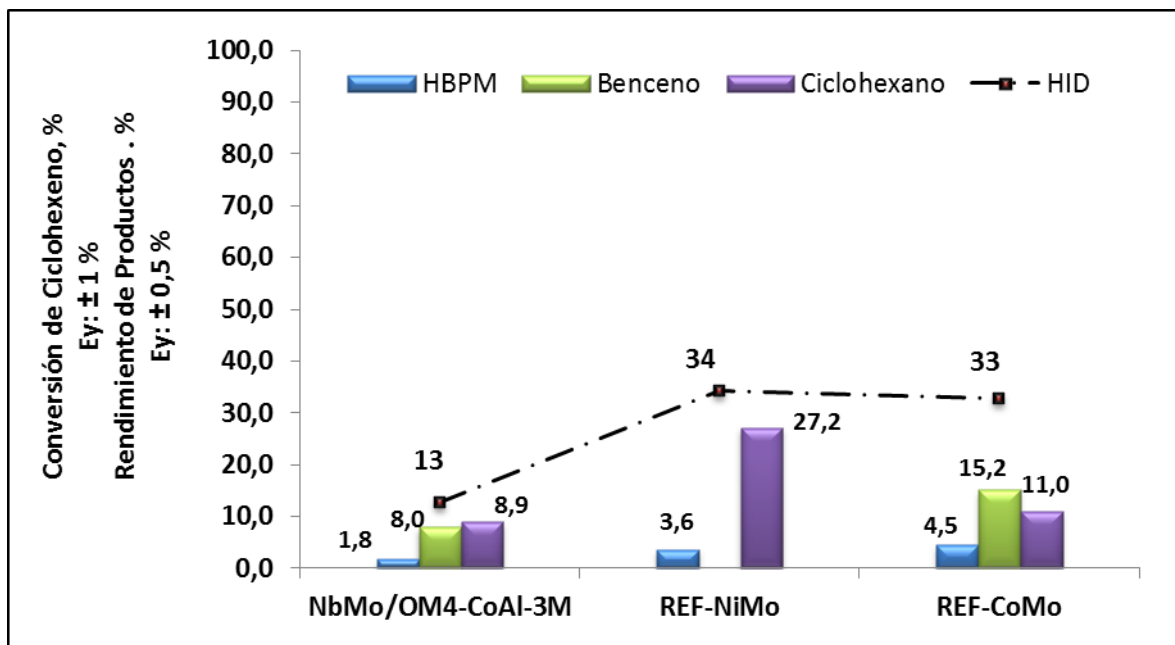


Figura 5.47. Conversión en el estado estacionario y rendimiento de los productos en la hidrogenación de ciclohexeno de los precursores catalíticos NbMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de HDLs CoAl.

Estos resultados revelan que son ligeramente más activos para la reacción de HDS los precursores de referencia. Es posible que exista un balance entre el porcentaje de especies octaédricas y tetraédricas para el precursor NbMo/OM4-CoAl-3M (Tabla 5.9), que traiga como consecuencia que el porcentaje de conversión en la reacción de HID no presente diferencias importantes cuando se compara con el porcentaje de conversión reportado para la reacción de HDS.

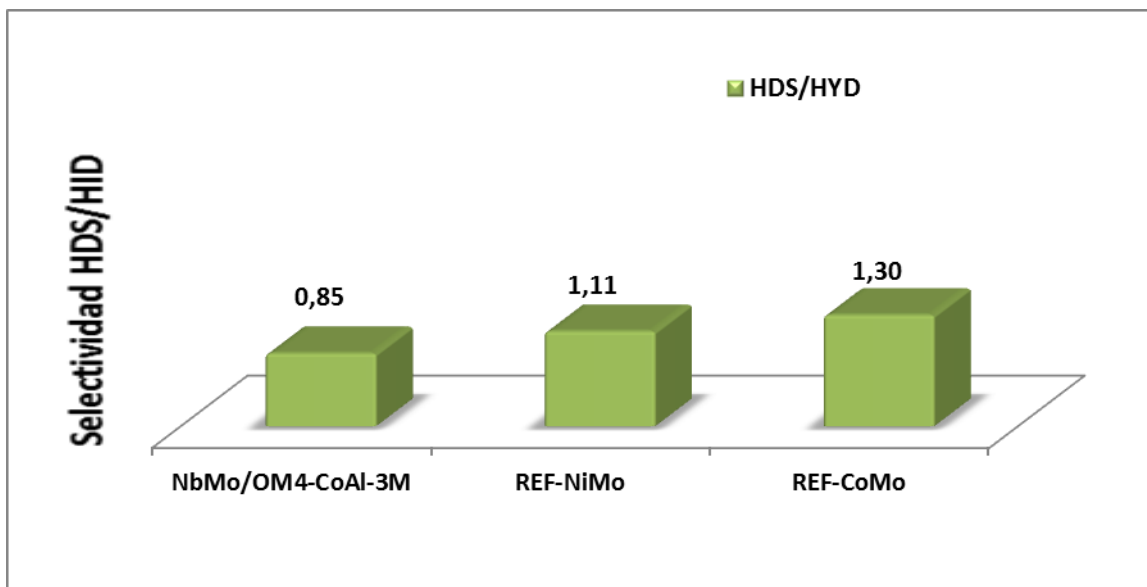


Figura 5.48. Selectividad (HDS/HID) de los precursores catalíticos NbMo sobre óxidos mixtos CoAl obtenidos por el método de radiación en horno microondas, para la HDS de tiofeno e HID de ciclohexeno.

La Tabla 5.10 resume los parámetros texturales: área superficial (S_{BET}), volumen de poro (VP) y diámetro promedio de poro (D_{BJH}) para el precursor NbMo/OM4-CoAl-3M. Se presentan los resultados de los soportes y de las hidrotalcitas de partida, sus resultados han sido discutidos previamente para los precursores CoMo soportados en los óxidos mixtos obtenidos de HDLs CoAl.

Tabla 5.10. Propiedades texturales de las hidrotalcitas, óxidos mixtos y precursores catalíticos seleccionados NbMo soportados sobre óxidos mixtos CoAl

Parámetros	Hidrotalcitas, HDLs	Soporte de óxidos mixtos, OM	Precursor Catalítico, NbMo
	HDLs-3M	CoAl-3M	NbMo/OM4-CoAl-3M
S_{BET} (m^2/g)	38	72	35
VP (cm^3/g)	0,320	0,445	0,192
D_{BJH} (Å)	260,2	176,4	217,0

S_{BET} : Área específica, VP: Volumen de poro; D_{BJH} : Diámetro promedio del poro método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). $S_{BET}^{\bullet}$: 144 m^2/g ; $VP^{\bullet}$: 0,435 m^3/g ; $D_{BJH}^{\bullet}$: 71,6 Å. $\bullet$: Precursor catalítico de referencia (CoMo-REF) CoMo/ γ - Al_2O_3 S_{BET}^{**} : 113 m^2/g ; VP^{**} : 0,310 m^3/g ; D_{BJH}^{**} : 109,9 Å. $**$: Precursor catalítico de referencia (NiMo-REF) NiMo/ γ - Al_2O_3 .

Se observó en el precursor NbMo/OM4-CoAl-3M una disminución del área específica cuando se compara con el soporte de partida, esto es debido, posiblemente, a la forma como probablemente estén

los metales Mo y Nb dispersos y ubicados en la superficie del soporte. El porcentaje de pérdida de área, está alrededor del 50 %. Este porcentaje es el mayor obtenido, cuando se relacionan con los demás porcentajes para los precursores analizados hasta el momento, cuyos valores están alrededor de 30 %. En consecuencia ocurre un bloqueo mayoritario de los poros, lo que conlleva a una disminución del área superficial por la presencia de la fase activa ubicada sobre estos soportes. El precursor catalítico NbMo/OM4-CoAl-3M presentó una menor área específica $35 \text{ m}^2/\text{g}$, cuando se compara con la reportada para los precursores de referencia. En consecuencia, la conversión está correlacionada adecuadamente con el valor de área específica que exhibe el mencionado precursor.

La tabla también refiere las propiedades de diámetro promedio de poro y volumen de poro. El sólido analizado se encuentra en el rango de mesoporos, con diámetro promedio de poro de $219,0 \text{ \AA}$ y un volumen de poro de $0,192 \text{ cm}^3/\text{g}$. Para este último se evidencia una disminución importante cuando se compara con los volúmenes de poro del soporte y el HDLs CoAl de partida. La Figura 5.49 muestra las isothermas para el precursor catalítico NbMo/OM4-CoAl-3M, las isothermas son de tipo IV y de acuerdo con la clasificación IUPAC, corresponden a sólidos con estructuras mesoporosas con histéresis H1. En el precursor NbMo/OM4-CoAl-3M, se observó la inflexión en valores de presión relativa P/P_0 a alrededor de 0,61. La distribución del tamaño de diámetro de poros para el precursor NiMo/OM4-CoAl-3M, permitió clasificarlo de forma heterogénea (bi-modal) en dos intervalos, el primero en 4,63-13,06 nm centrado en 9,59 nm y el segundo 13,06-24,87 nm centrado en 19,47 nm. Estos resultados permitieron deducir que el precursor presentó una distribución de tamaño de diámetro de poro no uniforme y se constituye como una estructura irregular (Pabón *et al.*, 2013).

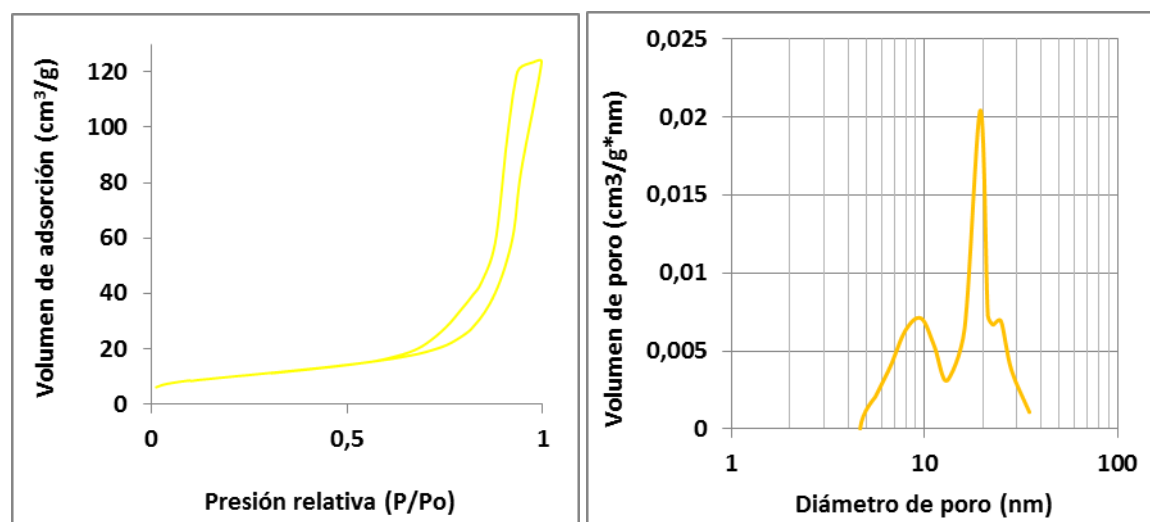


Figura 5.49. Isotherma de adsorción-desorción de N_2 y distribución porosa del precursor catalítico NbMo/OM4-CoAl-3M.

5.3.3. Reacción de HDS de tiofeno. Precursores catalíticos NbMo soportados en los óxidos mixtos de HDLs NiAl

En la Figura 5.50 se muestra el comportamiento catalítico para la reacción de HDS de tiofeno en función del tiempo durante 200 min, para los precursores catalíticos NbMo soportado en los óxidos mixtos obtenidos a partir de los HDLs NiAl seleccionados, sintetizados por co-precipitación y radiación en horno microondas. Ambos precursores analizados presenta una disminución en su conversión catalítica en los primeros instantes de la reacción. Este descenso en la conversión es producto de la desactivación del catalizador ya explicadas anteriormente (Fogler, 2008).

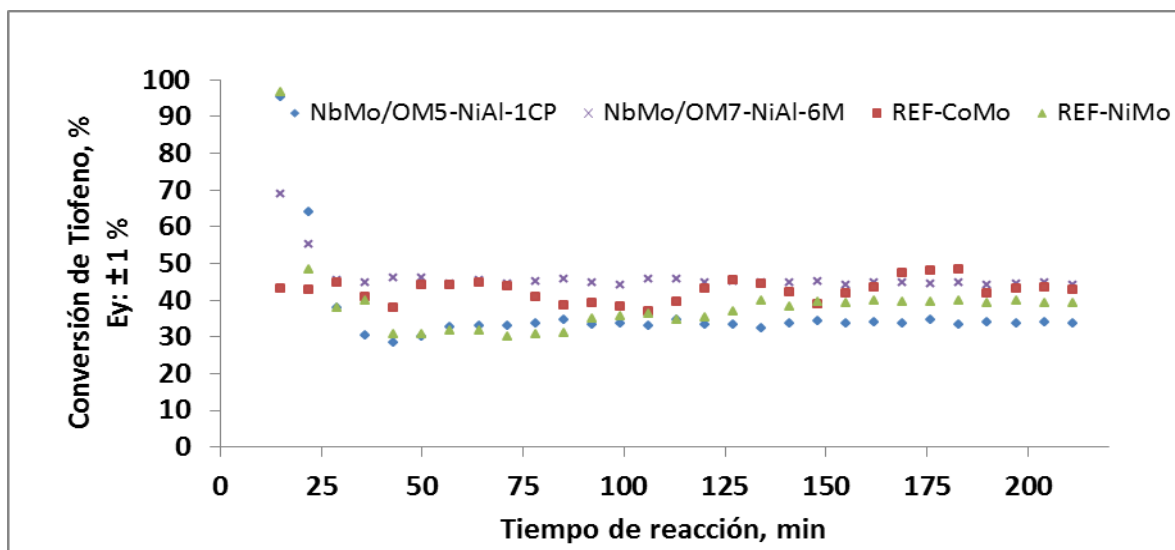


Figura 5.50. Conversión de los precursores catalíticos NbMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de HDLs NiAl en la hidrodesulfuración de tiofeno.

Se observó para ambos precursores NbMo/OM5-NiAl-1CP y NbMo/OM7-NiAl-6M, una conversión relativamente constante después de los primeros 50 min de reacción. La Figura 5.51 muestra la conversión en el estado estacionario y los rendimientos de productos para los precursores catalíticos analizados y los de referencia CoMo-REF y NiMo-REF respectivamente. El producto mayoritario en todos los precursores catalíticos analizados en la HDS de tiofeno es n-butano (n-C4), seguido en menores proporciones del isómero i-butano (i-C4).

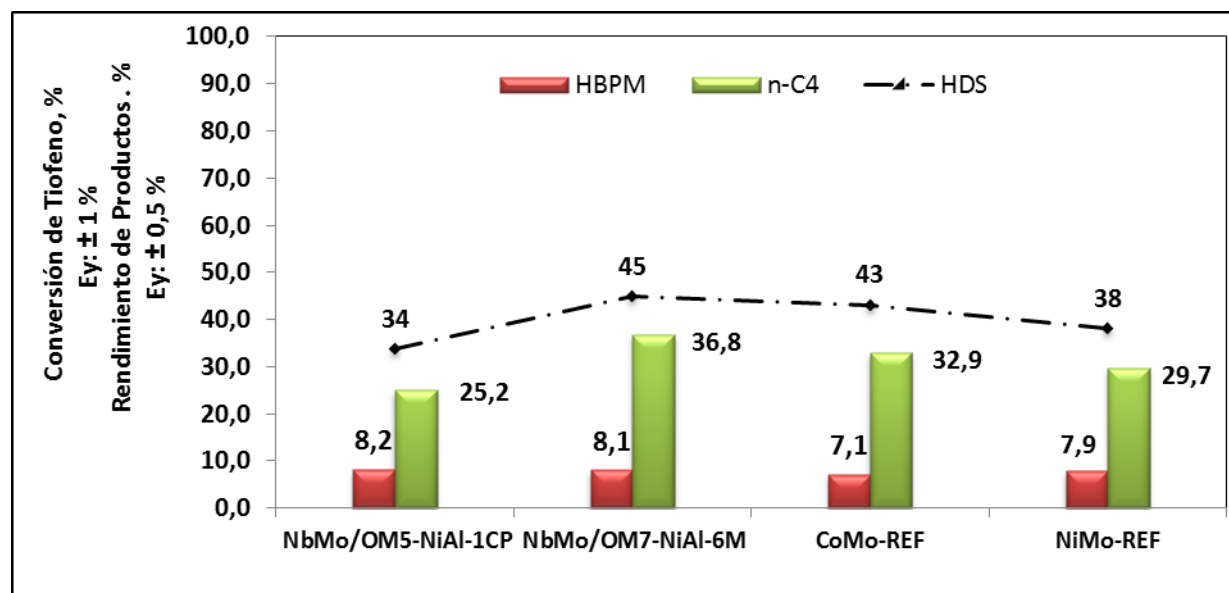


Figura 5.51. Conversión en el estado estacionario y rendimiento de los productos en la hidrodesulfuración de tiofeno de los precursores catalíticos NbMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de HDLs NiAl.

Se observó en la Figura 5.51 que los precursores NbMo/OM5-NiAl-1CP y NbMo/OM7-NiAl-6M, fueron activos a la reacción de HDS de tiofeno. El precursor NbMo/OM7-NiAl-6M presentó una mayor conversión (45 %), cuando se compara con su homólogo NbMo/OM5-NiAl-1CP el cual reporta una conversión de tiofeno de 34 %. Por otra parte, la conversión del precursor NbMo/OM7-NiAl-6M resultó ser mayor a las alcanzadas por los precursores de referencia CoMo-REF (43 %) y NiMo-REF (38 %) respectivamente.

Por otra parte, los resultados sugieren que la incorporación de Nb como promotor mejora la conversión del tiofeno. Rocha *et al.*, (2007), reportan en sus estudios que el Nb cambia las propiedades electrónicas de la fase activa sulfurada (MoS_2). Este efecto electrónico está relacionado con una interacción Mo-Nb, que puede promover la formación de una fase mixta de sulfuros Mo-Nb, que tenga un mayor efecto en la reducibilidad de las especies de Mo y con ello mejorar la conversión hidrogenolizante C-S del tiofeno (Romero *et al.*, 2003). Aun cuando el área específica de este precursor (NbMo/OM7-NiAl-6M), es menor al de los precursores de referencia los efectos electrónicos en la fase activa sulfurada podrían estar promoviendo satisfactoriamente las diferencias encontradas.

El precursor NbMo/OM5-NiAl-1CP presentó una conversión de tiofeno inferior con un valor de 34 %, cuando se compara con la alcanzada por los precursores de referencia CoMo-REF y NiMo-REF quienes exhiben los porcentajes de conversión ya indicados. Los resultados sugieren que la incorporación de Nb como promotor no logra promover una conversión del tiofeno superior en este precursor (NbMo/OM5-NiAl-1CP) en particular. El soporte utilizado podría estar propiciando la formación de algunas fases inactivas que inhiben la interacción de Nb con la fase activa reportándose una baja conversión. Para este precursor (NbMo/OM5-NiAl-1CP) existe una correlación entre el área específica y la conversión, al comparar con las obtenidas para los precursores de referencia.

Los porcentajes de conversión de tiofeno en los precursores diseñados, revelan que la conversión es menor para el precursor NbMo/OM5-NiAl-1CP y se correlaciona con su menor área específica. Otro factor no menos importante, que pudiera influir en los resultados es que en el precursor NbMo/OM7-NiAl-6M, se utilizó una relación Ni/Al=3 en la síntesis del HDLs que da origen al soporte, en consecuencia la proporción de Ni podría intervenir en incremento de la función HDS del precursor cuando se compara con su homólogo donde se empleó una relación Ni/Al=2. Este comportamiento ha sido explicado por Afanasiev y Bezverkhyy., (2007), donde se confirma que la presencia de Ni, mejora mucho más la función HDS frente al uso de Nb solamente.

También el método de síntesis de las HDLs que dan origen a los soportes utilizados, al parecer afectan la conformación y distribución de especies reducibles (Tabla 4.32). La presencia de MoO_3 en el precursor NbMo/OM7-NiAl-6M, lograría ser el responsable de la variaciones encontradas. Considerando el ligero incremento en conversión obtenido en el precursor NbMo/OM7-NiAl-6M, este puede también ser atribuido a cambios en la acidez superficial por la presencia de Nb. Su incorporación podría estar promoviendo la formación de especies Mo octaédrico o especies poliméricas, las cuales pueden ser las responsables de la conversión catalítica (López-Cordero *et al.*, 1988).

En esta serie de precursores no fue posible correlacionar la fracción de iones octaédricos con la función HDS, ya que las fases que pudieran emitir algún registro para estos iones son las correspondientes a las fases NiAl_2O_4 y NiO las cuales son difíciles de reducir y sulfurar. Tampoco el carácter ácido a través del porcentaje de especies tetraédricas; sin embargo la posible acidez podría establecerse a partir del soporte (Tabla 4.18) de la cual se desprende que el soporte OM7-NiAl-6M posee el mayor porcentaje de estas especies.

Los productos de HDS el de mayor rendimiento fue n-C4 en el precursor NbMo/OM7-NiAl-6M con un 36,8 %, superior al reflejado por su homólogo y los precursores de referencia CoMo-REF y NiMo-REF con porcentajes por el orden de: 25,2; 32,9 y 29,7 % respectivamente. Estos resultados se correlacionan adecuadamente con lo establecido por Allali *et al.*, (1996), donde observaron que al incorporar Nb en catalizadores de Mo en reacciones de HDS de tiofeno incrementa la proporción de n-

butano. En consecuencia, estos compuestos poseen una interesante selectividad hacia la hidrogenación tal como lo reportan Afanasiev y Bezverkhyy (2007) y Afanasiev *et al.*, (2000). Con respecto a la producción del isómero i-C₄, ésta es similar en los precursores diseñados y ligeramente superior a los porcentajes reportados para los precursores de referencia.

5.3.4. Reacción HDS de ciclohexeno. Precursores catalíticos NbMo soportados en los óxidos mixtos de HDLs NiAl

En la Figura 5.52, se presentan las conversiones en función del tiempo de la reacción de HID de ciclohexeno, utilizando los precursores catalíticos NbMo soportados en los óxidos mixtos de HDLs NiAl. Se presentó una ligera disminución en la conversión catalítica en los primeros instantes de la reacción, la cual posteriormente se mantiene a lo largo de la reacción de HID. El precursor NbMo/OM7-NiAl-6M exhibe el mayor porcentaje de conversión en el tiempo desde los primeros instantes de la reacción.

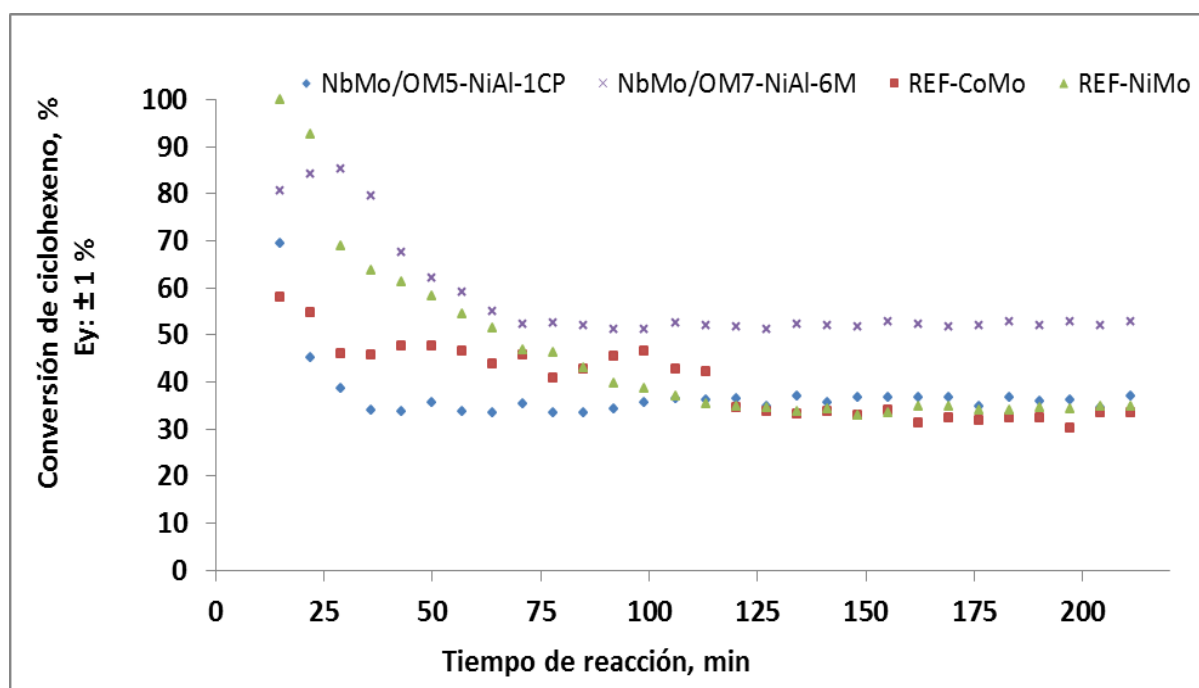


Figura 5.52. Conversión de los precursores catalíticos NbMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de HDLs NiAl en la hidrogenación de ciclohexeno.

La conversión alcanzada en el estado estacionario y el rendimiento de productos en la reacción de HID de ciclohexeno, se presentan en la Figura 5.53. Los productos encontrados fueron: ciclohexano, benceno e hidrocarburos de bajo peso molecular (HBPM) no identificados. La conversión de ciclohexeno obtenida por el precursor NbMo/OM7-NiAl-6M fue de 52 %, mayor al porcentaje obtenido para los precursores de referencia CoMo-REF (33 %), NiMo-REF (34 %) y la de su homólogo NbMo/OM5-NiAl-1CP (36 %).

Estos resultados sugieren la capacidad hidrogenante que poseen los precursores frente a los precursores de referencia dado a la presencia del niobio, aun cuando sus áreas específicas son menores a las exhibidas por los precursores CoMo-REF y NiMo-REF. Cuando se compararon las conversiones entre ambos precursores NbMo/OM5-NiAl-1CP y NbMo/OM7-NiAl-6M, se observó que se correlacionan con sus valores de área superficial. Tal como se mencionó en la reacción de HDS, cuanto mayor sea la relación Ni/Al en los precursores podría estar incrementando el poder hidrogenante en el precursor

NbMo/OM7-NiAl-6M. La presencia de los metales Ni y Nb en el precursor, parecieran contribuir a mejorar los resultados de conversión, este comportamiento se relaciona con lo establecido previamente por Rocha *et al.*, (2007).

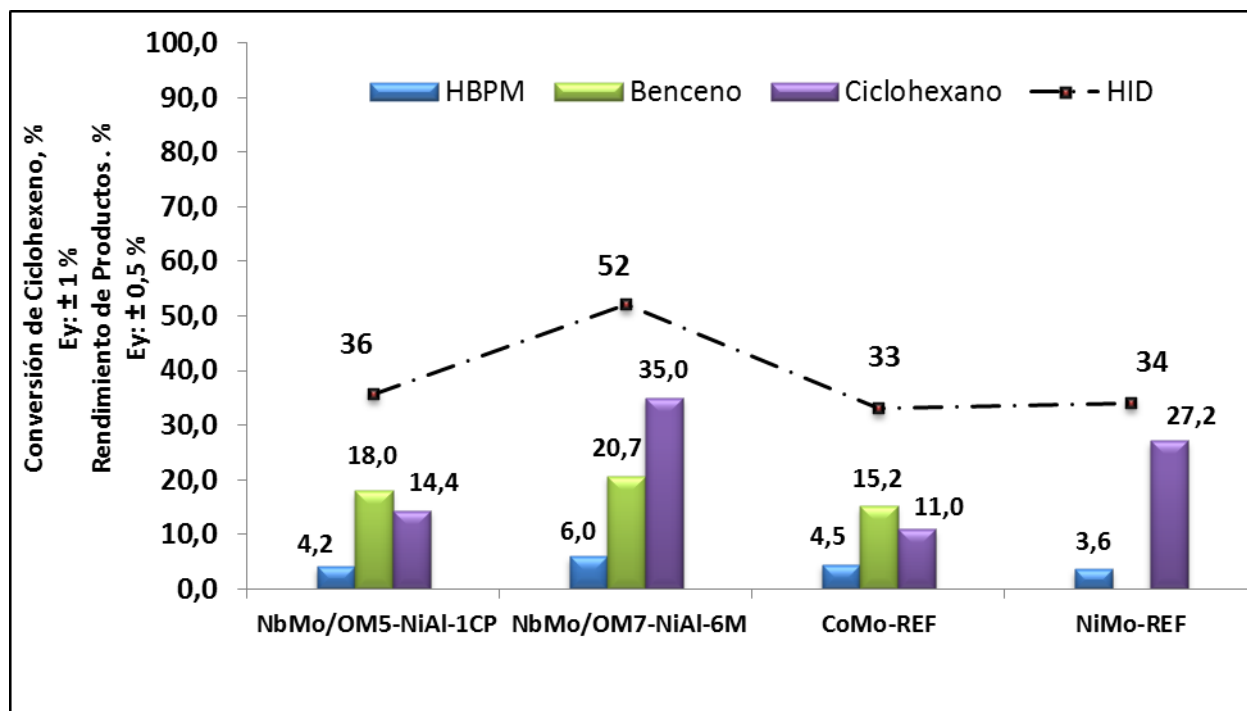


Figura 5.53. Conversión en el estado estacionario y rendimiento de los productos en la hidrogenación de ciclohexeno de los precursores catalíticos NbMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de HDLs NiAl.

Tal como era de esperarse el rendimiento del producto ciclohexano fue mayor en el precursor NbMo/OM7-NiAl-6M, por las razones ya explicadas anteriormente. Para el benceno los porcentajes de rendimiento para los precursores diseñados son superiores a los obtenidos en los precursores de referencia. Al comparar el porcentaje de benceno entre los precursores NbMo/OM5-NiAl-1CP y NbMo/OM7-NiAl-6M, se observó que no existen diferencias tan marcadas. En cuanto a la producción de los HBPM, los resultados sugieren que no existen diferencias importantes entre los precursores diseñados.

Para cada uno de los precursores analizados se reportó la selectividad HDS/HID (Figura 5.54). Se obtuvieron valores de 0,94; 0,86; 1,30 y 1,11 para los precursores NbMo/OM5-NiAl-1CP, NbMo/OM7-NiAl-6M, REF-CoMo y REF-NiMo respectivamente. Estos resultados muestran que los precursores diseñados son más activos para la reacción de HID, cuando se comparan con los de referencia, debido a la incorporación de Nb, que favorece el proceso de hidrogenación (Mey *et al.*, (2004). En el precursor NbMo/OM7-NiAl-6M, este efecto es más notable.

La Tabla 5.11 resume los parámetros texturales: área superficial (S_{BET}), volumen de poro (VP) y diámetro promedio de poro (DBJH) para los precursores NbMo/OM5-NiAl-1CP y NbMo/OM7-NiAl-6M.

Se presentan los resultados de los soportes y de las hidrotalcitas de partida, sus resultados han sido discutidos previamente para los precursores CoMo y NiMo soportados en los óxidos mixtos obtenidos de HDLs NiAl.

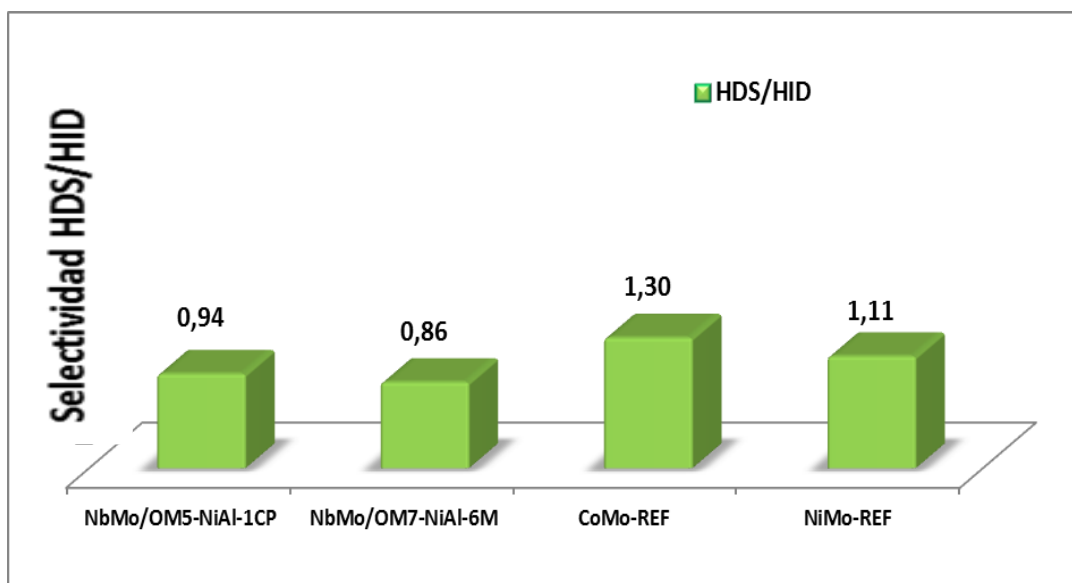


Figura 5.54. Selectividad (HDS/HID) de los precursores catalíticos NbMo sobre óxidos mixtos NiAl obtenidos por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas, para la HDS de tiofeno e HID de ciclohexeno.

Tabla 5.11. Propiedades texturales de las hidrotalcitas, óxidos mixtos y precursores catalíticos seleccionados NbMo soportados sobre óxidos mixtos NiAl

Parámetros	Soporte de óxidos mixtos, OM					
	Hidrotalcitas, HDLs		Soporte de óxidos mixtos, OM		Precursores Catalíticos, NbMo	
	HDLs-1CP	HDLs-6M	NiAl-1CP	NiAl-6M	OM5-NiAl-1CP	OM7-NiAl-6M
S_{BET} (m^2/g)	34	44	74	91	44	48
VP (cm^3/g)	0,188	0,206	0,347	0,312	0,210	0,161
D_{BJH} (Å)	185,3	168,3	143,4	88,6	153,3	118,1

S_{BET} : Área específica, VP: Volumen de poro; D_{BJH} : Diámetro promedio del poro método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). S_{BET}^{**} : 113 m^2/g ; VP^{**} : 0,310 m^3/g ; D_{BJH}^{**} : 109,9 Å. ** : Precursor catalítico de referencia (C-REF) NiMo/ γ -Al₂O₃. S_{BET}^{*} : 144 m^2/g ; VP^{*} : 0,435 m^3/g ; D_{BJH}^{*} : 71,6 Å. * : Precursor catalítico de referencia (C-REF) CoMo/ γ -Al₂O₃.

Se observó en el precursor una disminución del área específica cuando se compara con el soporte de partida. El porcentaje de pérdida de área superficial con respecto a los soportes de partida para los precursores NbMo/OM5-NiAl-1CP y NbMo/OM7-NiAl-6M, está alrededor del 40 y 50 %. Los precursores catalíticos NbMo/OM5-NiAl-1CP y NbMo/OM7-NiAl-6M presentaron menor área específica 44 m^2/g y 48 m^2/g respectivamente, cuando se comparan con el área específica de los precursores de referencia.

La porosidad registrada para los sólidos analizados, se encuentra en el rango de mesoporos. Los diámetros de poro encontrados son de 153,3 y 118,1 Å para los precursores catalíticos NbMo/OM5-NiAl-1CP y NbMo/OM7-NiAl-6M respectivamente. Los precursores analizados exhiben ligeras diferencias en los valores del volumen de poro encontrados. Sin embargo, el precursor NbMo/OM5-NiAl-1CP presentó un volumen de poro ligeramente mayor con valor de 0,210 cm^3/g frente al obtenido para su homólogo con un valor de 0,161 cm^3/g . La Figura 5.55 muestra las isothermas para los precursores catalíticos (A)

NbMo/OM5-NiAl-1CP y (B) NbMo/OM7-NiAl-6M respectivamente. Las isothermas son de tipo IV y de acuerdo con la clasificación IUPAC, corresponden a sólidos con estructuras mesoporosas con histéresis H1.

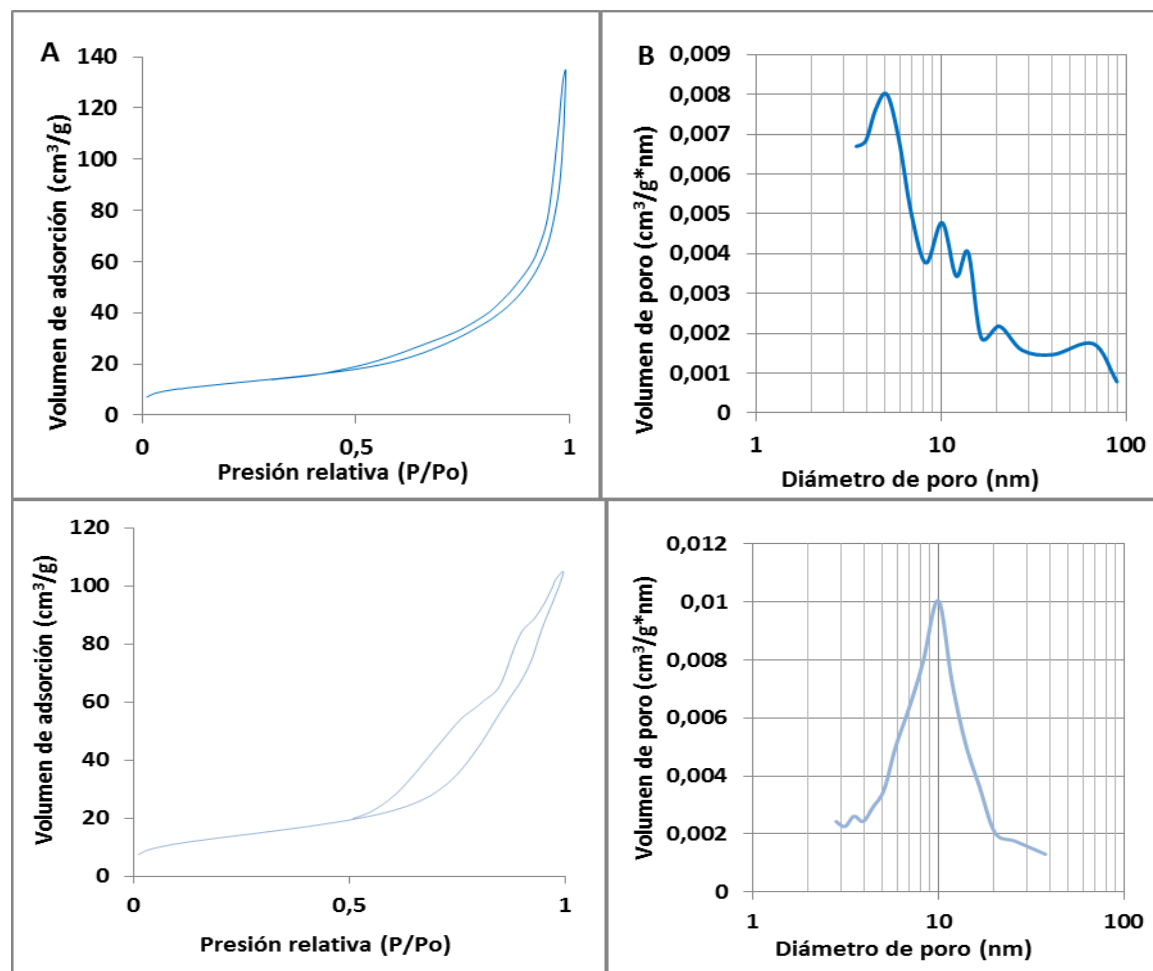


Figura 5.55. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 y distribución porosa en los precursores catalíticos A: NbMo/OM5-NiAl-1CP, B: NbMo/OM7-NiAl-6M.

En el precursor NbMo/OM5-NiAl-1CP, se observó (ver Figura 5.55) que el volumen adsorbido inicialmente se ubica a una presión relativa de $P/P_o = 0,45$. La distribución de tamaño de diámetro de poros para el precursor, es de forma heterogénea y desordenada por las cinco diferentes amplitudes entre los picos encontrados. Los intervalos están signados entre: 3,93 y 8,05 nm centrado en 5,12 nm; 8,05 y 12,08 nm centrado en 10,15 nm, 12,08 y 16,50 nm centrado en 14,04 nm, 16,50 y 27,48 nm centrado en 20,69 nm y 27,48 y 66,62 nm centrado en 40,20 nm. Estos resultados permiten deducir que existe una gama diversa de diámetros de poros. Para el precursor NbMo/OM7-NiAl-6M, el volumen adsorbido inicialmente se ubica a una presión relativa de $P/P_o = 0,50$. La distribución para este sólido se encuentra entre 3,94 y 20,245 nm centrado en 9,99 nm. Los resultados indican que existe una distribución y empaquetamiento homogéneo y se constituye como una estructura uniforme, debido a la homogeneidad de su red.

Conclusiones parciales

Precursores catalíticos NbMo soportados sobre los óxidos mixtos CoAl

Al analizar el comportamiento catalítico para el precursor NbMo/OM4-CoAl-3M, se obtuvo que la conversión alcanzada fué de 11 %, este tipo de precursor mostró ser poco activo a la HDS de tiofeno, cuando se compara con los porcentajes de conversión alcanzados por los precursores CoMo-REF (43 %) y NiMo-REF (38 %) respectivamente. Este comportamiento puede estar influenciado por la presencia de diversas fases difíciles de reducir tales como: $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, CoNbO_4 , CoNb_2O_6 y NbO evidenciadas en los patrones de DRX y espectros de la SD de la función Kubelka-Munk. Es posible que la presencia de las fases: Al_2CoO_4 y Co_3O_4 inicialmente presentes en el soporte, pudiera estar comprometiendo la fase activa (Mo) y al promotor (Nb) en una serie de especies que son difíciles de reducir y sulfurar. En consecuencia, se impide la interacción Mo-Nb que podría promover la formación de una fase mixta de sulfuros Mo-Nb, o con una fuerte interacción entre el sulfuro de Mo y el Nb, a fin de promover una mayor reducibilidad de las especies de Mo y con ello mejorar la conversión hidrogenolizante C-S del tiofeno.

El menor área específica de $35 \text{ m}^2/\text{g}$ en el precursor catalítico NbMo/OM4-CoAl-3M, se correlaciona adecuadamente con el bajo porcentaje de conversión, cuando ambos resultados se comparan con las conversiones y áreas específicas obtenidas en los precursores de referencia CoMo-REF (43%, $144 \text{ m}^2/\text{g}$) y NiMo-REF (38%, $113 \text{ m}^2/\text{g}$). Este hecho puede ser determinante para lograr obtener mayores conversiones.

Se ha encontrado que la fracción de especies $\text{Co}^{+2}(\text{OH})$ dispersa en el precursor, no fue lo suficiente para promover elevados valores de conversión por la presencia de especies poco reducibles tales como: $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, CoNbO_4 , CoNb_2O_6 , Al_2CoO_4 y Co_3O_4 .

Los productos de reacción para este precursor son el n-C4 y i-C4, obteniéndose rendimientos muy bajos. Entre ellos el producto ligeramente mayoritario fue n-butano (n-C4) con un porcentaje de 6,1 %, seguido de i-C4 con un porcentaje de 4,6 %. Estos resultados sugieren, que efecto promotor Nb-Mo se ve reducido no lográndose incrementar la función metálica en el precursor, el cual ofrece la capacidad hidrogenante.

La conversión de ciclohexeno obtenida fue de 13 %, menor al porcentaje obtenido para los precursores de referencia CoMo-REF (33 %) y NiMo-REF (34 %). Estos resultados sugieren una baja conversión en la reacción de HID, que se relaciona adecuadamente con los bajos porcentajes de especies tetraédricas encontradas en el precursor. Los resultados de baja conversión de ciclohexeno, también se correlacionan adecuadamente con su menor área específica cuando se compara con la reportada para los precursores de referencia.

Por otra parte, los rendimientos encontrados entre los productos benceno y ciclohexano para el precursor Nb/OM4-CoAl-3M, están alrededor de 8,9 y 8,0 % respectivamente, no evidenciándose diferencias importantes.

Precursores catalíticos NbMo soportados sobre los óxidos mixtos NiAl

Del comportamiento catalítico en la HDS de tiofeno, se obtuvo que el precursor NbMo/OM7-NiAl-6M presentó una mayor conversión (45 %), cuando se compara con su homólogo NbMo/OM5-NiAl-1CP (34 %) y las conversiones alcanzadas por los precursores de referencia CoMo-REF (43 %) y NiMo-REF (38 %). Los resultados sugieren que la incorporación de Nb como promotor mejora la conversión del tiofeno,

cambiando las propiedades electrónicas de la fase activa sulfurada (MoS_2). Este efecto electrónico está relacionado con la interacción Mo-Nb, que puede promover la formación de una fase mixta de sulfuros Mo-Nb, que tenga un mayor efecto en la reducibilidad de las especies de Mo y con ello mejorar la conversión hidrogenolizante C-S del tiofeno tal como ha sido evidenciada.

Al comparar los porcentajes de conversión de tiofeno en los precursores diseñados, se reveló que la conversión es menor en NbMo/OM5-NiAl-1CP y se correlaciona adecuadamente con su menor área específica. Otro factor no menos importante, que pudiera influir en el precursor NbMo/OM7-NiAl-6M, es la relación Ni/Al=3 utilizada durante la síntesis del HDLs que da origen al soporte. En consecuencia, la mayor cantidad de Ni podría intervenir en incremento de la función HDS del precursor cuando se compara con su homólogo donde se empleó una relación Ni/Al=2.

En los productos de HDS el de mayor rendimiento fue n-C4 en el precursor NbMo/OM7-NiAl-6M con un 36,8 %, superior al reflejado por su homólogo y los precursores de referencia CoMo-REF y NiMo-REF con porcentajes por el orden de: 25,2, 32,9 y 29,7 % respectivamente. Estos resultados demuestran que al incorporar Nb en reacciones de HDS de tiofeno se incrementa la proporción de n-butano obtenida. En consecuencia, estos compuestos poseen una interesante selectividad hacia la hidrogenación.

En la reacción de HID de ciclohexeno, se obtuvo una conversión en el precursor NbMo/OM7-NiAl-6M de 52 %, mayor al porcentaje obtenido para los precursores de referencia CoMo-REF (33 %), NiMo-REF (34 %) y la de su homólogo NbMo/OM5-NiAl-1CP (36 %). Estos resultados confirman la capacidad hidrogenante que poseen los precursores frente a los precursores de referencia dado a la presencia del niobio, aún cuando sus áreas específicas son menores a las exhibidas por los precursores CoMo-REF y NiMo-REF. Como era de esperarse los resultados de conversión para los precursores NbMo/OM7-NiAl-6M y NbMo/OM5-NiAl-1CP, se mostraron también afectados por la relación Ni/Al utilizada durante la síntesis de los HDLs que dan origen a los soportes. El rendimiento del producto ciclohexano fue mayor en el precursor NbMo/OM7-NiAl-6M, debido a su alta capacidad hidrogenante, mientras que para el benceno los porcentajes de rendimiento para los precursores diseñados son superiores a los obtenidos en los precursores de referencia.

5.4. EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LOS PRECURSORES EDTA-CoMo SOPORTADO EN LOS ÓXIDOS MIXTOS DE HDLs CoAl y NiAl EN REACCIONES DE HIDRODESULFURACIÓN E HIDROGENACIÓN DE MOLÉCULAS SONDA

A continuación se presentan los resultados obtenidos de la evaluación catalítica correspondiente a los precursores catalíticos EDTA-CoMo soportados en los óxidos mixtos de HDLs CoAl y NiAl seleccionados.

5.4.1. Reacción HDS de tiofeno. Precursores catalíticos EDTA-CoMo, soportados sobre el sistema CoAl sintetizados el método de radiación en horno microondas

En la Figura 5.56 se muestra el comportamiento catalítico para la reacción de HDS de tiofeno en función del tiempo durante 200 min, para los precursores catalíticos EDTA-CoMo soportados en óxidos mixtos CoAl sintetizado por el método de radiación en horno microondas y el de referencia REF-CoMo. Los precursores analizados presentan una disminución en su conversión catalítica, ya discutido anteriormente para otros precursores. Se observó una pérdida de conversión más pronunciada en el precursor EDTA-CoMo/OM4-CoAl-3M, cuando se compara con el de referencia. Estos cambios en la conversión podrían corresponder a la formación de coque, lo cual obstruye los sitios activos del catalizador haciéndolos menos activos en el tiempo. El precursor diseñado fue más estable desde los 50 min de reacción.

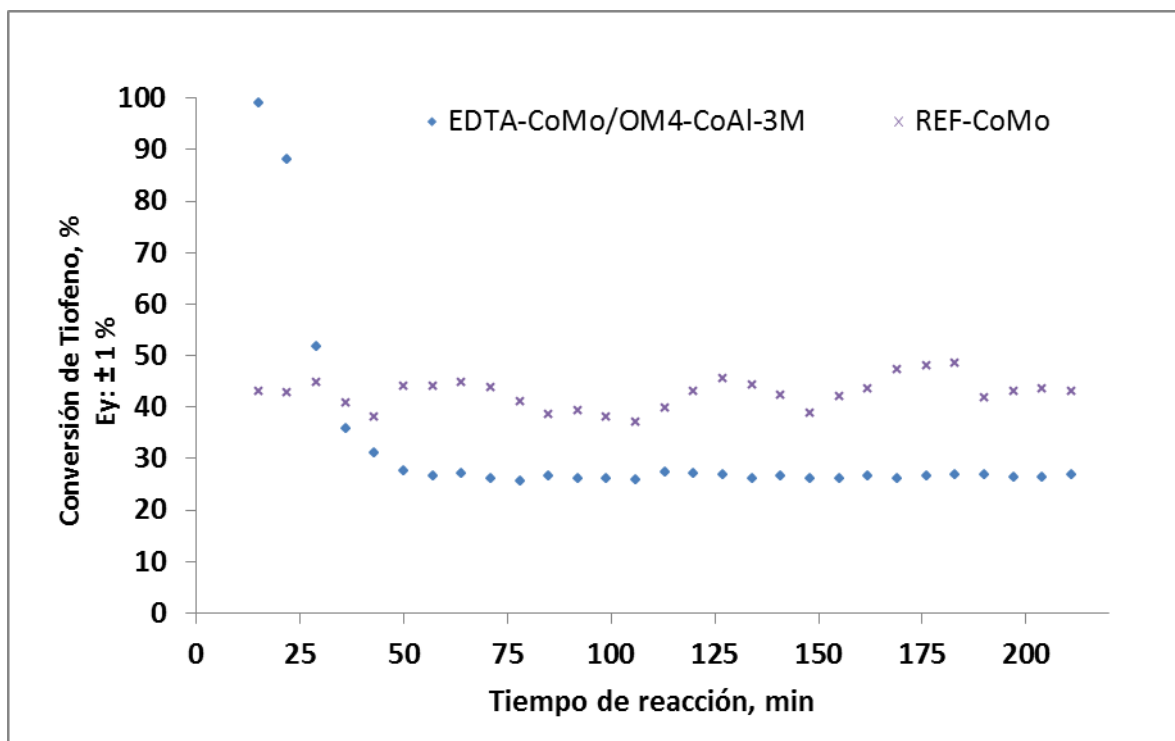


Figura 5.56. Conversión de los precursores catalíticos EDTA-CoMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de HDLs CoAl en la hidrodesulfuración de tiofeno.

La Figura 5.57 se reporta la conversión alcanzada en el estado estacionario y los rendimientos de productos en los precursores catalíticos en estudio. El producto mayoritario en ambos precursores catalíticos en la HDS de tiofeno es n-butano (n-C4), seguido en menores proporciones del isómero i-butano (i-C4). La mayor conversión de tiofeno la presentó el precursor de referencia REF-CoMo con un

43% frente a un 26 % para el precursor EDTA-CoMo/OM4-CoAl-3M. Al acomplejar el cobalto utilizando EDTA, se forma el $[\text{CoEDTA}]^{-2}$, el cual es un ligando poli-dentado que tiene la característica de formar un complejo estable con el Co, que retrasa su sulfuración y logra una buena interacción entre el Co y los cristales Mo, evitando la formación y exceso de sulfuro de Co y de esta forma mejorar la conversión (Rana *et al.*, 2007 y Ancheyta *et al.*, 2006). Sin embargo, nuestros resultados muestran que acomplejando el Co, no se logró mejorar la conversión del precursor EDTA-CoMo/OM4-CoAl-3M cuando se compara con el de referencia. En consecuencia, es posible que la adición del aditivo este promoviendo las interacciones del Mo con el soporte, conformando fases inactivas que disminuyan la sulfuración.

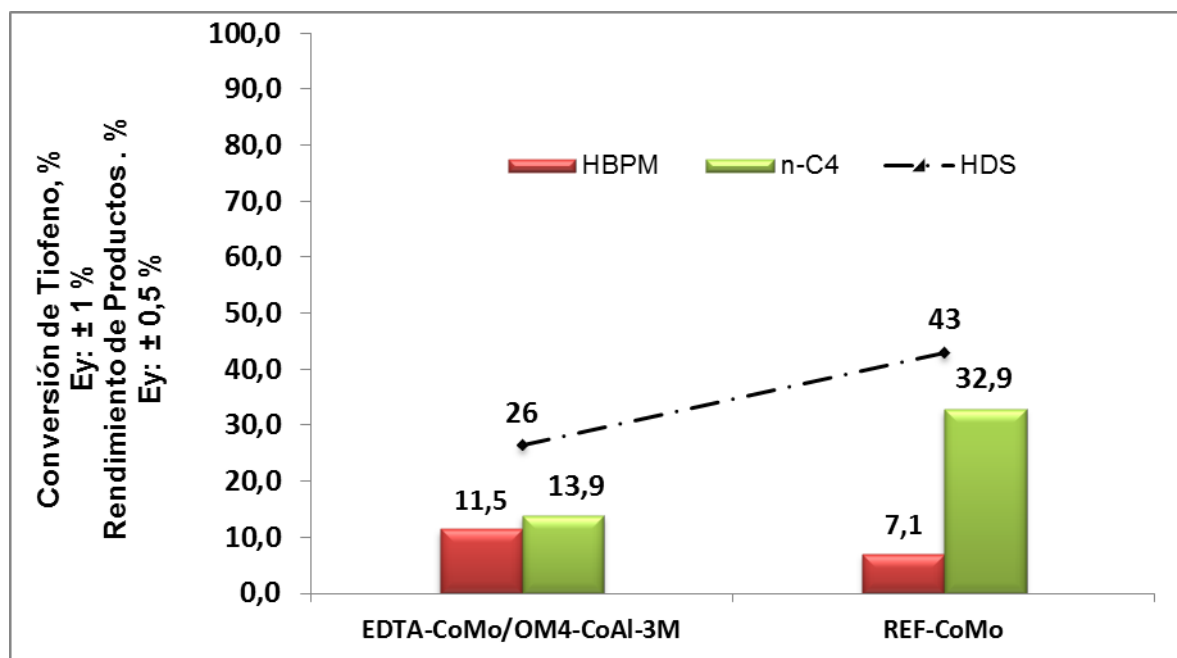


Figura 5.57. Conversión en el estado estacionario y rendimiento de los productos en la hidrodesulfuración de tiofeno de los precursores catalíticos EDTA-CoMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de HDLs CoAl.

Al analizar los resultados obtenidos de la SD de la Función Kubelka-Munk para este precursor (Figura 4.69), se pudo evidenciar que existen solapamientos entre las intensidades del ión $\text{Co}^{+2}(\text{Td})$ de la fase CoAl_2O_4 en 530 y 570-580 nm con las bandas del ión $\text{Co}^{+3}(\text{Oh})$ del complejo Co-EDTA en las longitudes de ondas antes citadas. También las correspondientes al ión $\text{Co}^{+2}(\text{Oh})$ de la fase CoMoO_4 a 480 nm con la banda del ión $\text{Co}^{+3}(\text{Oh})$ del complejo Co-EDTA. En consecuencia, para la estimación de la fracción de especies $\text{Co}^{+2}(\text{Oh})$ y porcentaje de especies tetraédricas se consideraron las intensidades de los iones no coincidentes, éstas están expresadas en la Tabla 5.12. Cuando se comparan estos resultados con los obtenidos para el precursor CoMo/OM4-CoAl-3M (Tabla 5.1), se evidencia que las fracciones de $\text{Co}^{+2}(\text{Oh})$ presentaron diferencias importantes, siendo la del precursor EDTA-CoMo/OM4-CoAl-3M una fracción mayor. Sin embargo, este precursor exhibe un porcentaje de especies tetraédricas considerablemente bajo y, aunque este valor pudiera contribuir en un mejor desempeño en la conversión de tiofeno, los resultados demuestran lo contrario. Es probable que la proporción en la que fue adicionado el EDTA en el precursor, no retarda lo suficiente la sulfuración del ión Co e interactúe con el soporte conformando fases de difícil reducción como se tiene evidencia en los patrones de la SD de la función Kubelka-Munk obtenido de los datos de DR-UV. Por otra parte, al incorporarse EDTA a la superficie del soporte los metales Co y Mo cambian su interacción con el soporte.

En el caso del promotor Co los análisis de DR-UV sugieren que hay un incremento en las especies octaédricas, las cuales son más fáciles de sulfurar. Sin embargo, no se obtiene una alta conversión cuando se compara con la reportada para el precursor CoMo/OM4-CoAl-3M y el del referencia. Es posible que al utilizar EDTA se inhiba en cierta forma la formación de polimolibdatos sulfurables, provocada por una pérdida de dispersión del Mo en el soporte.

Tabla 5.12 Fracción de las especies $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ identificadas mediante la técnica DR-UV en los precursores catalíticos EDTA-CoMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de los HDLs CoAl. Conversión de tiofeno en estado estacionario

Precursor Catalítico	Fracción ^a $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ 440, 460, 530, 610 nm	Porcentaje de Especies (Td), %	Conversión de tiofeno (%)
EDTA-CoMo/OM4-CoAl-3M	0,37	12,29	26

$\text{Co}^{2+}(\text{Oh})_{440\text{nm}} + \text{Co}^{2+}(\text{Oh})_{480\text{nm}} + \text{Co}^{2+}(\text{Oh})_{530\text{nm}} + \text{Co}^{2+}(\text{Oh})_{610\text{nm}} / (\text{Co}^{2+}(\text{Oh})_{440\text{nm}} + \text{Co}^{2+}(\text{Oh})_{480\text{nm}} + \text{Co}^{2+}(\text{Oh})_{530\text{nm}} + \text{Co}^{2+}(\text{Oh})_{610\text{nm}} + \text{Co}^{3+}(\text{Oh})_{420\text{nm}} + \text{Co}^{2+}(\text{Td})_{630\text{nm}})$

Todo lo anterior, sugiere que existen cambios estructurales que son provocados por la existencia EDTA cubriendo los sitios octaédricos en el soporte con los cuales interactúa preferentemente el molibdeno, reduciéndose considerablemente la conversión. La mayor conversión reportada por los precursores: de referencia y CoMo/OM4-CoAl-3M, es probablemente debido a la mejor dispersión obtenida en la alúmina y óxido mixto proveniente del HDLs sintetizado por radiación en horno microondas soportados y debido a la interacción más fuerte del Mo. En otras investigaciones ha sido demostrado que debido a las interacciones de EDTA con la alúmina como soporte, se obtiene una mejor dispersión de Ni y Mo durante el paso de impregnación (Zhao *et al.*, 2006 y Sundaramurthy *et al.*, 2005).

Otro aspecto que es importante destacar que pudiera estar influyendo en la baja conversión de tiofeno, es la posible descomposición térmica de los complejos Co-EDTA en la reacción, debido a la temperatura de sulfuración del precursor catalítico (400 °C) y la reacción de HDS en (350 °C), aun cuando en estos precursores al ser diseñados se ha evitado la calcinación (Rana *et al.*, 2007). La posible destrucción temprana del agente quelante en el complejo Co-EDTA, pudiera estar causando la transformación la fase Co, que se sulfura antes de la formación de la fase MoS_2 ; esto se traduce en una menor promoción de MoS_2 por Co y baja HDS, tal como se ha conseguido en el precursor EDTA-CoMo/OM4-CoAl-3M. Lo que indica que cuando el complejo Co-EDTA se descompone a altas temperaturas antes de la sulfuración, no se obtiene ningún beneficio del EDTA. Otros autores, tales como González-Cortés *et al.*, (2004), han reportado que la utilización de agentes quelantes (EDTA, CyDTA, Urea), podrían promover la formación del poli-anión AlMo_6 y disminuir la conversión la conversión catalítica.

En cuanto a los productos de reacción de HDS de tiofeno, se observó que los porcentajes para los isómeros i-butano (i-C4) y n-butano (n-C4), son inferiores a los obtenidos para los precursores de referencia y CoMo/OM4-CoAl-3M. Este comportamiento puede explicarse, en función de la baja naturaleza ácida en el precursor diseñado EDTA-CoMo/OM4-CoAl-3M evidenciado por el porcentaje de especies tetraédricas encontrado.

5.4.2. Reacción de HID de ciclohexeno. Precursores catalíticos EDTA-CoMo, soportados sobre el sistema CoAl sintetizados el método de radiación en horno microondas

La Figura 5.58, informa sobre las conversiones en función del tiempo de la reacción de HID de ciclohexeno, utilizando los precursores catalíticos EDTA-CoMo/OM4-CoAl-3M y el referencia. El precursor EDTA-CoMo/OM4-CoAl-3M presentó una disminución en la conversión de ciclohexeno desde los primeros minutos de la reacción, la cual posteriormente se mantiene a lo largo de la reacción de HID.

La conversión alcanzada en el estado estacionario y el rendimiento de productos en la reacción de HID de ciclohexeno, se presentan en la Figura 5.59. Los productos encontrados fueron: ciclohexano, benceno e hidrocarburos de bajo peso molecular (HBPM) no identificados. La conversión de ciclohexeno obtenida por el precursor EDTA-CoMo/OM4-CoAl-3M fue de 19 %, menor al porcentaje obtenido para el precursor de referencia REF-CoMo (33 %). Las razones que prevalecen en este comportamiento, ya han sido explicadas con anterioridad en los resultados obtenidos durante la reacción de HDS de tiofeno.

Los porcentajes de rendimiento para los productos de la reacción de hidrogenación son muy bajos cuando se comparan con los reportados para el precursor de referencia. Su comportamiento obedece tal vez al ligero carácter ácido en el precursor. En el precursor diseñado estos porcentajes de rendimiento no exhiben diferencias importantes. Se reportó para los precursores EDTA-CoMo/OM4-CoAl-3M y REF-CoMo, valores de selectividad HDS/HID de 1,36 y 1,30 respectivamente. Estos resultados muestran que el precursor EDTA-CoMo/OM4-CoAl-3M es ligeramente más activo para la reacción de HDS que el de referencia.

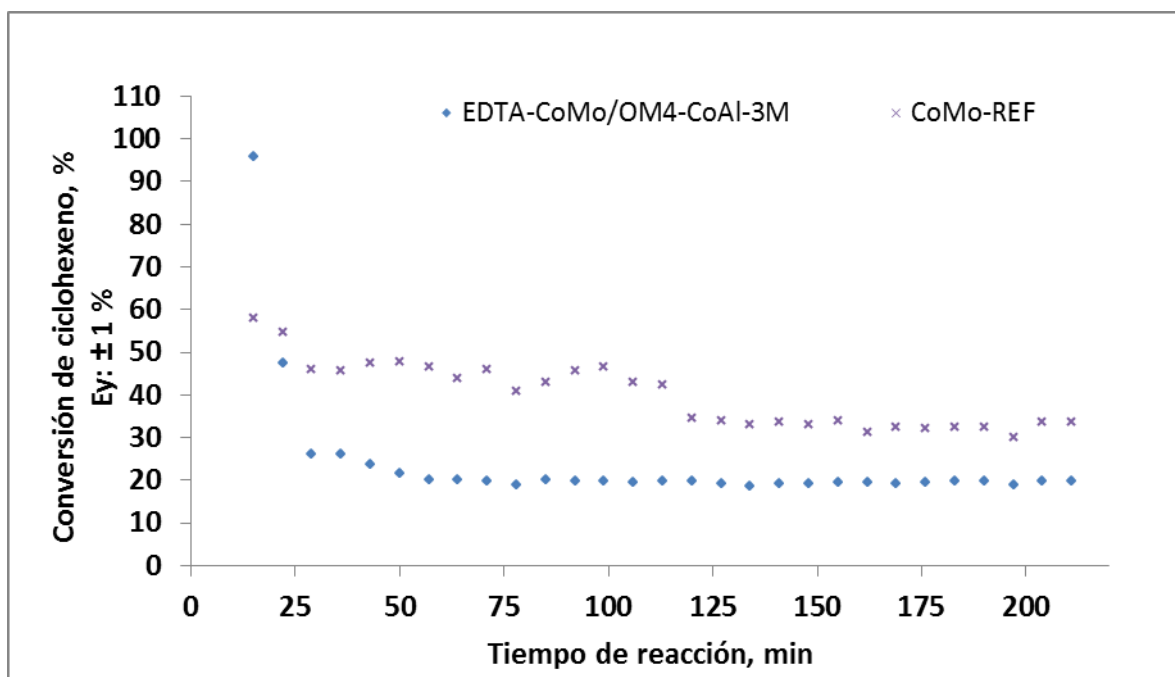


Figura 5.58. Conversión de los precursores catalíticos EDTA-CoMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de HDLs CoAl en la hidrogenación de ciclohexeno.

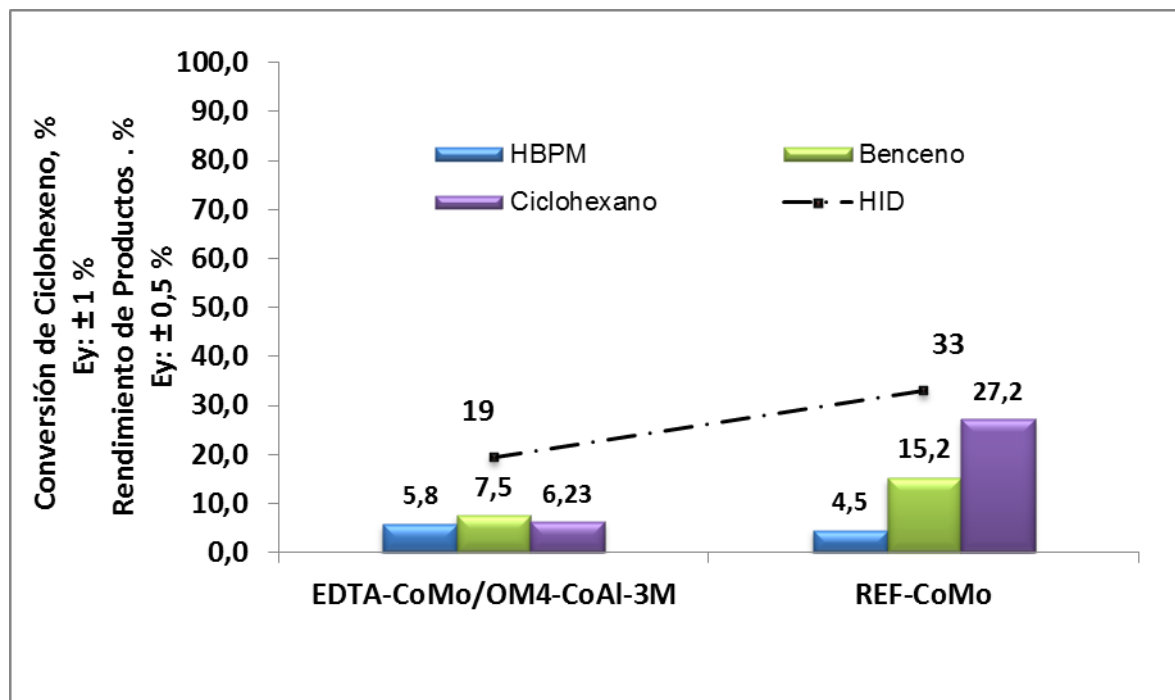


Figura 5.59. Conversión en el estado estacionario y rendimiento de los productos en la hidrogenación de ciclohexeno de los precursores catalíticos EDTA-CoMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de HDLs CoAl.

5.4.3. Reacción de HDS de tiofeno. Precursores catalíticos EDTA-CoMo, soportados sobre el sistema NiAl sintetizados los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas

La Figura 5.60 informa sobre el comportamiento catalítico para la reacción de HDS de tiofeno en función del tiempo durante 200 min, para los precursores catalíticos EDTA-CoMo soportados en óxidos mixtos NiAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas y el de referencia REF-CoMo. Los precursores analizados presentan una disminución en su conversión catalítica, ya discutido anteriormente para otros precursores. Se observó una pérdida de conversión más pronunciada en el precursor EDTA-CoMo/OM7-NiAl-6M, cuando se compara con el referencial. El precursor diseñado fue más estable después de los 40 min de reacción.

La Figura 5.61 se reporta la conversión alcanzada en el estado estacionario y los rendimientos de productos en los precursores catalíticos en estudio. El producto mayoritario en ambos precursores catalíticos en la HDS de tiofeno es n-butano (n-C4), seguido en menores proporciones de isómero i-butano (i-C4).

La mayor conversión de tiofeno la presenta el precursor de referencia REF-CoMo con un 43 % frente a un 24 % para el precursor EDTA-CoMo/OM7-NiAl-6M. Estos resultados revelan que acomplejando el metal Co, no se logra mejorar la conversión del precursor diseñado cuando se compara con el de referencia. Los productos de reacción también se mostraron minoritarios en el precursor diseñado al compararlos con los obtenidos por el de referencia.

Con respecto a la fracción de iones $\text{Co}^{+2}(\text{OH})+\text{Ni}^{+2}(\text{OH})$ reportadas en la Tabla 5.13, estimadas para el precursor EDTA-CoMo/OM7-NiAl-6M a partir de los datos de la SD de la función Kubelka-Munk (Figura 4.72), se obtuvo una fracción del 0,51 con un porcentaje de especies tetraédricas del 49,47 %.

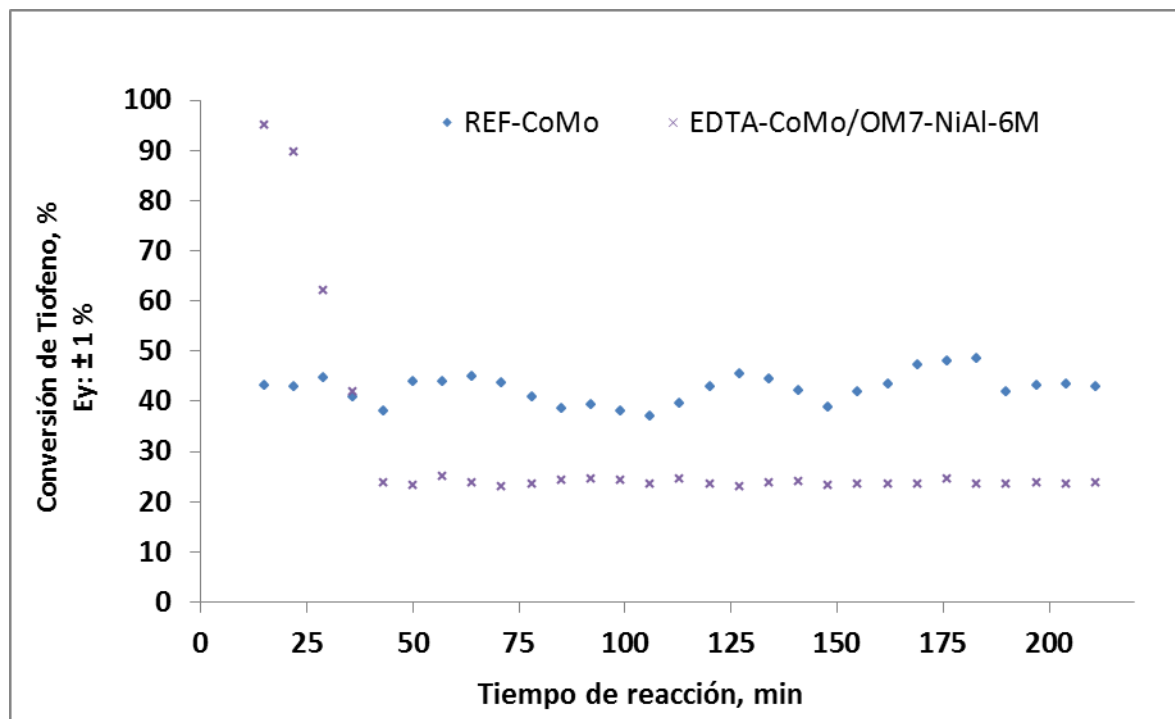


Figura 5.60. Conversión de los precursores catalíticos EDTA-CoMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de HDLs NiAl en la hidrodesulfuración de tiofeno.

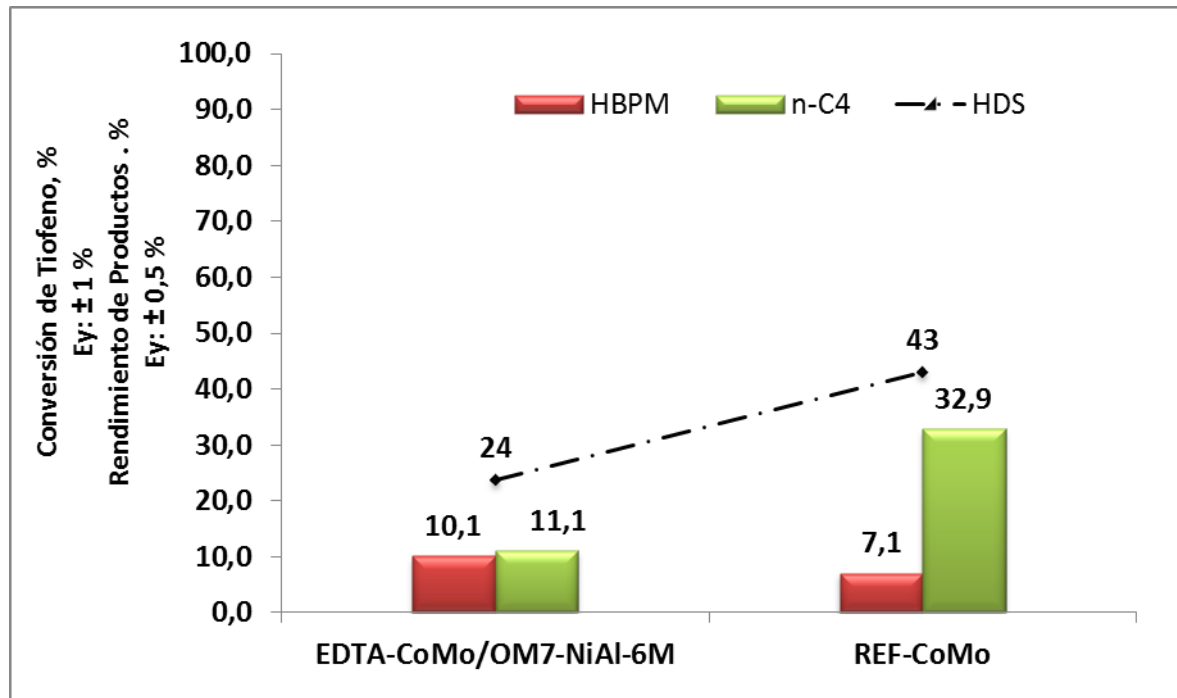


Figura 5.61. Conversión en el estado estacionario y rendimiento de los productos en la hidrodesulfuración de tiofeno de los precursores catalíticos EDTA-CoMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de HDLs NiAl.

Tabla 5.13 Fracción de las especies $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ identificadas mediante la técnica DR-UV en los precursores catalíticos EDTA-CoMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de los HDLs NiAl. Conversión de tiofeno en estado estacionario

Precursor Catalítico	Fracción ^a $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})+\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ 460, 610,430 nm	Porcentaje de Especies (Td), %	Conversión de tiofeno (%)
EDTA-CoMo/OM7-NiAl-6M	0,51	49,47	24

$\text{Co}^{2+}(\text{Oh})_{460\text{nm}}+\text{Co}^{2+}(\text{Oh})_{610\text{nm}}+\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})_{430\text{nm}}/(\text{Co}^{2+}(\text{Oh})_{460\text{nm}}+\text{Co}^{2+}(\text{Oh})_{610\text{nm}}+\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})_{430\text{nm}}+\text{Ni}^{2+}(\text{Td})_{630\text{nm}}+\text{Ni}^{2+}(\text{Td})_{670\text{nm}}+\text{Ni}^{2+}(\text{Td})_{660\text{nm}})$

Cuando se comparan estos resultados con los obtenidos para el precursor CoMo/OM7-NiAl-6M (Tabla 5.3), se evidencia que el uso de EDTA ha cambiado la conformación de los iones Co^{+2} y Ni^{+2} en sus configuraciones tetraédricas y octaédricas. En el precursor CoMo/OM7-NiAl-6M la fracción de los iones $\text{Co}^{+2}(\text{Oh})+\text{Ni}^{+2}(\text{Oh})$ es de 0,39 mientras que el porcentaje de especies tetraédricas es de casi 60 %. El aumento en la fracción de iones $\text{Co}^{+2}(\text{Oh})+\text{Ni}^{+2}(\text{Oh})$, no favorece en este caso la conversión reportada por el precursor EDTA-CoMo/OM7-NiAl-6M. En consecuencia, no existe una correlación entre la fracción de iones $\text{Co}^{+2}(\text{Oh})+\text{Ni}^{+2}(\text{Oh})$ y el porcentaje de especies tetraédricas con la conversión reportada para estos precursores.

5.4.4. Reacción de HID de ciclohexeno. Precursores catalíticos EDTA-CoMo, soportados sobre el sistema NiAl sintetizados los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas

La Figura 5.62, refleja el comportamiento de las conversiones en función del tiempo de reacción de HID de ciclohexeno, utilizando los precursores catalíticos EDTA-CoMo/OM7-NiAl-6M y el de referencia. En el precursor EDTA-CoMo/OM4-CoAl-3M, se observó una disminución en la conversión de ciclohexeno desde los primeros minutos de la reacción, la cual posteriormente se mantiene a lo largo de la reacción de HID.

La conversión alcanzada en el estado estacionario y el rendimiento de los productos en la reacción de HID de ciclohexeno, se presentan en la Figura 5.63. Los productos encontrados fueron: ciclohexano, benceno e hidrocarburos de bajo peso molecular (HBPM) no identificados. La conversión de ciclohexeno obtenida por el precursor EDTA-CoMo/OM7-NiAl-6M fue de 22 %, menor al porcentaje obtenido para el precursor de referencia REF-CoMo (33 %). Las razones que prevalecen en este comportamiento, ya han sido explicadas con anterioridad en los resultados obtenidos durante la reacción de HDS de tiofeno.

Los porcentajes de rendimiento en los productos de reacción para el precursor EDTA-CoMo/OM7-NiAl-6M, son menores a los obtenidos para el precursor de referencia. Sin embargo, no se evidencia la generación de benceno en el precursor diseñado y los porcentajes de HBMP no representan variaciones importantes cuando se comparan ambos precursores.

Los valores de selectividad HDS/HID alcanzados se ubican en 1,09 y 1,30 para los precursores EDTA-CoMo/OM7-NiAl-6M y REF-CoMo respectivamente. Estos resultados muestran que el precursor EDTA-CoMo/OM7-NiAl-6M tienen una tendencia similar para las reacciones de HDS y HID.

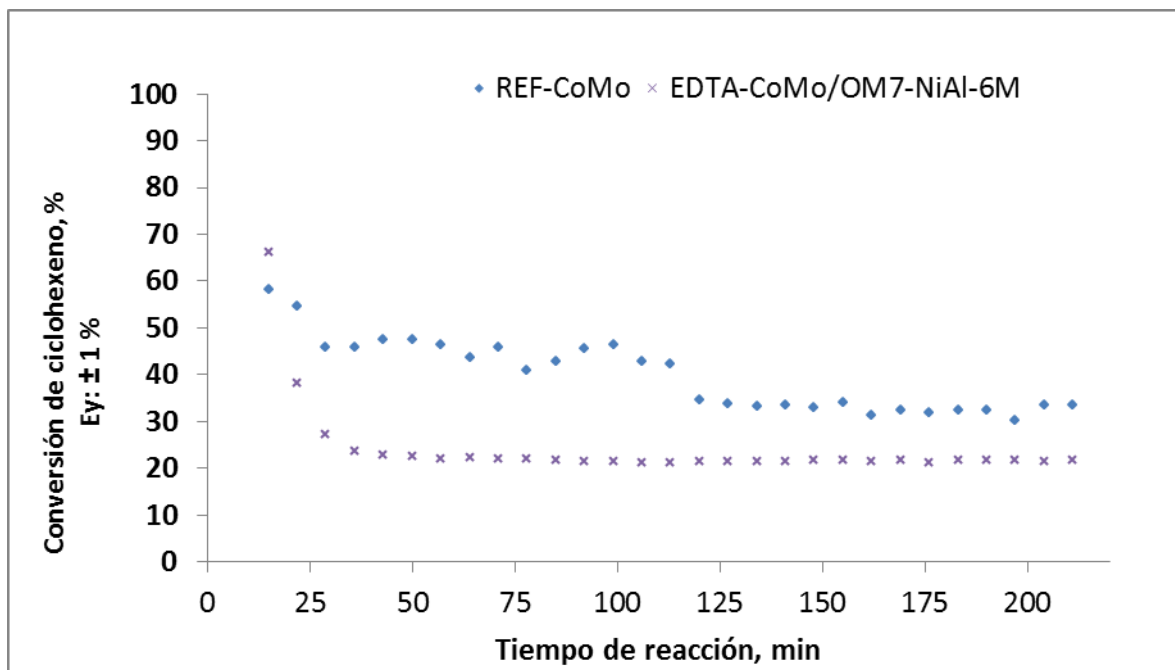


Figura 5.62. Conversión de los precursores catalíticos EDTA-CoMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de HDLs NiAl en la hidrogenación de ciclohexeno.

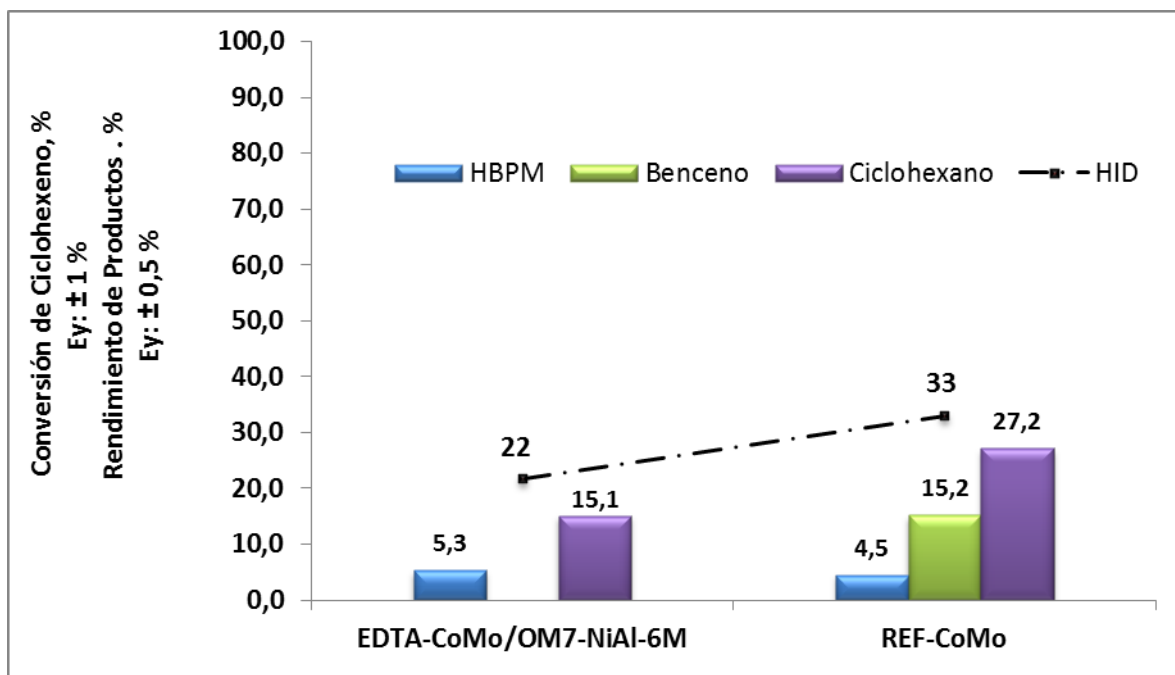


Figura 5.63. Conversión en el estado estacionario y rendimiento de los productos en la hidrogenación de ciclohexeno de los precursores catalíticos EDTA-CoMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de HDLs NiAl.

Conclusiones parciales

Precursor catalítico EDTA-CoMo soportados sobre los óxidos mixtos CoAl

Durante la evaluación catalítica del precursor EDTA-CoMo la mayor conversión de tiofeno la presentó el precursor de referencia REF-CoMo con un 43% frente a un 26 % para el precursor EDTA-CoMo/OM4-CoAl-3M. Los resultados muestran que acomplejando el metal Co, no se logra mejorar la conversión del precursor EDTA-CoMo/OM4-CoAl-3M cuando se compara con el de referencia. La adición del aditivo podría estar promoviendo interacciones del Mo con el soporte, conformando fases inactivas que disminuyan la sulfuración. Otro aspecto que es importante destacar que pudiera estar influyendo en la baja conversión de tiofeno, es la posible descomposición térmica de los complejos Co-EDTA en la reacción.

En cuanto a los productos de reacción de HDS de tiofeno, se observó que los porcentajes de los isómeros i-butano (i-C4) y n-butano (n-C4), son inferiores a los obtenidos para los precursores de referencia y CoMo/OM4-CoAl-3M. Este comportamiento puede explicarse, en función de la baja naturaleza ácida en el precursor diseñado EDTA-CoMo/OM4-CoAl-3M evidenciado por el porcentaje de especies tetraédricas encontrado.

Durante la reacción de HID de ciclohexeno, se logró establecer que la conversión de ciclohexeno obtenida por el precursor EDTA-CoMo/OM4-CoAl-3M fue de 19 %, menor al porcentaje obtenido para el precursor de referencia REF-CoMo (33 %).

Los productos encontrados fueron: ciclohexano, benceno e hidrocarburos de bajo peso molecular (HBPM), sus porcentajes de rendimiento para el precursor EDTA-CoMo/OM4-CoAl-3M son muy bajos cuando se comparan con los reportados para el precursor de referencia

Precursor catalítico EDTA-CoMo soportados sobre los óxidos mixtos NiAl

Los resultados catalíticos permitieron especificar que la mayor conversión de tiofeno la presentó el precursor de referencia REF-CoMo con un 43% frente a un 24 % para el precursor EDTA-CoMo/OM7-NiAl-6M. Estos resultados revelan que acomplejando el metal Co, no se logra mejorar la conversión del precursor diseñado cuando se compara con el de referencia.

Los productos de reacción de HDS de tiofeno también se mostraron minoritarios en el precursor diseñado al compararlos con los obtenidos por el de referencia.

La conversión alcanzada en el estado estacionario para el ciclohexeno fue de 22 % obtenida por el precursor EDTA-CoMo/OM7-NiAl-6M, siendo este menor al porcentaje reflejado en el precursor de referencia REF-CoMo (33 %).

Los porcentajes de rendimiento en los productos de reacción para el precursor EDTA-CoMo/OM7-NiAl-6M, son menores a los obtenidos para el precursor de referencia. Sin embargo, no se evidencia la generación de benceno en el precursor diseñado y los porcentajes de HBMP no representan variaciones importantes cuando se comparan ambos precursores.

5.5. EFECTO DEL SOPORTE EN LOS PRECURSORES CATALÍTICOS CoMo, NiMo, NbMo y EDTA-CoMo DURANTE LAS REACCIONES DE HIDRODESULFURACIÓN E HIDROGENACIÓN DE MOLÉCULAS SONDA

En la presente sección se presenta un resumen de los resultados catalíticos para los diferentes precursores diseñados: CoMo, NiMo, NbMo y EDTA-CoMo soportados sobre los óxidos mixtos obtenidos tras la calcinación de los HDLs CoAl y NiAl sintetizados por el método de radiación en horno microondas. Han sido los soportes rotulados como OM4-CoAl-3M y OM7-NiAl-6M, los que han mostrado a lo largo de los ensayos catalíticos en las reacciones de HDS de tiofeno y HID de ciclohexeno un comportamiento satisfactorio. Estos resultados han sido atribuidos a la capacidad que ha tenido el soporte en promover en los precursores analizado fracciones de: $\text{Co}^{+2}(\text{Oh})$, $\text{Ni}^{+2}(\text{Oh})$, $\text{Co}^{+2}(\text{Oh})+\text{Ni}^{+2}(\text{Oh})$, así como también incrementos en el área específica que favorece en ubicación de centros activos para llevar a cabo las reacciones de hidrotratamiento antes citadas.

La Figura 5.64 muestra los resultados obtenidos de la conversión en estado estacionario para los diferentes precursores: CoMo, NiMo, NbMo y EDTA-CoMo utilizando los soportes OM4-CoAl-3M y OM7-NiAl-6M respectivamente. La mezcla de óxidos en el soporte OM7-NiAl-6M ha demostrado para los diferentes precursores conversiones superiores en las reacciones HDS de tiofeno y HID de ciclohexeno, inclusive por encima de los precursores de referencia ($\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), la contribución de la mezcla de óxidos fue evidente. Estos resultados demuestran que la naturaleza ácida en los precursores que utilizan el soporte OM7-NiAl-6M, estimada a partir del porcentaje de especies tetraédricas (Tablas: 4.18, 5.1, 5.3, 5.6 y 5.9) puede cambiar la conversión catalítica y facilitar la hidrogenólisis de los enlaces C-S y la fuerza hidrogenante.

Para los precursores CoMo se ha logrado establecer el siguiente orden para la reacción de HDS: $\text{CoMo}/\text{OM7-NiAl-6M} > \text{CoMo}/\text{OM4-CoAl-3M}$ con porcentajes de conversión de 50 y 45 % respectivamente, mientras que para los precursores promovidos NiMo el orden es el siguiente: $\text{NiMo}/\text{OM7-NiAl-6M} > \text{NiMo}/\text{OM4-CoAl-3M}$ con porcentajes de 42 y 29 % respectivamente. Por otra parte, para la serie NbMo se refleja el siguiente orden $\text{NbMo}/\text{OM7-NiAl-6M} > \text{NbMo}/\text{OM4-CoAl-3M}$. Estos resultados indican las interacciones Co-Mo, Ni-Mo y Nb-Mo con los soportes es diferente y contribuye en conformar una naturaleza ácida en los precursores, donde se ha demostrado su superioridad en el soporte OM7-NiAl-6M.

En otro orden de ideas, para los precursores preparados con EDTA se obtuvo el siguiente orden $\text{EDTA-CoMo}/\text{OM4-CoAl-3M} \approx \text{EDTA-CoMo}/\text{OM7-NiAl-6M}$ con valores de 26 y 24 %. Estos resultados evidencian el rol que el aditivo EDTA puede jugar un papel importante en el desempeño del precursor, haciendo que en $\text{EDTA-CoMo}/\text{OM4-CoAl-3M}$ la conversión sea ligeramente superior. Aunque al utilizar el aditivo no se ha logrado mejorar las conversiones obtenidas en los precursores $\text{CoMo}/\text{OM7-NiAl-6M}$ y $\text{CoMo}/\text{OM4-CoAl-3M}$ (Rana *et al.*, 2007 y Topsoe *et al.*, 1986).

Los cambios en la conversión observados no han sido favorables, éstos pueden explicarse sobre la base de que el Co, aun existiendo como un complejo en medio básico, no ha sido capaz de el evitar la interacción directa del Co con el soporte y retardar la sulfuración, tal como ha sido reportada por otros autores tales como Rana *et al.*, 2007 y Topsoe *et al.*, 1986.

González-Cortés *et al.*, (2004) atribuyen las bajas conversiones en reacciones de HDS al utilizar EDTA en precursores CoMo, debido a la formación del poli-anión AlMo_6 . Dado a que el soporte está constituido de óxidos mixtos CoAl y NiAl esta posible fase no puede ser del todo descartada y ser la causante de la baja conversión reflejada en los precursores. Sin embargo, se ha logrado encontrar que el efecto del soporte para los precursores EDTA-CoMo sea minimizado con conversiones en la reacción de HDS similares, aunque la naturaleza ácida que exhiben ambos precursores es importante (Tabla 5.12 y 5.13).

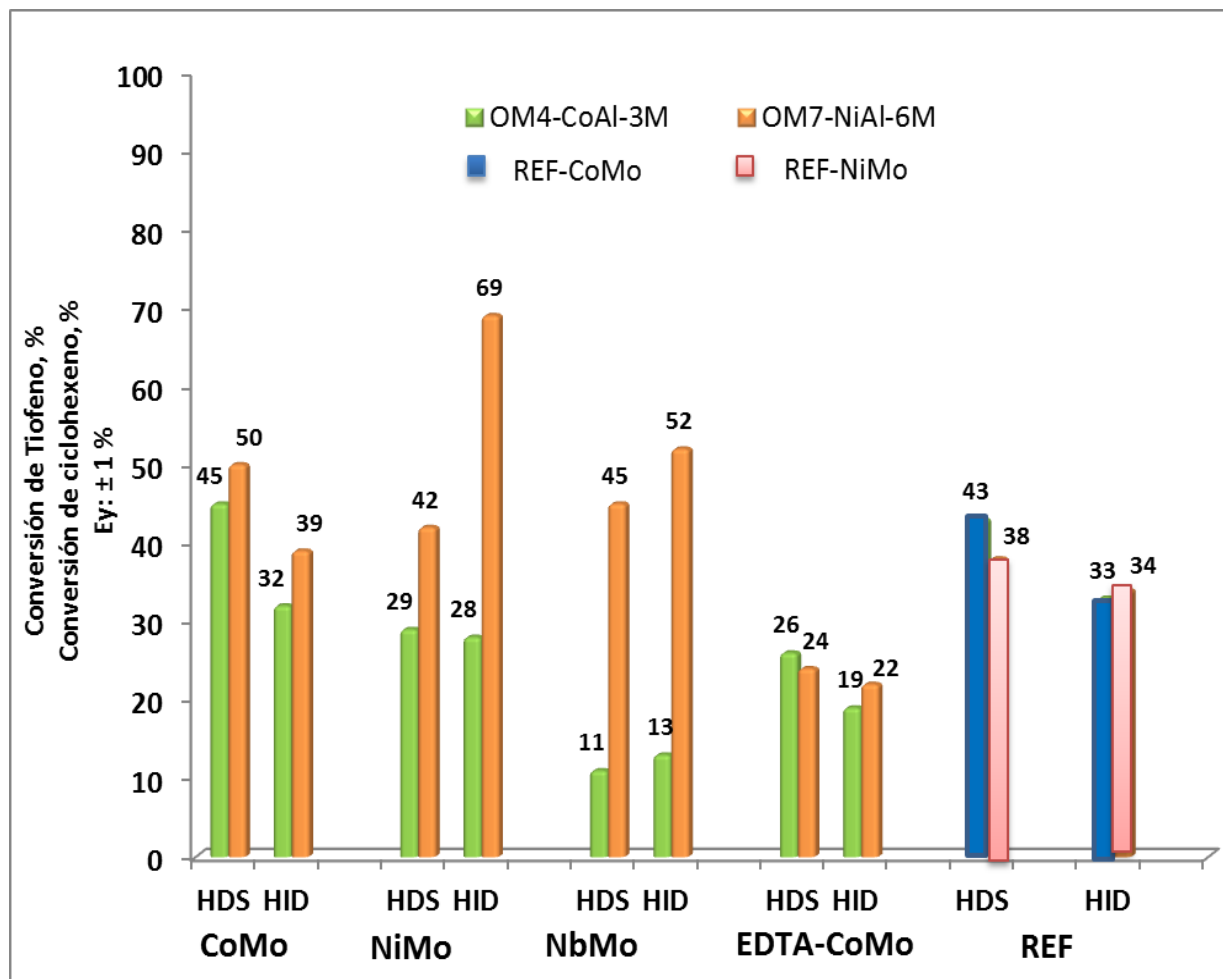


Figura 5.64. Efecto del soporte en los precursores: CoMo, NiMo, NbMo, EDTA-CoMo evaluados en las reacciones de HDS de tiofeno y HID de ciclohexeno.

Para la reacción de HID de ciclohexeno los resultados no son diferentes para los todos los precursores diseñados. Se han obtenidos las mejores conversiones para el soporte OM7-NiAl-6M. En los precursores CoMo se revela el siguiente orden: CoMo/OM7-NiAl-6M > CoMo/OM4-CoAl-3M con conversiones de 39 y 32 % respectivamente. Para los precursores NiMo el orden es el siguiente: NiMo/OM7-NiAl-6M > NiMo/OM4-CoAl-3M con conversiones de 69 y 32 % respectivamente. Los cambios en la conversión para los precursores NbMo han permitido establecer que el precursor NbMo/OM7-NiAl-6M > NbMo/OM4-CoAl-3M con conversiones de 52 y 13 % respectivamente.

En el caso de los precursores EDTA-CoMo, el comportamiento de la conversión no presenta diferencias importantes cuando se comparan los soportes utilizados, es decir EDTA-CoMo/OM4-CoAl-3M ≈ EDTA-CoMo/OM7-NiAl-6M sus porcentajes de conversión de ciclohexeno oscilan entre 19 y 22 % respectivamente.

Los precursores CoMo resultaron ser más activos a la reacción de HDS de tiofeno indistintamente del soporte utilizado, cuando se comparan con los demás incluyendo los precursores de referencia, implicando que el incremento en la conversión se debe a una mayor cantidad de sitios activos promovido por un balance adecuado entre el área específica y la fracción de iones $\text{Co}^{+2}(\text{OH})$ que promueve la presencia de especies reducibles en el sistema catalítico CoMo. Adicionalmente, el

comportamiento se puede explicar por la mayor capacidad hidrosulfurante del cobalto (Co) frente al Ni y Nb, para agentes activos como el molibdeno.

En atención a estos resultados se ha seleccionado los precursores: CoMo/OM7-NiAl-6M, CoMo/OM4-CoAl-3M, NiMo/OM7-NiAl-6M y NiMo/OM4-CoAl-3M para llevar a cabo las reacciones de hidrotratamiento de una muestra real de LCO que serán discutidos en el siguiente capítulo.

Conclusiones parciales

De los resultados de la conversión catalítica para los diferentes precursores diseñados: CoMo, NiMo, NbMo y EDTA-CoMo utilizando los soportes OM4-CoAl-3M y OM7-NiAl-6M respectivamente, la mezcla de óxidos en el soporte OM7-NiAl-6M ha demostrado para los diferentes precursores conversiones superiores en las reacciones HDS de tiofeno y HID de ciclohexeno. Estos resultados demuestran que la naturaleza ácida en los precursores que utilizan el soporte OM7-NiAl-6M, estimada a partir del porcentaje de especies tetraédricas puede cambiar la conversión catalítica y facilitar la hidrogenólisis de los enlaces C-S y la fuerza hidrogenante.

Para los precursores CoMo se ha logrado establecer el siguiente orden para la reacción de HDS: CoMo/OM7-NiAl-6M > CoMo/OM4-CoAl-3M con porcentajes de conversión de 50 y 45% respectivamente, mientras que para los precursores promovidos NiMo el orden es el siguiente: NiMo/OM7-NiAl-6M > NiMo/OM4-CoAl-3M con porcentajes de 42 y 29 % respectivamente. Para la serie NbMo se refleja el siguiente orden NbMo/OM7-NiAl-6M > NbMo/OM4-CoAl-3M. Estos resultados indican que las interacciones Co-Mo, Ni-Mo y Nb-Mo con los soportes es diferente y contribuyen en conformar una naturaleza ácida en los precursores, donde se ha demostrado su superioridad en el soporte OM7-NiAl-6M.

En los precursores preparados con EDTA se obtuvo el siguiente orden EDTA-CoMo/OM4-CoAl-3M ≈ EDTA-CoMo/OM7-NiAl-6M con valores de 26 y 24 %. Estos resultados evidencian el rol que el EDTA puede jugar en el desempeño del precursor.

Para la reacción de HID de ciclohexeno los resultados no son diferentes para los todos los precursores diseñados. Se han obtenidos las mejores conversiones para el soporte OM7-NiAl-6M. En los precursores CoMo se revela el siguiente orden: CoMo/OM7-NiAl-6M > CoMo/OM4-CoAl-3M con conversiones de 39 y 32 % respectivamente. Para los precursores NiMo el orden sigue así: NiMo/OM7-NiAl-6M > NiMo/OM4-CoAl-3M con conversiones de 69 y 32 % respectivamente. Los cambios en la conversión para los precursores NbMo han permitido establecer que el precursor NbMo/OM7-NiAl-6M > NbMo/OM4-CoAl-3M con conversiones de 52 y 13 % respectivamente.

En los precursores EDTA-CoMo el comportamiento revela que la conversión no presenta diferencias importantes al comprar los precursores EDTA-CoMo/OM4-CoAl-3M y EDTA-CoMo/OM7-NiAl-6M sus porcentajes de conversión de ciclohexeno oscilan entre 19 y 22 % respectivamente.

Los precursores CoMo resultaron ser más activos a la reacción de HDS de tiofeno indiferentemente del soporte utilizado, cuando se comparan con los demás incluyendo los precursores de referencia

Referencias bibliográficas

- Adžamić, T., Mužić, M., Adžamić, Z., Sertić, K., (2011). Isomerization of n-hexane on Pt/SO₄-ZrO₂ catalyst. *Goriva i Maziva*. 50 (1), 12-21.
- Afanasiev, P., Bezverkhyy, I. (2007). Ternary Transition metals sulfides in hydrotreating catalysis. *Applied Catalysis A: General*. 322, 129-141.
- Afanasiev, P., Fischer, L., Beauchesne, M., Danot, V., Gaborit, M. (2000). Preparation of the mixed sulfide Nb₂Mo₃S₁₀ catalyst from the mixed oxide precursor. *Catalysis Letters* 64, 59-63.
- Ahmed, H., Menoufy, M., (2009). Reactivation and reuse of a hydrotreating spent catalyst for cyclohexene conversion. *Chemical Engineering and Technology*. 32(6), 873-880.
- Ancheita J., Cedeño L., Gutierrez A., Maity S.K., Ramirez J., Rana M. (2006). Support effects in CoMo hydrodesulfuration catalysts prepared with EDTA as a chelating agent. *Journal of Catalysis*. 246. 100-106.
- Altamirano, E., De los Reyes, J., Murrieta, F., Vrinat, M. (2008). Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over MoS₂ catalysts supported on alumina promoted by cobalt or nickel: Gallium effect as an additive. *Catalysis Today*. 133-135, 292-298.
- Allali, N., Leblanc, A., Danot, M., Geantet, C., Vrinat, M., Breysse, M. (1996). Catalytic properties of pure and Ni doped niobium sulfide catalysts for hydrodesulfurization. *Catalysis Today*. 27, 137-144.
- Barbosa, A.L. (1993). Caracterización fisicoquímica y ensayos catalíticos de los molibdatos de níquel, hierro y cobalto en la hidrodesulfuración de tiofeno. Tesis de M.Sc. en Química, IVIC, Altos de Pipe, Venezuela.
- Benitez, A., Ramírez, J., Fierro, J.L.G., Agudo, A.L. (1996). Effect of fluoride on the structure and activity of NiW/Al₂O₃ catalysts for HDS of thiophene and HDN of pyridine *Applied Catalysis A: General*. 144,(1-2), 343-364.
- Benito, P., Guínea, I., Herrero, M., Labajos, M., Rives, V. (2007). Incidence the microwave hydrothermal treatments on the crystallinity properties of hydrotalcites like compounds. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 633(11-12), 1815-1819.
- Benito, P., Labajos, F., Rives, V. (2009). Microwares and layered double hydroxides: A smooth understanding. *Pure and Applied Chemistry*. 81(8), 1459-1471
- Brito, J.L., Barbosa, A.L. (1997). Effect of phase composition of the oxidic precursor on the activity of the sulfided molybdates of Fe(II), Co(II), and Ni(II). *Journal Catalysis*. 171, 467-475.
- Brunet, S., Mey, D., Pérot, G., Bouchy, C., Diehl, F. (2005). On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review. *Applied Catalysis A*. 278, 143-172.
- Cheng, H., Lu, X., Zhang, Y., Ding, W. (2009). Hydrogen production by reforming of simulated hot coke oven gas over nickel catalysts promoted with lanthanum and cerium in a membrane reactor. *Energy Fuels*. 23, 3119-3125.
- Chiranjeevi, T., Kumaran, M., Murali, D., (2008). Synthesis, characterization, and evaluation of mesoporous MCM-41-supported molybdenum hydrotreating catalysts. *Petroleum Science and Technology*. 26 (6), 690-703.
- Chuayplod, P., Trakarnpruk, W. (2009). Transesterification of rice bran oil with methanol catalyzed by Mg(Al)La hydrotalcites and metal/MgAl oxides. *Industrial Engineering Chemistry Research*. 48, 4177-4183.
- Costantino U., Curini, M., Montanari, F., Nocchetti, M., Rosati, O. (2003). 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. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 195, 245-252.
- Damyanova, S., Andonova, S., Vladov, S., Petrov, L., Grange, P. (2003.a). Molybdenum HDS catalysts supported on niobia-silica. *Reaction Kinetics and Catalysis*. 79(1) 35-42.
- Damyanova, S., Dimitrov, L., Petrov, L., Grange, P., (2003.b). Effect of niobium on the surface properties of Nb₂O₅-SiO₂-supported Mo catalysts. *Applied Surface Science*. 214, 68-74.
- De Beer V.H.J., Duchet, J.C., Prins R. (1981). The role of cobalt and nickel in hydrodesulfurization: Promoters or catalysts?. *Journal Catalysis*. 72, (2), 369-372.
- Digne, M., Marchand, K., Bourges, P., (2007). Monitoring hydrotreating catalysts synthesis and deactivation using Raman spectrometry. *Oil Gas Science and Technology*. 62, 91-99.
- Duchet, J.C., Van Oers, E.M., De Beer V.H.J., Prins, R. (1983). Carbon-supported sulfide catalysts. *Journal Catalysis*. 80 (2), 386-402.

- Dufresne, P., Payen, E., Grfmbloit, J., Bonnelle, J.P. (1981). Study of nickel-molybdenum- γ -aluminum oxide catalysts by x-ray photoelectron and raman spectroscopy. comparison with cobalt-molybdenum- γ -aluminum oxide catalysts. *Journal of Physical Chemistry*. 85 (16), 2344-2351.
- El Kady, F., Shaban, S., El Naga, A., (2011). Catalytic dehydrogenation of cyclohexene over $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts. *Transition Metal Chemistry*. 36, 237-244.
- Fogler, H. (2008). Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. 4ta edición, 646-650, Pearson, USA.
- Furimsky, E., Massoth, F.E. (1993). Regeneration of hydroprocessing catalysts. Introducción. *Catalysis Today*. 17, 537-559.
- Garg, S., Soni, K., Kumaran, M.G., Kumar, M., Gupta, J., Sharma, L., (2008). Effect of Zr-SBA-15 support on catalytic functionalities of Mo, CoMo, NiMo hydrotreating catalysts. *Catalysis Today*. 130, 302-308.
- González-Cortés, S., Tian-CunXiao, P., Costa, M.F.J., Fontal, B., Green, M. (2004). Urea-organic matrix method: an alternative approach to prepare $\text{CoMoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ HDS catalyst. *Applied Catalysis A: General*. 270 (1-2), 209-222.
- Hernández, M., Velasco, J., Rojas, F., Lara, V., Salgado, M., Tamariz, V. (2003). Evaluación de mesoporos y caracterización de arcillas del Estado de Puebla, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 19(4), 183-190.
- Kanazirev V., Dimitrova, R., Price, G.L., Yu, A., Kustov, L.M., Kazansky, V.B. (1990). Characterization of some bifunctional catalysts for oil refining and petrochemistry by means of model reactions. *Journal of Molecular Catalysis*. 70, 111-117.
- Kannan, S., Dubey, A., Knozinger, H. (2005). Synthesis and characterization of CuMgAl ternary hydrotalcites as catalysts for the hydroxylation of phenol. *Journal Catalysis*. 231, 381-392.
- Kawabata, T., Shinozuka, Y., Ohishi, Y., Shishido, T., Takaki, K., Takehira, K. (2005). Nickel containing Mg-Al hydrotalcite-type anionic clay catalyst for the oxidation of alcohols with molecular oxygen. *Journal of Molecular Catalysis*. 236, 206-215.
- Lee, J., Kim, H., Moon, S.H. (2003). Preparation of highly loaded dispersed $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for the deep hydrodesulphurization of dibenzothiophenes. *Applied Catalysis, B-Environmental*. 41, 171-180.
- Lenglet M., Bizi, M., Jorgensen, C.K. (1990). Influence de la distribution cationique et de la nature des interactions magnetiques sur intensite des transitions de paires de ion Fe^{3+} dans quelques spinelles mixtes. *Journal of Solid State Chemistry*. 86, 82-87.
- Lipsch, J., Schuit, G. (1969). The CoO-MoOS- Al_2O_3 Catalyst II. The Structure of the Catalyst. *Journal Catalysis*. 15, (2), 174-178.
- Lo Jacono, M., Schlavello, M., De Beer, V.H.J., Mlnellit, G. (1977). Effect of gallium ions and of preparation methods on the structural properties of cobalt-molybdenum-alumina catalysts. *The Journal of Physical Chemistry*. 81(16), 1583-1588.
- Loften, T. (2004). Catalytic isomerization of light alkanes. (Tesis doctoral inédita). Norwegian University of Science and Technology, Noruega.
- López-Cordero, R., Lazaro, J., García-Fierro, J., Lopez-Agudo, A. (1988). Influencia de la preparación sobre los perfiles RTP y actividad para HDS de catalizadores de $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Actas del XI Simposio Iberoamericano de Catálisis 3, 563-570.
- Mey D., Brunet, S., Canaf, C., Maugé, F., Bouchy, C., Diehl, F. (2004). HDS of a model FCC gasoline over a sulfide $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst: effect of the addition of potassium. *Journal Catalysis*. 227, 436-447.
- Morales, A., Martinez, N.P., Laine, J., Payen, E. Grfmbloit, F. (1983). Correlation between HDS or HDV activity with spectroscopic characterization of molybdenum-alumina and cobalt-molybdenum-alumina catalysts modified by extraction. *Applied Catalysis*. 6(3), 329-340.
- Owens, P.J., Amberg, C.H. (1962). Hydrodesulfurization of Thiophene II. Reactions over a Chromia Catalyst. *Canadian Journal of Chemistry*. 40, 941-946.
- Pabón, E., Borja, S., Ordóñez, J., Ramírez, A. (2013). Síntesis y caracterización de óxidos mixtos de sílice-titania preparados por método sol-gel y tratamiento hidrotérmico. *Revista EIA Escuela de Ingeniería de Antioquia*. 10(19), 123-132.
- Papadopoulou, Ch., Vakros, J., Matralis, H.K., Kordulis, Ch., Lycourghiotis, A. (2003). On the relationship between the preparation method and the physicochemical and catalytic properties of the $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hydrodesulfurization catalysts. *Journal of Colloid and Interface Science*. 261, 146-153.

- Pedraza F., Nava, H. (2005). Nickel-molybdenum-tungsten sulphide catalysts prepared by in situ activation of tri-metallic (Ni-Mo-W) alkylthiomolybdo tungstates. *Catalysis. Letters*. 99, 65-71.
- Pérez-Martínez, DJ., Gaigneaux. EM., Giraldo. S. (2012). Improving the selectivity to HDS in the HDT of synthetic FCC naphta using sodium doped amorphous alumino silicate as support of CoMo catalysts. *Applied Catalysis A*. 421-422.
- Ramírez, J., Cuevas, R. (1990). Effect of fluorine on hydrogenation of cyclohexene on sulfided Ni (or Co)-Mo/AlO Catalysts. *Applied Catalysis*. 57, 223-240.
- Ramírez, Y., Roa, W. (2006). Hidrotratamiento de tiofeno utilizando catalizadores CoMo/hidrotalcitas de relación Al/(Al+Zn) variable. (Trabajo de pregrado). Instituto Universitario de Tecnología de Valencia, Valencia-Venezuela.
- Ramselaar, W.L.T.M., Craje, M.W.J., Gerkema, E., De Beer, V.H.J., van der Kraan, A.M. (1989). Sulphidation of carbon-supported iron-molybdenum oxide catalysts. *Applied Catalysis*. 54(1), 217-239.
- Rana, M.S., Ramírez, J., Gutiérrez-Alejandro, A., Ancheyta, J., Cedeño. L., Maity, S.K. (2007). Support effects in CoMo hydrodesulfurization catalysts prepared with EDTA as a chelating agent. *Journal of Catalysis*. 246, 100-108.
- Rebhan, DM., Haensel, V. (1988). A kinetic and mechanistic study of cyclohexene disproportionation: An example of irreversible hydrogen. *Journal Catalysis*. 111 (2) 397-408.
- Rocha, Á., Faro Jr, A., Oliviero, L., Van Gestel, J., Maugé, F. (2007). Alumina, niobia, and niobia/alumina-supported NiMoS catalysts: Surface properties and activities in the hydrodesulfurization of thiophene and hydrodenitrogenation of 2,6-dimethylaniline. *Journal of Catalysis*. 252. 321-334.
- Romero, A., Ramírez, J., Cedeño L., (2003). Estudio de la activación y caracterización de catalizadores de Mo soportados en alúmina modificada con Nb. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. 2, 75-81.
- Sun, M., Bürgi, T., Cattaneo, R., van Langeveld, D., Prins, R. (2001). TPS, XPS, QEXAFS, and XANES Investigation of the Sulfidation of NiW/Al₂O₃-F Catalysts. *Journal Catalysis*. 201(2), 258-269.
- Sundaramurthy, V., Dalai, A.K., Adjaye, J. (2005). Effect of EDTA on hydrotreating activity of CoMo/ γ -Al₂O₃ catalyst. *Catalysis Letters* 102 (3-4), 299-306.
- Topsoe, H., Clausen, BS., Topsoe, NY., Pedersen, E. (1986). Recent basic research in hydrodesulfurization catalysis. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. 25(1), 25-36.
- Valenzuela, M., Lopez-Salinas, E., Zapata, B., Montoya, J.A. (1997). Oxidative dehydrogenation of 1-butene to butadiene on α -Fe₂O₃/ZnAl₂O₄ and ZnFe_xAl₂O₄ catalysts. *Materials Research Society Symposium Proceedings*. 459:79.
- Vivenes, A., Méndez, F., Bastardo-González, E., Brito, J. (2015). Catalizadores M-Mo/HMS (M = Fe, Co o Ni) en sus formas sulfuradas y nitruradas como potenciales sistemas catalíticos de hidrodesulfuración. *Avances en Química*, 10(1), 55-65.
- Yun S.K Pinnavaia, T.J. (1995). Water content and particle texture of synthetic hydrotalcite-like layered double hydroxides. *Chemistry of Materials*. 7, 348-354
- Zhao, H., Zhang, Z., Shemshaki, F., Zhang, J., Ring, Z. (2006). Aqueous Interfacial Chemistry in the Catalyst Preparation of NiMo/Al₂O₃ System by EDTA-Containing Impregnation. *Energy Fuels*. 20, 1822-1827.
- Zhu, J; Tay, B.Y., Ma, J. (2007). Hydrothermal synthesis and characterization of mesoporous SnO₂/SnO₂-SiO₂ on neutral template. *Journal of Materials Processing Technology*. 192-193, (1), 561-566.
- Zhu, L., Hou, T, Xu, X. (2000). Computer simulation studies of the adsorption behaviors of xylenes in ITQ-1 zeolite. *Acta Phisico-Chimica Sinica*. 16 (11), 981-986.

CAPÍTULO VI

PRESENTACIÓN DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Hidrotratamiento

Aplicación: Aceite ligero de ciclo (Light CyCle Oil, LCO)

6.1. EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LOS PRECURSORES CoMo Y NiMo SOPORTADOS EN LOS ÓXIDOS MIXTOS DE HDLS CoAl Y NiAl EN EL HIDROTRATAMIENTO DEL LCO

A continuación se presentan los resultados obtenidos durante la reacciones de hidrotratamiento correspondientes a los precursores catalíticos CoMo y NiMo, soportados en los óxidos mixtos CoAl y NiAl seleccionados obtenidos a partir de la síntesis en radiación en horno microondas.

La muestra de LCO fue proporcionada por la Refinería El Palito ubicada en el Municipio Morón del Estado Carabobo. La investigación se desarrolló bajo el marco del desarrollo del Proyecto Estratégico Valorización de Corrientes LCO, aprobado por el Ministerio del Poder Popular para Ciencia Tecnología e Innovación (MPPCTI-201100379) bajo nombre: Valorización de corrientes de LCO.

En las últimas dos décadas las tecnologías de refinación han cambiado significativamente y las reacciones de HDT, en particular, tienen una gran importancia a nivel ambiental y económico (Castaneda, 2006). En la Figura 6.1 se muestra un esquema sencillo del proceso de HDT en las refinerías modernas.

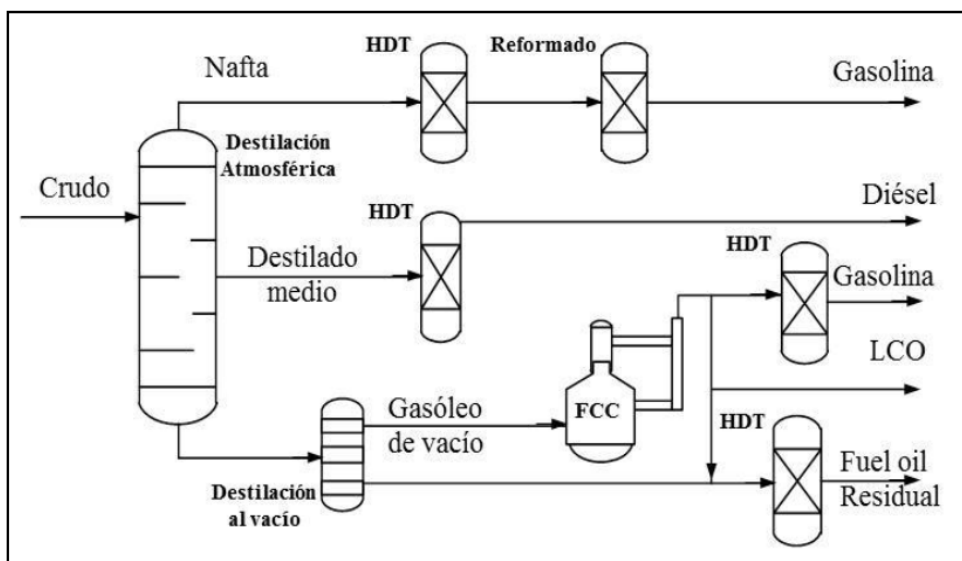


Figura 6.1. Esquema del proceso típico de HDT.

En la Tabla 6.1, se reportan las propiedades del LCO, en ella se pudo observar que la distribución de sus componentes depende íntimamente de la composición química de la alimentación a la unidad de FCC, que a su vez es dependiente del crudo alimentado a la refinería. De implementarse la utilización de los precursores diseñados en la presente investigación, se estaría reduciendo en primera instancia el contenido de azufre de esta corriente. En la Tabla 6.2 se muestra la distribución de los componentes mayoritarios en el LCO en función de los intervalos de ebullición de la mezcla.

Tabla 6.1. Propiedades de la muestra de LCO

Análisis	Resultado	Método de análisis
Gravedad API 60°F	20,0±0,1 °API	ASTM D4052
Viscosidad 122°F	1,30±0,01 mm ² /s	ASTM D445
Contenido de azufre	1,26±0,01 %p/p	ASTM D4294
Destilación programada	T±0,1.°C	ASTM D86
P.I.E ^a	214,1	
5 % vol	245,7	
50 % vol	268,2	
95 % vol	300,4	
P.F.E ^b	306,9	

Fuente. Refinería El Palito; a: Punto inicial de ebullición; b: Punto final de ebullición

Aproximadamente el 95 % de los componentes de la muestra de LCO utilizada en esta investigación, en correspondencia con la destilación programada reportada en la Tabla 6.1, se encuentran en la distribución del segundo corte (entre 200 y 300 °C). Choi *et al.* (2006), exponen que un corte de hasta 300 °C, el contenido de azufre se atribuye a moléculas refractarias como los benzotiofenos, mientras que, el nitrógeno presente puede estar bajo la forma de las quinolinas y los indoles. En el 5 % restante de la muestra, quizás, pueden estar presentes compuestos refractarios pertenecientes a la familia del dibenzotiofeno y/o compuestos tri-aromáticos.

Tabla 6.2. Distribución de los componentes mayoritarios en el LCO

Corte	P.I.E-200 °C	200-300 °C	300 °C
Familia química	Saturados	Saturados	Saturados
	Olefinas	Olefinas	Olefinas
	Monoaromáticos	Monoaromáticos	Monoaromáticos
	-	Diaromáticos	Diaromáticos
	-	-	Triaromáticos
	Compuestos azufrados y nitrogenados	Compuestos azufrados y nitrogenados	Compuestos azufrados y nitrogenados

Adaptado de Schweitzer *et al.* (2010)

Las condiciones de reacción tales como: presión y temperatura de partida fueron establecidas en función a lo reportado por: Azizi *et al.*, (2013), Trakarnpruk *et al.*, (2008) y Choi *et al.* (2003). Se siguieron las especificaciones previamente establecidas en la sección 3.6.5.1. Se utilizaron los precursores catalíticos de referencia CoMo/ γ -Al₂O₃ y NiMo/ γ -Al₂O₃ para los ensayos preliminares.

A escala industrial, el LCO antes del hidrotratamiento es diluido comúnmente en otros gasóleos, tales como los de destilación directa o atmosférica (Straight Run Gas Oil, SRGO), principalmente para disminuir la carga de heteroátomos y evitar la inestabilidad térmica debida a la naturaleza altamente exotérmica del HDT del LCO (Schweitzer *et al.*, 2010). En los ensayos de hidrotratamiento aquí planteados, se utilizó decalina como solvente (modelo de SRGO) y el factor de dilución (50 % v/v) propuesto por Choi *et al.*, (2006). Adicionalmente se observó que durante el proceso de hidrotratamiento la presión en el sistema de reacción se elevó en un rango que va desde 300 hasta 700 psig. Por otra parte, la pérdida de mezcla de reacción estuvo entre 1 y 2 mL aproximadamente.

En la Tabla 6.3, se muestran las propiedades del LCO luego del hidrotratamiento realizado en un reactor por cargas, a las condiciones establecidas. El análisis elemental mostró que ambas series de los precursores CoMo y NiMo son reactivos a la reacción de HDS.

Tabla 6.3. Hidrotratamiento de las muestras de LCO

Precursor catalítico	Densidad ^b ±0,004 g/mL	Análisis elemental, %p/p				Relación C/H	HDS ±0,003 %
		N ±0,001	C ±0,001	H ±0,001	S ±0,001		
CoMo/OM4-CoAl-3M	0,898	0,030	85,128	14,414	0,428	5,906	51,86
CoMo/OM7-NiAl-6M	0,886	0,020	85,012	14,572	0,396	5,834	55,52
NiMo/OM4-CoAl-3M	0,881	0,023	81,674	17,883	0,419	4,567	52,96
NiMo/ OM7-NiAl-6M	0,878	0,030	81,240	18,330	0,407	4,433	54,25
CoMo/ γ -Al ₂ O ₃	0,888	0,029	82,985	16,546	0,430	5,029	51,69
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	0,888	0,030	82,030	17,530	0,410	4,679	53,93
LCO blanco	0,893	0,030	85,100	14,060	0,810	3,880	8,99
LCO (50%v/v)	0,886	0,132	85,590	13,382	0,890	6,349	-

La presión total del sistema se mantuvo entre 500 y 550 psig a 300 °C; b: Determinada a 26,0±0,5 °C

Para la serie CoMo, el precursor soportado CoMo/OM7-NiAl-6M alcanzó una conversión en la HDS de 55,52 %, siendo ligeramente mayor a la obtenida por su homólogo CoMo/OM4-CoAl-3M de 51,86 %. Cuando se comparan estas conversiones con la del precursor de referencia (CoMo/ γ -Al₂O₃), se evidencia que el precursor CoMo/OM7-NiAl-6M ha mostrado un porcentaje de conversión ligeramente mayor. Los resultados de conversión para los precursores diseñados se correlacionan con la mayor área específica y fracción de especies octaédricas estimadas para el precursor CoMo/OM7-NiAl-6M (60 m²/g; 0,32) frente a lo reportado para el precursor CoMo/OM4-CoAl-3M (51 m²/g; 0,28).

En la serie NiMo, los resultados señalan que el precursor NiMo/OM7-NiAl-6M presentó la mayor conversión con un porcentaje de 54,25 % frente a un 52,96 % lograda por el precursor NiMo/OM4-CoAl-3M. Los resultados se relacionan adecuadamente con la mayor área específica de 64 m²/g exhibida por el precursor NiMo/OM7-NiAl-6M en contraste con el valor de 52 m²/g reportadas para el precursor NiMo/OM4-CoAl-3M. El precursor NiMo/OM7-NiAl-6M resultó ser más reactivo cuando se compara con el desempeño del precursor de referencia (NiMo/ γ -Al₂O₃), mientras que el precursor NiMo/OM4-CoAl-3M las diferencias en la conversión de HDS no son importantes al cotejarla con el precursor referencial. Para aquellos precursores donde la conversión fue baja, es probable que el impedimento estérico en los compuestos que forman parte de la muestra de LCO, evite la interacción entre el azufre y los sitios activos en el catalizador que se ven disminuidos en cierta forma por la menor área específica (Meille *et al.*, 1997). Es claro que para ambas series de precursores CoMo y NiMo el soporte que ofrece una mayor conversión es la mezcla de óxidos mixtos obtenidas tras la calcinación de los HDLs NiAl sintetizados por radiación en horno microondas.

Otro aspecto está relacionado con la conversión en los precursores CoMo y NiMo al utilizar el mismo soporte, donde se observaron que no existen diferencias importantes; es decir, para los precursores CoMo/OM4-CoAl-3M y NiMo/OM4-CoAl-3M los porcentajes oscilan entre 51,86 y 52,96 % respectivamente, mientras que en los precursores CoMo/OM7-NiAl-6M y NiMo/OM7-NiAl-6M sus valores fueron 55,52 y 54,25 % respectivamente. Este comportamiento permite inferir que los precursores CoMo y NiMo se comportan de manera similar durante el proceso de HDT de LCO. Estos hallazgos discrepan con lo reportado en las investigaciones de Choi *et al.*, (2003), donde se ha obtenido que los precursores NiMo el contenido de azufre ha sido favorablemente disminuido. Aunque es

conocido que los precursores CoMo poseen una baja actividad para la hidrogenación que los precursores NiMo se han logrado conversiones similares.

La reacción sin catalizador mostró que la conversión de HDS de 8,82 %, lo que indica que los precursores diseñados en la presente investigación exhiben resultados interesantes en cuanto a la actividad en la HDT de LCO. Desde el punto de vista ambiental esto resulta favorable, ya que es indicativo de una efectiva remoción de heteroátomos (compuestos orgánicos de S y N), que afectan negativamente la calidad del aire por emisiones de gases precursores de la lluvia ácida.

La Tabla 6.1, también reporta el contenido de nitrógeno (N) en las muestras tratadas de LCO, se observó para cada una de ellas que el porcentaje fue reducido casi totalmente con porcentajes inferiores a 0,03 % al utilizar los precursores diseñados incluyendo los de referencia, cuando se compara con el porcentaje inicial de nitrógeno alrededor de 0,132 % en la muestra de LCO (50%v/v) lográndose reducir entre un 78 y 79 % del contenido de compuestos nitrogenados que pudieran corresponderse con la presencia de nitrógeno bajo la forma de las quinolinas e índoles. En tal sentido, se puede inferir que durante el hidrotratamiento de las muestras de LCO, se ha llevado a cabo reacciones de hidrodeshidrogenación (HDN), tal como lo señalan Ancheyta y Speight, (2007). La ruptura del enlaces C-N con la consecuente saturación de olefinas, pudiera aumentar el índice de cetano de los cortes de crudo el cual puede ser beneficioso para aumentar su valor agregado generando menores repercusiones de tipo ambiental (Ancheyta y Speight, 2007).

Entre los precursores catalíticos CoMo y NiMo diseñados soportados sobre los óxidos mixtos provenientes de los HDLs CoAl y NiAl por el método de radiación en horno microondas, no se observaron diferencias de importancia al comparar los porcentajes de nitrógenos contenidos para cada muestra hidrotratada. Desde el punto de vista ambiental esto resulta favorable, ya que es indicativo de una efectiva remoción de heteroátomos (compuestos orgánicos N), que afectan negativamente la calidad del aire por emisiones de gases precursores de la lluvia ácida. Los resultados de este estudio aportan información de interés ambiental para afrontar los requerimientos de la normativa vigente venezolana sobre combustibles diésel medianos (COVENIN 662:1998).

La saturación de los anillos aromáticos en la muestra de LCO puede ocurrir por la ruptura previa del enlace C-S, o la hidrogenación parcial del anillo previo a la ruptura del enlace C-N (Ancheyta y Speight, 2007). En consecuencia, al examinar la relación C/H para la serie de precursores CoMo diseñados soportados en óxidos mixtos provenientes de los HDLs CoAl y NiAl (Tabla 6.3), se observó fracciones mayores, cuando se comparan con sus homólogos los NiMo. Estos resultados revelan que los precursores catalíticos NiMo diseñados, independientemente del soporte utilizado, logran hidrogenar mayores cantidades de compuestos aromáticos en la muestra. Inclusive las fracciones de los precursores NiMo diseñados son menores a las reportadas para los precursores de referencia. Un menor contenido de aromáticos, es beneficioso porque esto ayuda a mejorar el índice de cetano en el LCO. En los combustibles diésel, el índice de cetano es un indicativo de la capacidad o facilidad de ignición. Un alto índice de cetano permite que el combustible se queme más limpio, es decir, sin generar residuos que se traduzcan en emisiones de material particulado (PM) nocivo para la salud humana y el medio ambiente (Rodríguez, 2012). El contenido de aromáticos en los combustibles diésel no está regulado en las normativas venezolanas; no obstante la Carta Mundial de Combustibles (World Wide Fuel Charter, WWFC), establece para los fabricantes de vehículos con motor de gasolina y diésel en relación con la calidad de ambos combustibles, un límite máximo de aromáticos totales en 25 % p/p con porcentajes para compuestos di y tri-aromáticos en 5 % p/p como máximo. La naturaleza del azufre y de los demás componentes (aromáticos y organonitrogenados) también influyen en los resultados, sin embargo, no se posee información suficiente sobre la complejidad de los compuestos presentes, por lo que es mucho más difícil establecer comparaciones.

En cuanto a la densidad estimada para cada una de las muestras hidrotratadas, se observó que oscila entre 0,878 y 0,898 g/mL, observándose que los valores más bajos corresponden a las

conversiones más altas en la HDS para cada serie de precursores CoMo y NiMo respectivamente. Durante las reacciones de hidrotratamiento, los compuestos de mayor peso molecular como el dibenzotiofeno, quinolinas e indoles son convertidos en compuestos más livianos (sin heteroátomos), lo que resulta en un LCO menos denso. La densidad de las muestras fueron ligeramente superiores a los estándares del diésel reportados internacionalmente (0,82-0,85 g/mL a 60 °F) (Chevron Products Company, 2007).

Los resultados de este estudio aportan información de interés ambiental para afrontar los requerimientos exigidos por la normativa vigente venezolana sobre combustibles diésel medianos (COVENIN 662:1998). En la carga real de LCO, la comparación se realizó en el contenido de azufre en el LCO luego del proceso de hidrotratamiento (HDT). Se estableció como límite superior el contenido de azufre reportado por la norma venezolana vigente COVENIN 662:1998 (máximo de 0,5 % p/p de S para diésel mediano).

Se observó que las muestras de LCO hidrotratadas con todos los precursores diseñados junto a los de referencia cumplen con el contenido de azufre estipulado por la normativa venezolana bajo las condiciones de reacción establecidas en los ensayos (Figura 6.2). Para la serie de precursores CoMo el precursor CoMo/OM7-NiAl-6M logró una remoción de aproximadamente 21 % cuando se compara con su homólogo CoMo/OM4-CoAl-3M (14 %). Sin embargo, el precursor que presenta un porcentaje de remoción mayor al reflejado por la referencia (CoMo/ γ -Al₂O₃), fue el precursor catalítico CoMo/OM7-NiAl-6M siendo más atractivo en el HDT de LCO. Cuando se analizó el comportamiento de la serie de precursores NiMo, se obtuvo que el porcentaje de remoción de azufre fue de 16 y 19 % para los precursores NiMo/OM4-CoAl-3M y NiMo/OM7-NiAl-6M respectivamente. El precursor NiMo/OM7-NiAl-6M exhibe un porcentaje ligeramente mayor a la referencia (NiMo/ γ -Al₂O₃) quien reporta un 18 % de remoción.

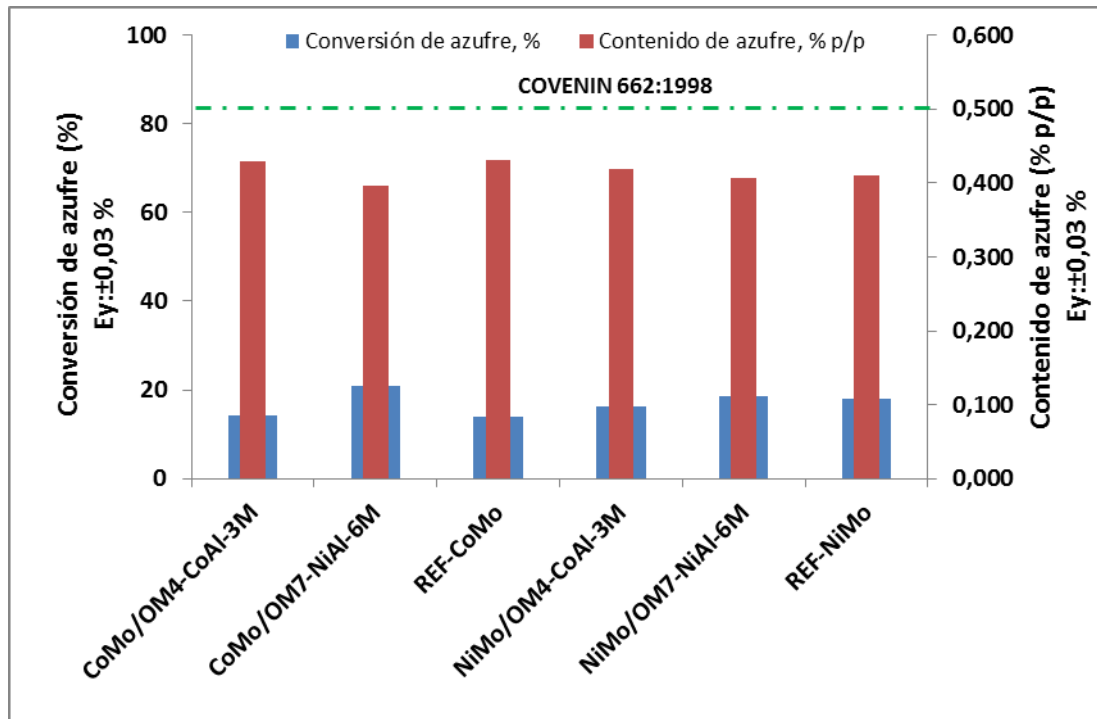


Figura 6.2. Comparación del contenido de azufre en el LCO después del hidrotratamiento utilizando los precursores diseñados CoMo y NiMo con respecto los precursores de referencia.

Es obvio que los porcentajes de conversión para el par de precursores CoMo/OM7-NiAl-6M y NiMo/OM7-NiAl-6M son similares y en todo caso han manifestado conversiones superiores a los precursores de referencia. En consecuencia, ambos precursores pueden llegar a representar una alternativa ambiental viable, para remover el contenido de azufre que ayudaría a disminuir las repercusiones ambientales en cuanto a emisiones de gases precursores de lluvia ácida. Es importante resaltar que aunque los precursores diseñados en la presente investigación y aquí ensayados cumplan con la normativa venezolana bajo estas condiciones de reacción, es necesario profundizar en el estudio y optimizar los resultados, para que del mismo modo se cumplan con las normativas internacionales que son aún más estrictas.

Valorizar las corrientes de LCO como componente de mezcla para los combustibles diésel, representaría una buena estrategia económica al implantarle un valor agregado a este residuo; y una estrategia ambiental, aprovechando dichas corrientes de LCO que constituyen un pasivo ambiental al cumplir con las regulaciones vigentes, con el compromiso de mejorar los procesos y apuntar hacia un esquema de refinación que satisfaga las normativas internacionales que son aún más estrictas con el contenido de contaminantes en los combustibles.

Conclusiones parciales

En el hidrotratamiento (HDT) de una carga de LCO, los precursores de cada serie CoMo y NiMo que mostraron mejor remoción de azufre fueron los soportados en OM7-NiAl-6M con porcentajes de 55,52 y 54,25 % respectivamente. Para este par de precursores sus porcentajes de remoción de azufre superan las alcanzadas por los precursores de referencia.

Se ha logrado diseñar una serie de precursores catalíticos que pueden ser vistos como una alternativa ambiental atractiva, para el mejoramiento de la calidad del aire como consecuencia del mejoramiento de la calidad del LCO.

Al considerar el método de síntesis no convencional (radiación en horno microondas), empleado para obtener el soporte del precursor diseñado CoMo/OM-NiAl-M frente al de referencia NiMo/ γ -Al₂O₃, se tiene que el precursor diseñado representa una alternativa ambiental más atractiva por la reducción en los tiempo de preparación, ahorro energético y rendimientos competitivos para lograr a un menor costo el mejoramiento de la calidad del aire como consecuencia del mejoramiento de la calidad del LCO.

Referencias bibliográficas

- Ancheyta, J., Speight, J. (2007). Hydroprocessing of heavy oils and residua. 46-49; 53-65, CRC Press, USA
- Azizi, N., Ahmed Ali, S., Alhooshani, K., Kim, T., Lee, Y., Park, J., et al., (2013). **Hydrotreating** of light cycle oil over NiMo and CoMo catalysts with different supports, *Fuel Process. Technol.*, 109(2013) 172-178.
- Castaneda, L., (2006). Kinetic modeling of the hydrotreatment of light cycle oil/diesel. (Tesis doctoral inédita), Universidad A&M, Ciudad Madero-México.
- Chevron Products Company. Diésel fuels technical review (2007). Disponible en <http://www.chevron.com/documents/pdf/DiéselFuelTechReview.pdf>. [Consulta: 15 de Diciembre de 2015].
- Choi, K., Kinoshita, Y., Korai, Y., Mochida, I., (2003). Hydrodesulfurization of light cycle oil, *Fuel Chem.*, 48(1) 38-39.
- Choi, K., Mochida, I., Sano, Y., Nakano, K. (2006). Comprehensive approach to ultra-deep HDS of light cycle oil, *Catalyst in Petroleum Refining & Petrochemicals*, 16th annual Saudi-Japanese symposium, King Fahd University of Petroleum Minerals, Saudi Arabia.
- COVENIN 662:1998. *Norma sobre productos derivados del petróleo, combustible para motores diésel y gasóleo industrial*, 15 de abril de 1998.
- Meille Valérie, Emmanuelle Schulz, MarcLemaire, Michel Vrinata. (1997). Hydrodesulfurization of alkyldibenzothiophenes over a NiMo/Al₂O₃ Catalyst: kinetics and mechanism. *Journal of Catalysis*. 170 (1), 29-36.
- Rodríguez, N. (2012). Análisis de la reducción del azufre en el combustible diésel en El Salvador, Guatemala, Honduras y Nicaragua. Superando obstáculos en la integración energética en Centroamérica y Sudamérica (CEPAL-GIZ). México D.F.
- Schweitzer, J., López, C., Ferré, D., (2010). *Thermal runaway analysis of a three-phase reactor for LCO hydrotreatment*, *Chem. Eng. Sci.*, 65(2010) 313-321.
- Trakarnpruk, W., Seentrakoon, B., Porntangjitlikit, S., (2008). Hydrodesulfurization of diésel oils by MoS₂ catalyst prepared by in situ decomposition of ammonium thiomolybdate, *Silpakorn U Sci. Tech J*, 2(1) 7-13.

CONCLUSIONES GENERALES

Los HDLs CoAl, NiAl sintetizados por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas presentaron una adecuada cristalinidad y parámetros de red característicos con este tipo de materiales. Sin embargo para la serie de HDLs NiFe las cristalinidades se vieron afectadas por la presencia de fases colaterales independientemente del método de síntesis utilizado. La aplicación de un diseño de experimento de tipo factorial fraccionado logró establecer una adecuada correlación entre los factores en estudio y las propiedades cristalinas de los HDLs obtenidos. Además de permitir una interpretación de los efectos principales asociados con cada factor, no encontrándose diferencias significativas entre los métodos utilizados para la obtención de los HDLs analizados, al considerar cada una de las características estructurales estudiadas. Por tanto, es una herramienta efectiva en estudios de tipo exploratorios cuando se desea mejorar las características estructurales de este tipo de materiales en función de una aplicación en particular.

La técnica DR-UV permitió evidenciar las transiciones electrónicas asociadas a los iones metálicos involucrados en la preparación de los diferentes precursores catalíticos evaluados en la presente investigación, lográndose correlacionar la influencia de las configuraciones $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ y $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ de los cúmulos CoMoO_4 y NiMoO_4 respectivamente, con los porcentajes de conversión en las reacciones de HDS de tiofeno y HID de ciclohexeno. También revelaron datos cualitativos sobre la acidez del soporte y precursores catalíticos.

Se ha logrado diseñar una serie de precursores catalíticos soportados en óxidos mixtos provenientes de HDLs CoAl y NiAl sintetizados por radiación en horno microondas, que pueden ser vistos como una alternativa ambiental atractiva para el mejoramiento de la calidad del aire como consecuencia del mejoramiento de la calidad del LCO; así como también su posible utilización como componente de mezcla en el "pool" de diésel.

RECOMENDACIONES

Escalar el proceso de HDT de LCO, con la finalidad de comprobar si los resultados son extrapolables.

Estimar la viscosidad y el índice de cetanos alcanzado con las muestras de LCO hidrotratadas.

Determinar la acidez en los soportes y precursores catalíticos mediante métodos fisicoquímicos diseñados, a fin de relacionarlos con la conversión alcanzada.

Aplicar a los precursores catalíticos CoMo, NiMo, NbMo y EDTA-CoMo la técnica de sulfuración a temperatura programada (TPS), con el fin de identificar las especies sulfuradas y los estados de oxidaciones de las mismas dentro de la interacción del promotor (Co, Ni, Nb) con la fase activa Mo y los componentes del soporte catalítico.

Para cada uno de los precursores diseñados realizar análisis de: DRX, DR-UV y TPS después de realizar su activación, a fin de establecer las fases formadas que son susceptibles a la reacciones de HDS y HID.

Estimar la actividad específica (moles convertidos de reactivo/superficie específica del precursor) para cada uno de los precursores ensayados.

Determinar el rendimiento de productos formados luego del HDT del LCO, a fin de establecer las selectividades hacia la generación de un determinado producto.

Evaluar el proceso HDT del LCO a diferentes factores de dilución con una carga real de gasóleo de destilación directa (SRGO).

Estructurar un plan de manejo para los precursores catalíticos: CoMo/OM7-NiAl-6M y NiMo/OM7-NiAl-6M luego de su desgaste en el proceso de HDT de LCO, para garantizar su disposición adecuada sin repercusiones ambientales.

APÉNDICE A

CÁLCULOS TÍPICOS

Síntesis de hidrotalcita (HDLs) CoAl

Volumen preparado de la solución metálica CoAl 50,00 mL $\pm$ 0,05, se fijó la relación metálica en 0,25 utilizando la siguiente ecuación:

$$x = \frac{[Co]^{2+}}{[Co]^{2+} + [Al]^{3+}} = 0,25 \text{ (Ec-A.1)}$$

Gramos de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ para la preparación de la solución

Se fijó $[Al]^{3+} = 0,0375$ para obtener aplicando la ecuación anterior $\frac{[Co]^{2+}}{[Al]^{3+}} = 3$

PM del $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O = 374,97 \text{ g/mol}$

$$0,0375 \frac{(mol Al^{3+} + mol Co^{2+})}{0,050 L} \times 0,25 \frac{mol Al^{3+}}{mol Al^{3+} + mol Co^{2+}} \times 0,050 L \times \frac{1 mol Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O}{1 mol Al^{3+}} \times \frac{374,97 g}{1 mol Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O} \times \frac{100 g \text{ impuros}}{98,4 g \text{ puros}}$$

$$g Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O = 3,5742 g$$

Gramos de $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ para la preparación de la solución

PM del $CoCl_2 \cdot 6H_2O = 237,93 \text{ g/mol}$

$$0,0375 \frac{(mol Al^{3+} + mol Co^{2+})}{0,050 L} \times 0,25 \frac{mol Al^{3+}}{mol Al^{3+} + mol Co^{2+}} \times 0,050 L \times \frac{1 mol CoCl_2}{1 mol Co^{2+}} \times 3 \frac{mol Co^{2+}}{mol Al^{3+}} \times \frac{237,93 g}{1 mol CoCl_2} \times \frac{100 g \text{ impuros}}{97 g \text{ puros}}$$

$$g CoCl_2 \cdot 6H_2O = 6,8987 g$$

Gramos de Na_2CO_3

Utilizando la siguiente relación $\frac{[CO_3]^{2-}}{[Al]^{3+}} = 2$ se tiene:

PM del $Na_2CO_3 = 106,004 \text{ g/mol}$

$$0,0375 \frac{(mol Al^{3+} + mol Co^{2+})}{0,050 L} \times 0,25 \frac{mol Al^{3+}}{mol Al^{3+} + mol Co^{2+}} \times 0,050 L \times 2 \frac{mol CO_3^{2-}}{mol Al^{3+}} \times \frac{106,004 g}{1 mol Na_2CO_3} \times \frac{100 g \text{ impuros}}{99,9 g \text{ puros}}$$

$$g \text{ NaCO}_3 = 1,9896 \text{ g}$$

Gramos de NaOH

Utilizando la siguiente relación $\frac{[CO_3]^{2-}}{[OH]^-} = 0,3$ se tiene:

PM NaOH=40,005 g/mol

$$1,9896 \text{ g NaCO}_3 \times \frac{1 \text{ mol NaCO}_3}{106,004 \text{ g}} \times \frac{\text{mol OH}^{-1}}{0,3 \text{ mol CO}_3^{-2}} \times \frac{40,005 \text{ g}}{1 \text{ mol NaOH}} \times \frac{100 \text{ g impuros}}{100 \text{ g puros}}$$

$$g \text{ NaOH} = 2,5003 \text{ g}$$

Las masas de los reactivos utilizados para la síntesis de las hidrotalcitas NiAl y NiFe a las diferentes relaciones metálicas se encuentran reportados en el Apéndice B en las Tablas B.1 a B.3.

Curva de calibración del horno microondas

Potencia del horno microondas

Se aplicó la ecuación Ec-1 $P = \frac{Cp \times m \times \Delta T}{t}$

Utilizando $m = 0,5 \pm 0,1 \text{ kg}$, $t = 60 \pm 0,1 \text{ s}$ y $Cp = 4,2 \text{ Kg/Kg.}^\circ\text{C}$, PM $H_2O = 18,02 \text{ kg/kgmol}$

Se obtuvo aplicando los datos reportados en la Tabla B.4.

$$P = \frac{4,2 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}^\circ\text{C}} \times 0,5 \text{ kg} \times 2^\circ\text{C}}{60 \text{ s}} \times \frac{1 \text{ W}}{1 \text{ KJ}} = 70 \text{ W}$$

El error asociado a la medición se estimó mediante la aplicación de las derivadas parciales, obteniéndose la siguiente expresión.

$$\Delta P = Cp \times \frac{(\Delta m \times \Delta T + \Delta T \times m) \times t - \Delta t \times m \times \Delta T}{t^2} \text{ (Ec-A.2)}$$

Sustituyendo los valores correspondientes se tiene:

$$\Delta P = 4,2 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}^\circ\text{C}} \times \frac{(0,1 \text{ kg} \times 24^\circ\text{C} + 0,1^\circ\text{C} \times 0,5 \text{ kg}) \times 60 \text{ s} - 0,1 \text{ s} \times 0,5 \text{ kg} \times 24^\circ\text{C}}{(60 \text{ s})^2} = 0,2 \text{ W}$$

Los valores obtenidos para cada nivel de potencia analizado se reportan en el Apéndice A en la Figura A.1.

Estimación de los parámetros de celda a , c y porcentaje de cristalinidad relativa % CR

Parámetro a

Utilizando la Ec-2 con los reportes cristalográficos para la distancia inter-planar del plano d(110) de las hidrotalcitas sintetizadas reportados en el Apéndice B Tabla B.5 se tiene para HDLs CoAl muestra CoAl-1CP:

$$a = 2 \times 1,53447 \text{ Å} = 3,070 \text{ Å} \pm 0,001 \text{ Å}$$

Un procedimiento similar fue efectuado para los demás experimentos de la serie CoAl, NiAl y NiFe. En el caso de las fases que emergen en algunos experimentos por ejemplo en el caso de la serie HDLs NiFe si el sistema de fases es hexagonal se aplicó la Ec-2 para el plano respectivo reportado a través del paquete X Powder12. Si el sistema de fases es de tipo cúbico se aplicó el siguiente modelo matemático para el plano reportado igualmente a través del paquete X Powder12.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h+k+l)^2}{a^2} \text{ (Ec-A.3)}$$

Dónde:

d= Distancia inter-planar, Å

h, k, l planos de difracción, Adim.

En el apéndice C, se muestra un ejemplo reporte realizado por el paquete X Powder12 para la serie NiFe específicamente para la muestra NiFe-6CP, de allí se utilizó el desplazamiento inter-planar y el plano de difracción para la estimación del parámetro a . Un reporte similar se obtuvo para los experimentos donde se evidenció la presencia de fases distintas a las HDLs analizadas. En el caso específico donde las fases cuya red de celda es del tipo mono-cíclica se utilizó el paquete de difracción X'Pert HighScore Plus para la estimación del parámetro de celda a .

Parámetro c

Utilizando la Ec-3 y con los reportes cristalográficos para la distancia inter-planar del plano d(003) de las hidrotalcitas sintetizadas reportados en el Apéndice B Tabla B.5 se tiene para HDLs Co-Al muestra CoAl-1CP lo siguiente:

$$c = 3 \times 7,54422 \text{ Å} = 22,63 \text{ Å} \pm 0,01 \text{ Å}$$

Un procedimiento similar se realizó para los demás experimentos de la serie CoAl, NiAl y NiFe. En el caso de las fases que emergen en algunos experimentos. Por ejemplo en el caso de la serie HDLs NiFe si el sistema de fases es hexagonal se aplicó la Ec-2 para el plano respectivo reportado a través del paquete X Powder12. Si el sistema de fases es de tipo cúbico se aplicó el modelo señalado anteriormente, para este tipo de red cristalina el parámetro de celda $c=a$. Las estimaciones se realizaron para el plano reportado a través del paquete X Powder12.

En el Apéndice C, se muestra un ejemplo reporte realizado por el paquete X Powder12 para la serie NiFe específicamente para la muestra NiFe-6CP, de allí se utilizó el desplazamiento inter-planar y el plano de difracción para la estimación del parámetro a . Un reporte similar se obtuvo para los experimentos donde se evidenciara la presencia de fases distintas a las HDLs analizadas. En el caso específico donde las fases cuya red de celda es del tipo mono-cíclica se utilizó el paquete de difracción X'Pert HighScore Plus para la estimación del parámetro de celda c .

Porcentaje de cristalinidad relativa, %CR

Se realizó la suma de la intensidad de los planos simétricos (I_{PS}) utilizando la siguiente ecuación y con los datos reportados en la Tabla B.6 para la HDLs CoAl para el método de co-precipitación específicamente CoAl-2CP se tiene:

$$I_{PS} = \sum_{d(003)}^{d(113)} I_i \text{ (Ec-A.4)}$$

$$I_{PS_{max}} = 378 + 137 + 37 + 38 = 590$$

$$I_{PS_{max}} = 590 \pm 4$$

Al valor de intensidad de planos simétricos máximos ($I_{PS\ max}$) se le asignó el valor de 100 % CR y se estimó el porcentaje que representan las $I_{PS\ exp\ i}$ para los demás experimentos realizados aplicando la siguiente relación:

$$\%CR I_{ps} = \frac{I_{PS\ exp\ i}}{I_{PS\ max}} \times 100 \quad (Ec-A.5)$$

Sustituyendo en la ecuación anterior los datos correspondientes para el experimento CoAl-1CP, se tiene:

$$\%CR I_{ps} = \frac{205\ ua\ CoAl - 1CP}{590\ ua\ CoAl - 2CP} \times 100 = 35,7458\%$$

El error asociado a la medición se estimó mediante la aplicación de las derivadas parciales, obteniéndose la siguiente expresión.

$$\Delta\%CR I_{ps} = \frac{\Delta I_{PS\ exp\ i} \times I_{PS\ max} - I_{PS\ exp\ i} \times \Delta I_{PS\ max}}{(I_{PS\ max})^2} \quad (Ec-A.6)$$

$$\Delta\%CR I_{ps} = \frac{4 \times 590 - 205 \times 4}{(590)^2} = 0,004$$

$$\%CR I_{ps} = 35,746 \pm 0,004$$

Variables significativas

Parámetro a de la serie de HDLs CoAl método de co-precipitación

Suma de los cuadrados para la variable A (relación metálica, x), SCA

$$SCA = \frac{\sum_{i=1}^{exp\ 8} (a_i)^2}{8} \quad (Ec-A.7)$$

Con los datos reportados para el parámetro a en los diferentes experimentos considerando el signo del nivel en que se encuentra la variable en estudio y sustituyendo dichos valores en la ecuación anterior se tiene lo siguiente:

$$SCA = \frac{(-3,070 + 3,064 - 3,073 + 3,068 - 3,067 + \dots - 3,059)^2}{8} = 7,16524 \ E-05$$

Un procedimiento similar se realizó para las demás variables: B, C y D para cada serie en estudio NiAl y NiFe y método de síntesis. Estos resultados se encuentran reportados en el Apéndice B Tablas B.7 al B.9.

Cuadrados medios, CM

Se realizó la estimación de cuadrados medios (CM) para cada una de las variables aplicando la siguiente ecuación:

$$CM = \frac{SCM}{GL} \quad (Ec-A.8)$$

$$CM_A = \frac{7,1652E-05}{1} = 7,1652E-05$$

Un procedimiento similar fue realizado para las demás variables: B, C y D para cada serie en estudio CoAl, NiAl y NiFe y método de síntesis, sus resultados se encuentran reportados en el Apéndice B Tablas B.7 al B.9 .

Suma de los cuadrados medios totales SCM_{total}

Se realizó la estimación de la suma de cuadrados medios (SCM) para cada uno de los parámetros en estudio aplicando la siguiente ecuación:

$$SCM_{total} = \sum_A^D SC_i \text{ (Ec-A.9)}$$

Al sustituir en la ecuación anterior lo SC_i para cada una de las variables, al analizar el parámetro α de la serie CoAl método de co-precipitación se tiene:

$$SCM_{total} = 7,1652E-05 + 3,8642E-06 + 2,7114E-05 + 6,7381E-06 = 1,09369E-04$$

Un procedimiento similar se realizó para los demás parámetros en estudio para cada serie en estudio CoAl, NiAl y NiFe y método de síntesis, sus resultados se encuentran reportados en el apéndice B Tablas B.7 al B.9.

Error de la suma de los cuadrados medios

Suma de la mediciones, j_i

Se utilizó la siguiente ecuación para el parámetro α :

$$j_a = \sum_{\text{exp } 1}^{\text{exp } 8} j_i \text{ (Ec-A.10)}$$

Para el parámetro α de la serie CoAl método de co-precipitación se tiene:

$$j_a = \sum_{\text{exp } 1}^{\text{exp } 8} (3,070 + 3,064 - 3,073 + 3,068 - 3,067 + \dots 3,059) = 24,533$$

Suma de las mediciones al cuadrado, $(Y_i)^2$

Se utilizó la siguiente ecuación para el parámetro α :

$$(Y_a)^2 = \frac{\left(\sum_{\text{exp } 1}^{\text{exp } 8} j_i \right)^2}{N} \text{ (Ec-A.11)}$$

$$(Y_a)^2 = \left(\frac{(24,533)^2}{8} = 75,2346519 \right)$$

Suma de las mediciones individuales al cuadrado, Y_i

Se utilizó la siguiente ecuación para el parámetro α :

$$Y_a = \sum_{exp1}^{exp8} (Y_i^2) \quad (Ec-A.12)$$

Para el parámetro a de la serie CoAl método de co-precipitación se tiene:

$$Y_a = \sum_{exp1}^{exp8} (3,070^2 + 3,064^2 + 3,073^2 + 3,068^2 + 3,067^2 + \dots + 3,059^2) = 75,2347824$$

Suma de los cuadrados de mediciones individuales, SCY_i

Se utilizó la siguiente ecuación para el parámetro a :

$$SCY_a = Y_a - (Y_a)^2 \quad (Ec-A.13)$$

Al sustituir los resultados provenientes de Ec-11 y Ec-12, se tiene:

$$SCY_a = 0,00013051$$

Error de la suma de los cuadrados medios, $Error SCM_a$

Para el parámetro a se tiene la siguiente ecuación:

$$Error SCM_a = SCY_a - SCM_{total} \quad (Ec-A.14)$$

Al sustituir los resultados provenientes de Ec-10 y Ec-14, se tiene:

$$Error SCM_a = 0,00013051 - 0,000109369 = 2,1E -05$$

Un procedimiento similar se realizó para los demás parámetros analizados para cada serie en estudio CoAl, NiAl y NiFe y método de síntesis, sus resultados se encuentran reportados en el Apéndice B Tablas B.7 al B.9.

Error de los cuadrados medios, $Error CM_a$

Para el parámetro a se tiene la siguiente ecuación:

$$Error CM_a = \frac{Error SCM_i}{GL_{error}} \quad (Ec-A.15)$$

Al sustituir el resultado proveniente de la Ec-15 se tiene:

$$Error CM_a = \frac{2,1E -05}{4} = 5,3E -06$$

Un procedimiento similar se realizó para los demás parámetros analizados para cada serie en estudio CoAl, NiAl y NiFe y método de síntesis, sus resultados se encuentran reportados en el Apéndice B Tablas B.7 al B.9.

Factor de Fisher, $F (Cal)$

Para la variable A en el parámetro a se tiene la siguiente ecuación:

$$F(Cal) = \frac{CM_A}{Error CM_a} \quad (Ec-A.16)$$

Al sustituir los resultados provenientes de Ec-9 y Ec-16, se tiene

$$F(Cal) = \frac{7,1652E-05}{5,3E-05} = 13,5572$$

Al comparar este valor con el valor de Fisher teórico de 6,39 con un nivel de significancia de 0,05 (Tabla B.10) se concluyó que la variable A para el parámetro α de la serie CoAl método de co-precipitación fue significativa.

Análisis de Varianza

Se comparan los métodos de síntesis para cada variable en estudio por series CoAl, NiAl, NiFe, empleando la herramienta del paquete Excel p-valor,

Diseño de precursores catalíticos

Gramos de heptamolidado de amonio $Mo_7O_{27}(NH_4)_6 \cdot 4H_2O$

Para $2 \pm 0,0001$ g de soporte OM-1, se tiene lo siguiente:

% MoO_3 = 15 %

PM MoO_3 = 143,96 g/gmol

PM $Mo_7O_{27}(NH_4)_6 \cdot 4H_2O$ = 1235,86 g/gmol

$gMoO_3 = 0,15 \times (2g) = 0,30$ g MoO_3

Utilizando la siguiente relación, se tiene:

$$0,3 \text{ g } MoO_3 \times \frac{1 \text{ gmol } MoO_3}{143,96 \text{ g } MoO_3} \times \frac{1 \text{ gmol } Mo_7O_{27}(NH_4)_6 \cdot 4H_2O}{7 \text{ gmol } MoO_3} \times \frac{1235,86 \text{ g}}{1 \text{ gmol } Mo_7O_{27}(NH_4)_6 \cdot 4H_2O} \times \frac{100 \text{ g impuros}}{99 \text{ g puros}}$$

$$gMo_7O_{27}(NH_4)_6 \cdot 4H_2O = 0,3716 \pm 0,0001$$

Para 10 mL de solución se tiene:

$$\frac{0,3716 \text{ g } Mo_7O_{27}(NH_4)_6 \cdot 4H_2O}{3 \text{ mL}} \times 10 \text{ mL} = 1,2387 \text{ g } Mo_7O_{27}(NH_4)_6 \cdot 4H_2O$$

Gramos de nitrato de cobalto (II) hexahidratado $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ co-impregnación

PM $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ = 291,04 g/gmol

% Pureza: 99

$$\text{Relación atómica} = \frac{1 \text{ átomo de promotor } Co}{1 \text{ átomo de } Mo} = \frac{1}{3}$$

$$1 \text{ átomo de promotor } Co = \frac{1 \text{ átomo de } Mo}{3}$$

$$g \text{ mol de átomos } Mo = 0,3 \text{ g } MO_3 \times \frac{1 \text{ gmol } MO_3}{143,94 \text{ g } MO_3} \times \frac{1 \text{ átomo de } Mo}{1 \text{ gmol } MO_3}$$

$$g \text{ mol de átomos } Mo = 2,8 E-03 \text{ gmol}$$

$$\text{átomos } Mo = 2,8 E-03 \text{ gmol de átomos de } Mo \times \frac{6,02E23 \text{ átomos } Mo}{1 \text{ gmol de átomos de } Mo}$$

$$\text{átomos } Mo = 1,825469E21 \text{ átomos de } Mo$$

$$\text{átomos Co} = \frac{1,825469E21 \text{ átomos de Mo}}{3}$$

$$\text{átomos Co} = 4,18 E20 \text{ átomos de Co}$$

$$g \text{ mol Co} = 4,18 E20 \text{ átomos de Co} \times \frac{1g \text{ mol de átomos de Co}}{6,02E23 \text{ átomos Co}} = 6,947E-04$$

$$6,947E-04 g \text{ mol Co} \times \frac{1g \text{ mol de Co(NO}_3)_2 \cdot 6H_2O}{1g \text{ mol Co}} \times \frac{291,04 g \text{ mol}}{1g \text{ mol Co(NO}_3)_2 \cdot 6H_2O} \times \frac{100 g \text{ impuros}}{99 g \text{ puros}}$$

$$g \text{ de Co(NO}_3)_2 \cdot 6H_2O = 0,2063 \pm 0,0001 g$$

Para 10 mL de solución se tiene:

$$\frac{0,2063 g \text{ Co(NO}_3)_2 \cdot 6H_2O}{3 mL} \times 10 mL = 0,6877 g \text{ Co(NO}_3)_2 \cdot 6H_2O$$

Estos cálculos fueron similares para las sales: nitrato de níquel hexahidratado ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) y sal de niobio ($NH_4(NbO(C_2O_4)_2H_2O)$), considerando el peso molecular (g/mol) de cada uno de y sus respectivos porcentajes de pureza (% p/p). En la Tabla B.12 se presentan las cantidades empleadas para cada uno de ellos.

Para disolver la sal de niobio $NH_4(NbO(C_2O_4)_2H_2O)$ se preparó una solución 0,2 M en ácido oxálico $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$, utilizando la siguiente relación:

Gramos de ácido oxálico $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$

Se determinaron los gramos de ácido oxálico $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ para preparar 0,01 L de solución 0,2 M, aplicando la siguiente relación:

$$g \text{ C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 0,010 L \times 0,2 \frac{g \text{ mol}}{L} \times \frac{126,07 g}{g \text{ mol}} \times \frac{100 g \text{ impuros}}{99,5 g \text{ puros}}$$

$$g \text{ C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 0,2534 \pm 0,0001 g$$

Gramos de Na-EDTA

PM Na-EDTA= 338,72 g/gmol

% Pureza= 99

$$\text{Relación molar} = \frac{1 g \text{ mol NaEDTA}}{1 g \text{ mol Co}} = 1,2$$

Utilizando la siguiente relación se determinó los gramos de Na-EDTA para ser disueltos en 10 mL de una solución amoniacal diluida utilizando para ello los moles de Co para preparar 10 mL de solución. Estos moles de Co se disuelven en la solución de Na-EDTA preparada.

$$1 g \text{ NaEDTA} = 1,2 \frac{g \text{ mol NaEDTA}}{g \text{ mol Co}} \times 2,3392 E-02 g \text{ mol Co} \times \frac{338,22 g \text{ NaEDTA}}{1g \text{ mol NaEDTA}} \times \frac{100 g \text{ impuros}}{99 g \text{ puros}}$$

$$g \text{ Na-EDTA} = 0,9589 g \pm 0,0001$$

Densidad de las muestras de LCO Hidrotratadas

Para el cálculo de la densidad se utilizó la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{m_{pl} - m_{pv}}{V_p} \quad (\text{Ec-A.18})$$

Donde:

ρ = densidad, g/mL

m_{pl} = masa del picnómetro lleno, g

m_{pv} = masa del picnómetro vacío, g

V_p = Volumen del picnómetro, mL

Al sustituir los datos reportados en la Tabla B.13 para la muestra de LCO, se tiene lo siguiente:

$$\rho = \frac{20,4008 \text{ g} - 15,9378 \text{ g}}{5 \text{ mL}} = 0,89260 \text{ g/mL}$$

El error asociado a la medición se estimó mediante la aplicación de las derivadas parciales, obteniéndose la siguiente expresión.

$$\Delta\rho = \frac{\Delta m_{pl} + \Delta m_{pv}}{V_p} \quad (\text{Ec-A.19})$$

Al sustituir se tiene lo siguiente:

$$\Delta\rho = \frac{0,0001 \text{ g} + 0,0001 \text{ g}}{5 \text{ mL}} = 0,00004 \text{ g/mL}$$

Fracciones de especies $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$, $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$, $\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$ y porcentaje de especies tetraédricas (% Td), identificadas mediante la técnica DR-UV en los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de los HDLs CoAl

Para la estimación de la fracción de la especie $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ para el precursor catalítico CoMo/OM1-CoAl-1CP, se identificaron las bandas correspondientes al ión $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ en 530 nm, $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$ en 600 nm $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ y $\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$ en 430 nm. Los datos de estas intensidades se encuentran reportados en la Tabla B.14 del Apéndice B.

$$\text{Co}^{2+}(\text{Oh}) = \frac{\text{Co}^{2+}(\text{Oh})}{\text{Co}^{2+}(\text{Td}) + \text{Co}^{2+}(\text{Oh}) + \text{Co}^{3+}(\text{Oh})} \quad (\text{Ec-A.20})$$

Al sustituir en la ecuación anterior se tiene:

$$\text{Co}^{2+}(\text{Oh}) = \frac{1,16}{1,16 + 0,78 + 0,83} = 0,42$$

Los resultados para los demás precursores CoMo, se encuentran reportados en la Tabla 5.1. Así como para las demás fracciones de especies octaédricas y tetraédricas requeridas, siguiendo un procedimiento similar.

Los resultados de las diferentes fracciones asociadas a las especies octaédricas y tetraédricas para los precursores diseñados se reportan en las Tablas: 5.3; 5.5; 5.6; 5.9; 5.12 y 5.13.

APÉNDICE B

DATOS EXPERIMENTALES

Preparación de Hidrotalcitas

Tabla B.1. Masas requeridas para la síntesis de las hidrotalcitas CoAl por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas

Número de Experimento	g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $\pm 0,0001 \text{ g}$	g $\text{Co}(\text{Cl})_2$ $\pm 0,0001 \text{ g}$	g Na_2CO_3 $\pm 0,0001 \text{ g}$	g NaOH $\pm 0,0001 \text{ g}$
Exp-1	3,5742	6,8987	1,9896	2,5003
Exp-2	4,7179	6,1629	2,6262	3,3004
Exp-3	3,5742	6,8987	1,9896	2,5003
Exp-4	4,7179	6,1629	2,6262	3,3004
Exp-5	3,5742	6,8987	1,9896	2,5003
Exp-6	4,7179	6,1629	2,6262	3,3004
Exp-7	3,5742	6,8987	1,9896	2,5003
Exp-8	4,7179	6,1629	2,6262	3,3004

Tabla B.2. Masas requeridas para la síntesis de las hidrotalcitas NiAl por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas

Número de Experimento	g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $\pm 0,0001 \text{ g}$	g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\pm 0,0001 \text{ g}$	g Na_2CO_3 $\pm 0,0001 \text{ g}$	g NaOH $\pm 0,0001 \text{ g}$
Exp-1	4,7179	7,5142	1,9896	2,5003
Exp-2	3,5742	8,4114	2,6262	3,3004
Exp-3	4,7179	7,5142	1,9896	2,5003
Exp-4	3,5742	8,4114	2,6262	3,3004
Exp-5	4,7179	7,5142	1,9896	2,5003
Exp-6	3,5742	8,4114	2,6262	3,3004
Exp-7	4,7179	7,5142	1,9896	2,5003
Exp-8	3,5742	8,4114	2,6262	3,3004

Tabla B.3. Masas requeridas para la síntesis de las hidrotalcitas NiFe por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas

Número de Experimento	g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $\pm 0,0001 \text{ g}$	g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\pm 0,0001 \text{ g}$	g Na_2CO_3 $\pm 0,0001 \text{ g}$	g NaOH $\pm 0,0001 \text{ g}$
Exp-1	5,1529	3,7384	0,6632	2,0003
Exp-2	0,9378	6,7964	0,1207	2,0003
Exp-3	5,1529	3,7384	0,6632	2,0003
Exp-4	0,9378	6,7964	0,1207	2,0003
Exp-5	5,1529	3,7384	0,6632	2,0003
Exp-6	0,9378	6,7964	0,1207	2,0003
Exp-7	5,1529	3,7384	0,6632	2,0003
Exp-8	0,9378	6,7964	0,1207	2,0003

Curva de calibración del horno microondas

Tabla B.4. Datos necesarios para la construcción de la curva de calibración del horno microondas

Nivel Nominal de potencia, adim	Temperatura registrada $\pm 0,1$ °C
1	32,0
2	34,0
3	36,0
4	38,0
5	40,0
6	42,0
7	44,0
8	48,0
9	52,0
10	54,0

La Figura B.1 ilustra la potencia experimental que se obtuvo en el calentamiento de $500,1 \pm 0,1$ g de agua durante 60 ± 1 s, para diferentes niveles de potencia del horno microondas para determinar la potencia de trabajo. Se obtuvo que la potencia aplicada fue aproximadamente de 70 W que representa un 8,33 % de la potencia máxima medida por el calentamiento indirecto y un 5,6 % de la potencia máxima de cocción nominal.

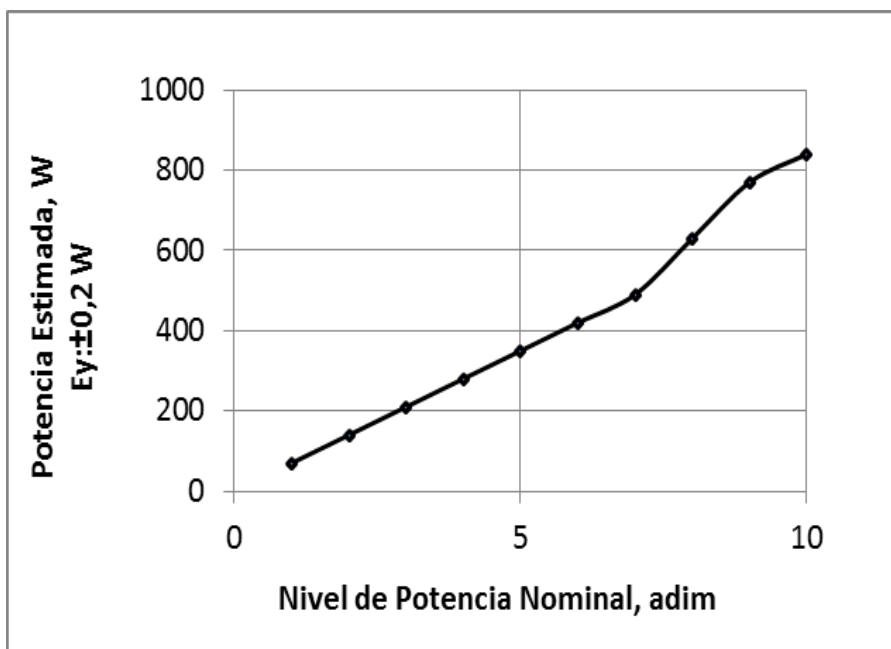


Figura B.1. Potencia del horno de microondas de acuerdo con los niveles del dispositivo.

Parámetros de red a , c para las hidrotalcitas sintetizadas

Tabla B.5. Datos necesarios para la estimación de los parámetros de red a y c de las HDLs sintetizada por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas.

Número	Distancia interplanar HDLs CoAl, $\text{\AA} \pm 0,00001$				Distancia interplanar HDLs NiAl, $\text{\AA} \pm 0,00001$				Distancia interplanar HDLs NiFe, $\text{\AA} \pm 0,00001$			
	Co-precipitación		Radiación en horno Microondas		Co-precipitación		Radiación en horno Microondas		Co-precipitación		Radiación en horno Microondas	
	d(003)	d(110)	d(003)	d(110)	d(003)	d(110)	d(003)	d(110)	d(003)	d(110)	d(003)	d(110)
EXP-1	7,54422	1,53447	7,67474	1,53632	7,53141	1,77103	7,45547	1,50515	7,49333	1,52150	7,59624	1,57550
EXP-2	7,54422	1,53217	7,63511	1,53263	7,70139	1,51672	7,90736	1,51762	7,72333	1,56050	7,61249	1,56350
EXP-3	7,58290	1,53632	7,67474	1,53910	7,79615	1,51897	7,68804	1,50515	7,68667	1,53750	7,54243	1,53600
EXP-4	7,56996	1,53401	7,53141	1,52988	7,80988	1,51403	7,60892	1,51091	7,37667	1,55750	7,54202	1,54100
EXP-5	7,56480	1,53355	7,55707	1,53725	7,53141	1,51002	7,49325	1,51046	7,73000	1,53850	7,63484	1,53350
EXP-6	7,58290	1,53171	7,60892	1,53309	7,74172	1,50383	7,58290	1,50032	7,49370	1,53450	7,54600	1,55250
EXP-7	7,58290	1,53493	7,66148	1,54003	7,59589	1,49033	7,79615	1,51852	7,61333	1,54050	7,52198	1,53450
EXP-8	7,44297	1,52941	7,59589	1,53355	7,79615	1,51807	7,72823	1,51672	7,72667	1,55400	7,86727	1,55150

Tabla B.6. Datos necesarios para la estimación de del porcentaje de cristalinidad relativa HDLs CoAl, NiAl sintetizada por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas

Número	Intensidades de los planos simétricos HDLs CoAl por Co- precipitación, $ua \pm 1$				Intensidades de los planos simétricos, HDLs CoAl por Radiación en horno microondas, $ua \pm 1$				Intensidades de los planos simétricos HDLs NiAl por Co- precipitación, $ua \pm 1$				Intensidades de los planos simétricos, HDLs NiAl por Radiación en horno microondas, $ua \pm 1$			
	d(003)	d(006)	d(110)	d(113)	d(003)	d(006)	d(110)	d(113)	d(003)	d(006)	d(110)	d(113)	d(003)	d(006)	d(110)	d(113)
EXP-1	119	48	18	20	127	49	21	19	234	76	76	76	237	82	66	66
EXP-2	378	137	37	38	155	50	24	21	529	194	90	77	383	126	74	74
EXP-3	362	140	37	41	213	86	33	27	774	286	89	88	251	105	67	67
EXP-4	252	89	32	27	135	62	29	28	379	139	82	74	389	132	75	75
EXP-5	148	66	25	23	146	57	21	21	524	218	98	87	256	92	72	72
EXP-6	161	59	21	30	201	71	24	25	394	142	81	81	221	91	64	64
EXP-7	204	72	26	23	163	63	25	28	256	100	64	64	436	154	91	77
EXP-8	314	136	43	48	192	70	25	27	761	274	80	92	409	158	82	71

Variables significativas

Tabla B.7. Datos necesarios para la estimación del factor de Fischer experimental en las HDLs CoAl sintetizada por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas

Variable	Parámetro α							
	HDLs CoAl Método de Co-precipitación				HDLs CoAl Método de radiación en horno microondas			
	Grados de Libertad GL	Suma de los cuadrados medios SCM	Cuadrados Medios CM	Factor de Fischer (calc)	Grados de Libertad GL	Suma de los cuadrados medios SCM	Cuadrados Medios CM	Factor de Fischer (calc)
A	1	7,1652E-05	7,1652E-05	13,5572	1	2,7765E-04	2,7765E-04	28,7093
B	1	3,8642E-06	3,8642E-06	0,7311	1	5,3628E-06	5,3628E-06	0,5545
C	1	2,7114E-05	2,7114E-05	5,1302	1	1,797E-05	1,797E-05	1,8581
D	1	6,7381E-06	6,7381E-06	1,2749	1	5,1681E-06	5,1681E-06	0,5344
SCM _{total}		1,0937 E-04				3,0616 E-04		
Error	4	2,1E-05	5,3E-06		4	3,9E-05	9,7E-06	
Total	8				8			
Parámetro c								
A	1	2,0434 E-03	2,0434 E-02	0,9587	1	4,3532 E-02	4,3532 E-02	1,3390
B	1	3,7066 E-03	3,7066 E-03	0,1739	1	1,7048 E-04	1,7048 E-04	0,0052
C	1	5,1603 E-03	5,1603 E-03	0,2421	1	9,6557 E-03	9,6557 E-03	0,2970
D	1	2,3686 E-02	2,3686 E-02	1,1112	1	2,1270 E-04	2,1270 E-04	0,0065
SCM _{total}		5,2987 E-02				5,3570 E-02		
Error	4	3,9E-05	9,7E-06		4	1,3E-01	3,3E-02	
Total	8				8			
Diámetro ϵ								
A	1	225,9938	225,9938	0,2299	1	2,7986	2,7986	0,1594
B	1	2774,3801	2774,3801	2,8225	1	81,5256	81,5256	4,6436
C	1	2698,9205	2698,9205	2,7457	1	0,1494	0,1494	0,0085
D	1	6416,1792	6416,1792	6,5274	1	14,6235	14,6235	0,8329
SCM _{total}		12115,4735				99,0971		
Error	4	3931,8	983,0		4	70,2	17,6	
Total	8				8			
Porcentaje de cristalinidad relativa, %CR								
A	1	663,7546	663,7546	1,9770	1	15,5125	15,5125	0,0608
B	1	160,5643	160,5643	0,4783	1	48,9244	48,9244	0,1919
C	1	508,0078	508,0078	1,5131	1	62,1613	62,1613	0,2438
D	1	2140,2153	2140,2153	6,3748	1	93,1613	93,1613	0,3654
SCM _{total}		3472,5420				219,7594		
Error	4	1342,9	335,7		4	1019,8	254,9	
Total	8				8			

Tabla B.8. Datos necesarios para la estimación del factor de Fischer experimental en las HDLs NiAl sintetizada por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas

Variable	Parámetro α							
	HDLs NiAl Método de Co-precipitación				HDLs NiAl Método de radiación en horno microondas			
	Grados de Libertad GL	Suma de los cuadrados medios SCM	Cuadrados Medios CM	Factor de Fischer (calc)	Grados de Libertad GL	Suma de los cuadrados medios SCM	Cuadrados Medios CM	Factor de Fischer (calc)
A	1	0,0282	0,0282	1,0214	1	1,9738 E-05	1,9738 E-05	0,0838
B	1	0,0334	0,0334	1,2240	1	1,575 E-04	1,575 E-04	0,6685
C	1	0,0446	0,0446	1,6109	1	2,5862E-05	2,5862E-05	0,1098
D	1	0,0232	0,0232	0,8391	1	1,1339 E-04	1,1339 E-04	0,4813
SCM _{total}		0,1299				3,1648 E-04		
Error	4	1,1E-01	2,8E-02		4	9,4E-04	2,4E-04	
Total	8				8			
Parámetro c								
A	1	0,3973	0,3973	9,8240	1	0,1751	0,1751	0,7224
B	1	0,2725	0,2725	6,7375	1	0,1645	0,1645	0,6786
C	1	0,0339	0,0339	0,8390	1	0,0040	0,0040	0,0163
D	1	0,0240	0,0240	0,5946	1	0,1567	0,1567	0,6474
SCM _{total}		0,7278				0,50034		
Error	4	1,6E-01	4,0E-02		4	9,7E-01	2,4E-01	
Total	8				8			
Diámetro ϵ								
A	1	1,5292	1,5292	0,3617	1	1,7690	1,7690	3,9801
B	1	17,8811	17,8811	4,2290	1	2,7856	2,7856	6,2675
C	1	0,6818	0,6818	0,1613	1	0,2436	0,2436	0,5480
D	1	109,6481	109,6481	25,9328	1	0,0546	0,0546	0,1228
SCM _{total}		129,7402						
Error	4	16,9	4,2		4	1,8	0,4	
Total	8				8	4,8527		
Porcentaje de cristalinidad relativa, %CR								
A	1	109,5940	109,594	0,136	1	191,9820	191,9820	0,4586
B	1	113,1295	113,1295	0,5302	1	130,0538	130,0538	0,3107
C	1	153,2125	153,2125	0,7181	1	43,2915	43,2915	0,1034
D	1	2336,8867	2336,8867	10,9526	1	3,3153	3,3153	0,0079
SCM _{total}		2712,8226				368,6426		
Error	4	853,5	213,4		4	1674.5	418.6	
Total	8				8			

Tabla B.9. Datos necesarios para la estimación del factor de Fischer experimental en las HDLs NiFe sintetizada por los métodos de co-precipitación y radiación en horno microondas

Variable	Parámetro α							
	HDLs NiFe Método de Co-precipitación				HDLs NiFe Método de radiación en horno microondas			
	Grados de Libertad GL	Suma de los cuadrados medios SCM	Cuadrados Medios CM	Factor de Fischer (calc)	Grados de Libertad GL	Suma de los cuadrados medios SCM	Cuadrados Medios CM	Factor de Fischer (calc)
A	1	2,2783 E-03	2,2783 E-03	6,9014	1	4,205 E-04	4,205 E-04	0,5684
B	1	6,3013 E-04	6,3013 E-04	1,9089	1	1,922 E-03	1,922 E-03	2,5982
C	1	5,5125 E-05	5,5125 E-05	0,1670	1	9,68 E-04	9,68 E-04	1,3086
D	1	7,0313 E-04	7,0313 E-04	2,1301	1	1,805 E-04	1,805 E-04	0,2440
SCM _{total}		3,6665 E-03				3,491 E-03		
Error	4	1,3E-03	3,3E-04		4	3,0E-03	7,4E-04	
Total	8				8			
Parámetro c								
A	1	0,0465	0,0465	1,4915	1	0,0834	0,0834	0,8650
B	1	0,0015	0,0015	0,0485	1	0,0080	0,0080	0,0826
C	1	0,0903	0,0903	2,8961	1	0,0863	0,0863	0,8946
D	1	0,8911	0,8911	28,5756	1	0,2286	0,2286	2,3708
SCM _{total}		1,0288				0,4062		
Error	4	1,2E-01	3,1E-02		4	3,9E-01	9,6E-02	
Total	8				8			
Diámetro ϵ								
A	1	12,75125	12,75125	3,3837	1	5,28125	5,28125	4,1069
B	1	0,66125	0,66125	0,1755	1	8,20125	8,20125	6,3776
C	1	2,31125	2,31125	0,6133	1	1,36125	1,36125	1,0586
D	1	7,41125	7,41125	1,9667	1	3,78125	3,78125	2,9405
SCM _{total}		23,135				18,625		
Error	4	15,1	3,8		4	5,1	1,3	
Total	8				8			

ν_1	Degrees of Freedom for the Numerator (ν_1)																			∞
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120		
ν_2	Degrees of Freedom for the Denominator (ν_2)																			∞
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120		
1	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.9	245.9	248.0	249.1	250.1	251.1	252.2	253.3	254.3	
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.41	19.43	19.45	19.45	19.46	19.47	19.48	19.49	19.50	
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.74	8.70	8.66	8.64	8.62	8.59	8.57	8.55	8.53	
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.86	5.80	5.77	5.75	5.72	5.69	5.66	5.63	
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68	4.62	4.56	4.53	4.50	4.46	4.43	4.40	4.36	
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.94	3.87	3.84	3.81	3.77	3.74	3.70	3.67	
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.57	3.51	3.44	3.41	3.38	3.34	3.30	3.27	3.23	
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28	3.22	3.15	3.12	3.08	3.04	3.01	2.97	2.93	
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.01	2.94	2.90	2.86	2.83	2.79	2.75	2.71	
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.91	2.85	2.77	2.74	2.70	2.66	2.62	2.58	2.54	
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79	2.72	2.65	2.61	2.57	2.53	2.49	2.45	2.40	
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.69	2.62	2.54	2.51	2.47	2.43	2.38	2.34	2.30	
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60	2.53	2.46	2.42	2.38	2.34	2.30	2.25	2.21	
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.53	2.46	2.39	2.35	2.31	2.27	2.22	2.18	2.13	
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48	2.40	2.33	2.29	2.25	2.20	2.16	2.11	2.07	
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.42	2.35	2.28	2.24	2.19	2.15	2.11	2.06	2.01	
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.38	2.31	2.23	2.19	2.15	2.10	2.06	2.01	1.96	
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.34	2.27	2.19	2.15	2.11	2.06	2.02	1.97	1.92	
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.31	2.23	2.16	2.11	2.07	2.03	1.98	1.93	1.88	
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.28	2.20	2.12	2.08	2.04	1.99	1.95	1.90	1.84	
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.25	2.18	2.10	2.05	2.01	1.96	1.92	1.87	1.81	
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.23	2.15	2.07	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.78	
23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.20	2.13	2.05	2.01	1.96	1.91	1.86	1.81	1.76	
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.18	2.11	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.79	1.73	
25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.16	2.09	2.01	1.96	1.92	1.87	1.82	1.77	1.71	
26	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.15	2.07	1.99	1.95	1.90	1.85	1.80	1.75	1.69	
27	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.31	2.25	2.20	2.13	2.06	1.97	1.93	1.88	1.84	1.79	1.73	1.67	
28	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24	2.19	2.12	2.04	1.96	1.91	1.87	1.82	1.77	1.71	1.65	
29	4.18	3.33	2.93	2.70	2.55	2.43	2.35	2.28	2.22	2.18	2.10	2.03	1.94	1.90	1.85	1.81	1.75	1.70	1.64	
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.09	2.01	1.93	1.89	1.84	1.79	1.74	1.68	1.62	
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.00	1.92	1.84	1.79	1.74	1.69	1.64	1.58	1.51	
60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.92	1.84	1.75	1.70	1.65	1.59	1.53	1.47	1.39	
120	3.92	3.07	2.68	2.45	2.29	2.17	2.09	2.02	1.96	1.91	1.83	1.75	1.66	1.61	1.55	1.55	1.43	1.35	1.25	
∞	3.84	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.83	1.75	1.67	1.57	1.52	1.46	1.39	1.32	1.22	1.00	

Volumen de poros por humedad incipiente

Tabla B.11. Volumen de poros por humedad incipiente utilizados para la preparación de los precursores catalíticos

Muestra	g_{soporte} $\pm 0,0001g$	V_{gastado} $\pm 0,05 \text{ mL}$	V_{poro} $\pm 0,05 \text{ mL/g}$
OM-1	1,0000	1,50	3,00
OM-2	1,0000	1,90	3,80
OM-3	1,0000	0,90	1,80
OM-4	1,0000	1,10	2,20
OM-5	1,0000	1,50	3,00
OM-6	1,0000	0,90	1,80
OM-7	1,0000	0,90	1,80
OM-8	1,0000	0,70	1,40
OM-9	1,0000	0,50	1,00
OM-10	1,0000	1,00	2,00
OM-11	1,0000	0,80	1,60
OM-12	1,0000	1,50	3,00

V_{poro} para 2 g de soporte

Tabla B.12. Masas requeridas para la preparación de 10 mL de las soluciones de impregnación de los precursores catalíticos

Reactivos	$g \pm 0,0001$
$g \text{ Mo}_7\text{O}_{27}(\text{NH}_4)_64\text{H}_2\text{O}$	1,2387
$g \text{ Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,6877
$g \text{ Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,6940
$g \text{ NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$	2,4533
$g \text{ C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,2534
$g \text{ Na-EDTA}$	0,9589

Densidad de las muestras de LCO hidrotratadas

Tabla B.13. Masas del picnómetro lleno para la determinación de la densidad de las muestras de LCO hidrotratadas a $27 \pm 1^\circ\text{C}$

Muestra	Masa de picnómetro	
	Vacío $\pm 0,0001 \text{ g}$	Lleno $\pm 0,0001 \text{ g}$
LCO	15,9378	20,4008
LCO SC	15,7618	20,1928
LCO CoMo-REF	15,7505	20,1920
LCO NiMo-REF	15,9262	20,3660
LCO C4-CoMo	16,1381	20,6294
LCO C7-CoMo	16,2065	20,6347
LCO C4-NiMo	16,1494	20,5549
LCO C7-NiMo	16,2169	20,6078
Diésel	16,1557	20,3074

$V_{\text{Picnómetro vacío}}: 5 \text{ mL}$

Fraciones de especies $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$, $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$, $\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$, $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$, $\text{Ni}^{2+}(\text{Td})$, $\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$, $\text{Fe}^{+2}(\text{Oh})$ y porcentaje de especies tetraédricas, identificadas mediante la técnica DR-UV en los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de los HDLs CoAl

Tabla B.14. Intensidades de bandas identificadas mediante la técnica DR-UV en los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de los HDLs CoAl, asociados a las especies $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$, $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$ y $\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$

Precursor Catalítico	Intensidad de banda $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ 530 nm	Intensidad de banda $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$ 600 nm	Intensidad de banda $\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$ 430 nm
CoMo/OM1-CoAl-1CP	1,16	0,78	0,83
CoMo/OM2-CoAl-2CP	3,49	2,75	0,12
CoMo/OM3-CoAl-1M	0,26	0,28	0,05
CoMo/OM4-CoAl-3M	1,06	1,65	1,06

Tabla B.15. Intensidades de bandas identificadas mediante la técnica DR-UV en los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de los HDLs NiAl, asociadas a las especies $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ y $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$

Precursor Catalítico	Intensidad de banda $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ 530 nm	Intensidad de banda $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$ 630 nm	Intensidad de banda $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ 410-420 nm 430-660 nm	Intensidad de banda $\text{Ni}^{2+}(\text{Td})$ 630-690 nm
CoMo/OM5-NiAl-1CP	0,14	0,14	0,18-0,21 0,17-0,14	0,14-0,15
CoMo/OM6-NiAl-8CP	0,23	0,22	0,26-0,24 0,27-0,22	0,22-0,24
CoMo/OM7-NiAl-6M	0,18	0,17	0,23-0,26 0,23-0,18	0,17-0,19
CoMo/OM8-NiAl-7M	0,23	0,22	-	0,22-0,24

Tabla B.16. Intensidades de bandas identificadas mediante la técnica DR-UV en los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de los HDLs NiFe, asociadas a las especies $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$, $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$, $\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$, $\text{Fe}^{+2}(\text{Oh})$

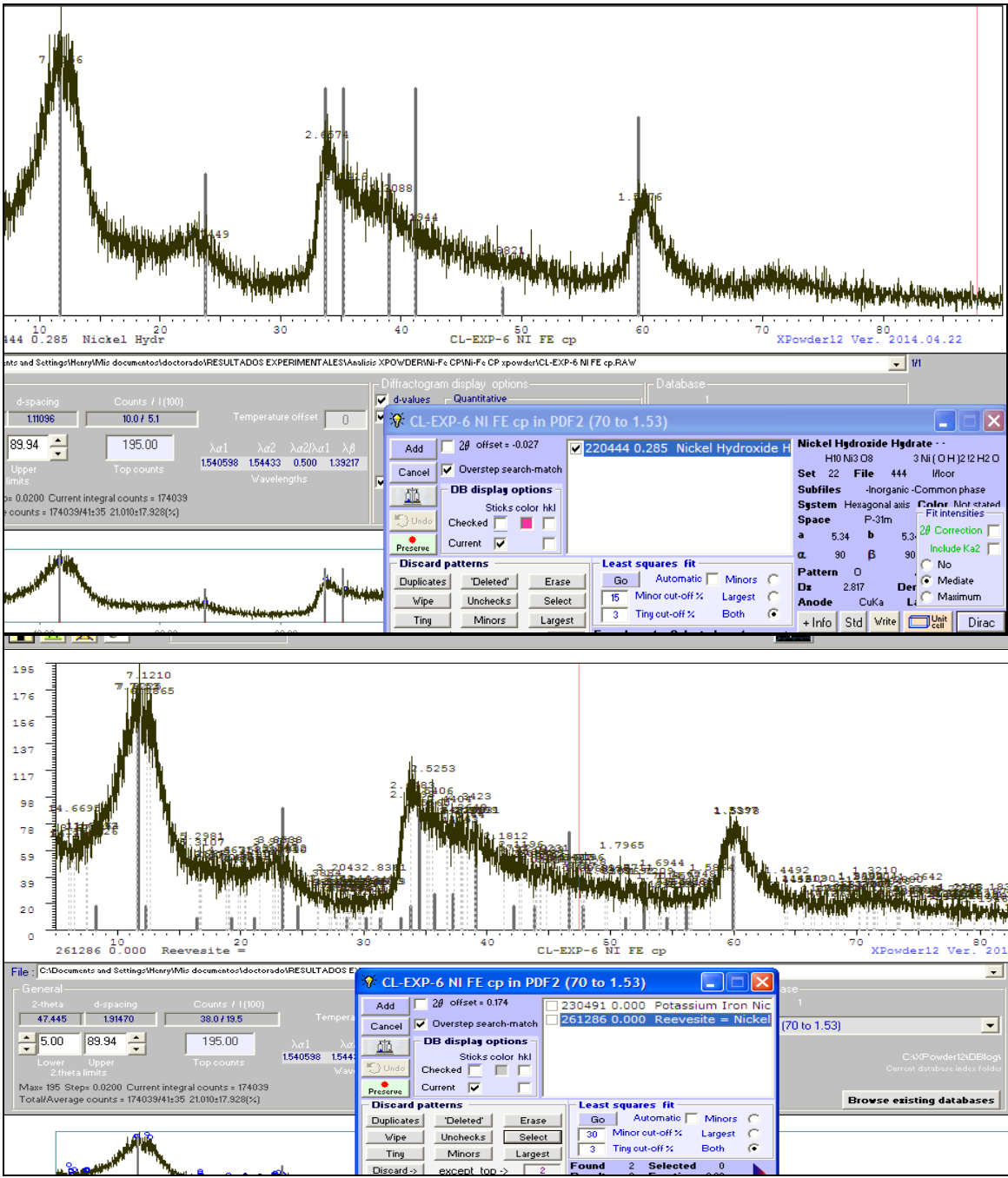
Precursor Catalítico	NiO		$(\text{FeO})_n$		Fe_2MoO_4	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	Fe_2O_3	
	$\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ 410 nm	$\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ 500 nm	$\text{Fe}(\text{Oh})$ 420 nm	$\text{Fe}(\text{Oh})$ 440 nm	$\text{Fe}^{2+}(\text{Oh})$ 440 nm	$\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$ 420 nm	$\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$ 450 nm	$\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$ 510 nm
CoMo/OM9-NiFe-4CP	0,24	0,21	1,31	0,16	0,16	1,31	0,18	0,26
CoMo/OM10-NiFe-5CP	0,16	0,29	1,75	0,33	0,33	1,75	0,11	0,013
CoMo/OM11-NiFe-1M	0,26	0,09	3,86	0,61	0,61	3,86	0,33	0,043
CoMo/OM12-NiFe-6M	0,26	0,26	0,06	0,24	0,24	0,06	0,26	0,27

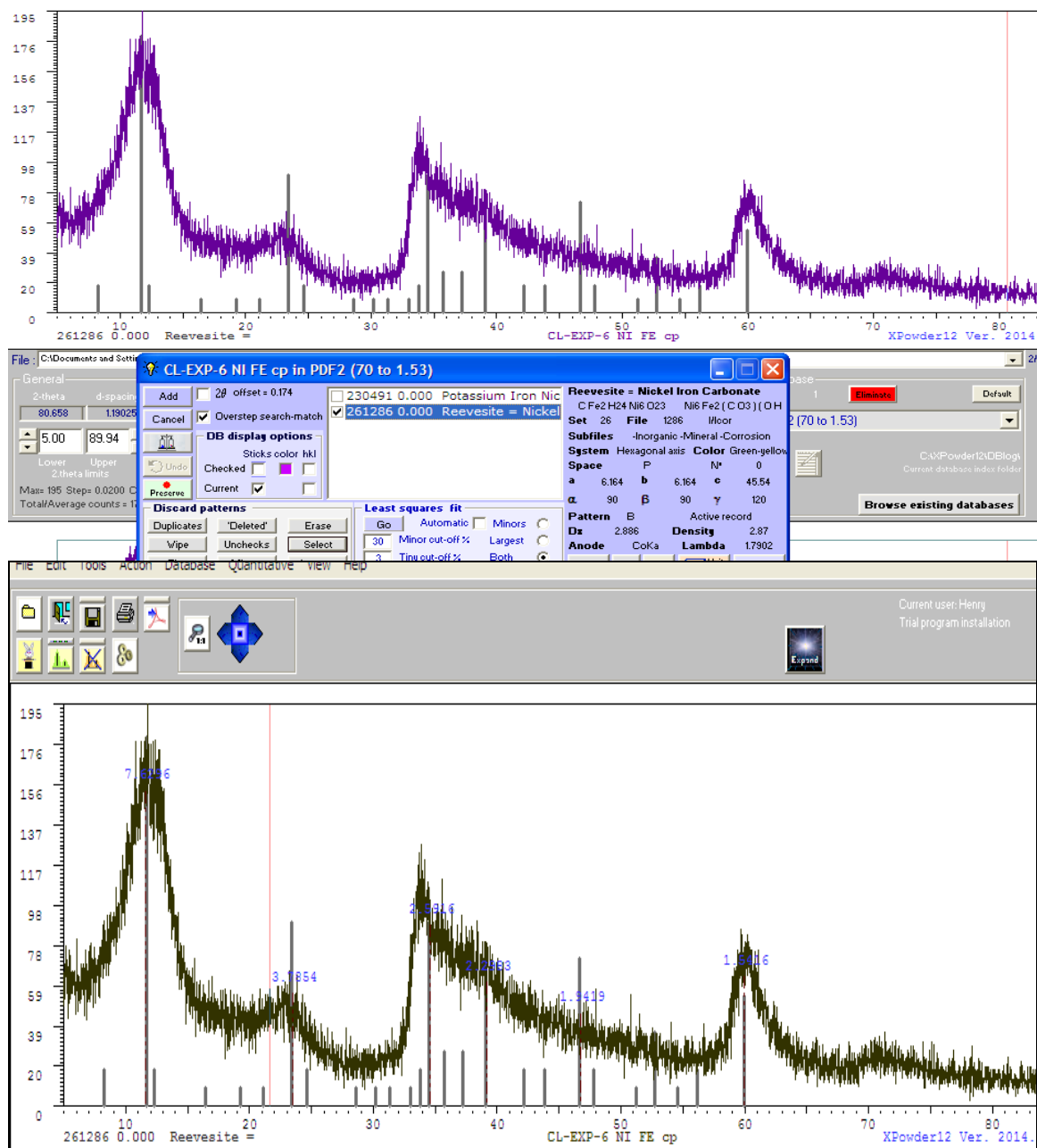
Tabla B.16. Intensidades de bandas identificadas mediante la técnica DR-UV en los precursores catalíticos CoMo soportados sobre óxidos mixtos obtenidos de los HDLs NiFe, asociadas a las especies $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$, $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$, $\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$, $\text{Fe}^{+2}(\text{Oh})$. CONTINUACIÓN

Precursor Catalítico	NiFe_2O_4		CoMoO_4		NiMoO_4	Conversión de tiofeno (%)	$\text{Co}^{2+}(\text{Td})$	
	$\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ 410 nm	$\text{Ni}^{2+}(\text{Td})$ 610 nm	$\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ 440 nm	$\text{Co}^{2+}(\text{Oh})$ 530 nm	$\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ 430 nm		560	600
CoMo/OM9-NiFe-4CP	0,24	ND	0,16	0,24	0,19	33	0	0
CoMo/OM10-NiFe-5CP	0,16	0,22	0,33	0,04	0,19	24	0,079	0,148
CoMo/OM11-NiFe-1M	0,26	ND	0,61	0,002	0,27	20	0,062	0
CoMo/OM12-NiFe-6M	0,26	ND	0,24	0,25	0,27	30	0	0

ND: No detectada alta intensidad

APÉNDICE C





Data file: C:\Documents and Settings\Henry\Mis documentos\doctorado\RESULTADOS EXPERIMENTALES\Análisis XPOWDER\Ni-Fe CP\Ni-Fe CP xpowder\CL-EXP-6 NI FE cp.RAW
 Kalpha1...: 1.54060
 Kalpha2...: 1.54433
 Kalpha...: 1.54184
 Ka2/Ka1...: 0.50000
 Total/Average counts = 174039/41±35 21.010±17.928(%)
 Profile Information Statistics (Parts of profile L= Left R= Right):
 0 0 6 Reeves
 2-theta: 11.8000 D-spacing= 7.4937
 File: C:\Documents and Settings\Henry\Mis documentos\doctorado\RESULTADOS EXPERIMENTALES\Análisis XPOWDER\Ni-Fe CP\Ni-Fe CP xpowder\CL-EXP-6 NI FE cp.RAW

2theta	Label	(L)FWHM ^o (R)	(L) Counts (R)	Left part	Full	Right part	Int
011.80	0 0 6 R	1.909	1.695	00008199	00002039	0.000±0.098	0.000±0.095
						0.000±0.088	100

Observed FWHM= 3.6043 (2-theta^o)
 Corrected k-alpha2 broadening FWHM= 3.6025 (2-theta^o)
 True FWHM (After K-Alpha2 and Instrumental Broadening Corrections)= 3.5491 (2-theta^o)
 Current Instrumental Caglioti Coefficients (x 10000): U= -0.825100 V= 0.002100 W= -0.821800
 Asymmetry= 0.8878
 Areal Asymmetry: 0.2487
 Integral breadth: 1.050 (2-theta^o)
 Shape factor (Observed FWHM/Integral breadth): 3.432
 Max. counts: 195
 Uncorrected Size (Scherrer-neglects strain)= 2.5 nm. (Scherrer K=1)
 K-Alpha2 and Instrumental Broadening Corrected Size (Scherrer-neglects strain)= 2.5 nm. (Scherrer K=1)
 Integral observed counts : 10238
 Integral calculated counts= 46487
 Pearson component has not been fitted for profile
 Profile Information Statistics (Parts of profile L= Left R= Right):
 2 2 0 Reeves
 2-theta: 60.2800 D-spacing= 1.5341
 File: C:\Documents and Settings\Henry\Mis documentos\doctorado\RESULTADOS EXPERIMENTALES\Análisis XPOWDER\Ni-Fe CP\Ni-Fe CP xpowder\CL-EXP-6 NI FE cp.RAW

2theta	Label	(L)FWHM ^o (R)	(L) Counts (R)	Left part	Full	Right part	Int
060.28	2 2 0 R	1.202	1.515	00001361	00001069	0.000±0.052	0.000±0.045
						0.000±0.038	41

Observed FWHM= 2.7175 (2-theta^o)
 Corrected k-alpha2 broadening FWHM= 2.7066 (2-theta^o)
 True FWHM (After K-Alpha2 and Instrumental Broadening Corrections)= 2.6456 (2-theta^o)
 Current Instrumental Caglioti Coefficients (x 10000): U= -0.825100 V= 0.002100 W= -0.821800
 Asymmetry= 1.2599
 Areal Asymmetry: 0.7855
 Integral breadth: 0.586 (2-theta^o)
 Shape factor (Observed FWHM/Integral breadth): 4.641
 Max. counts: 83
 Uncorrected Size (Scherrer-neglects strain)= 3.8 nm. (Scherrer K=1)
 K-Alpha2 and Instrumental Broadening Corrected Size (Scherrer-neglects strain)= 3.9 nm. (Scherrer K=1)
 Integral observed counts : 2430
 Integral calculated counts= 15251

Pearson component has not been fitted for profile

Profile Information Statistics (Parts of profile L= Left R= Right):

0 0 6 Reeves-0 0 1 Nickel-

2-theta: 11.8000 D-spacing= 7.4937

File: C:\Documents and Settings\Henry\Mis documentos\doctorado\RESULTADOS EXPERIMENTALES\Análisis XPOWDER\Ni-Fe CP\Ni-Fe CP xpowder\CL-EXP-6 NI FE cp.RAW

_____ | Pseudo-Voigt Gaussian Weigh | _____

2theta| Label |(L)FWHM^o(R)| (L) Counts (R) | Left part | Full | Right part | Int

011.80|0 0 6 R|1.909|1.695|00008199|00002039|0.000±0.098|0.000±0.095|0.000±0.088|100

Observed FWHM= 3.6043 (2-theta^o)

Corrected k-alpha2 broadening FWHM= 3.6025 (2-theta^o)

True FWHM (After K-Alpha2 and Instrumental Broadening Corrections)= 3.5491 (2-theta^o)

Current Instrumental Caglioti Coefficients (x 10000): U= -0.825100 V= 0.002100 W= -0.821800

Asymmetry= 0.8878

Areal Asymmetry: 0.2487

Integral breadth: 1.050 (2-theta^o)

Shape factor (Observed FWHM/Integral breadth): 3.432

Max. counts: 195

Uncorrected Size (Scherrer-neglects strain)= 2.5 nm. (Scherrer K=1)

K-Alpha2 and Instrumental Broadening Corrected Size (Scherrer-neglects strain)= 2.5 nm. (Scherrer K=1)

Integral observed counts : 10238

Integral calculated counts= 46487

Pearson component has not been fitted for profile

Profile Information Statistics (Parts of profile L= Left R= Right):

0 0 1 Nickel-

2-theta: 12.4200 D-spacing= 7.1210

File: C:\Documents and Settings\Henry\Mis documentos\doctorado\RESULTADOS EXPERIMENTALES\Análisis XPOWDER\Ni-Fe CP\Ni-Fe CP xpowder\CL-EXP-6 NI FE cp.RAW

_____ | Pseudo-Voigt Gaussian Weigh | _____

2theta| Label |(L)FWHM^o(R)| (L) Counts (R) | Left part | Full | Right part | Int

012.42|0 0 1 N|3.405|1.480|00001691|00001392|0.314±0.085|0.000±0.106|0.000±0.077| 91

Observed FWHM= 4.8853 (2-theta^o)

Corrected k-alpha2 broadening FWHM= 4.8834 (2-theta^o)

True FWHM (After K-Alpha2 and Instrumental Broadening Corrections)= 4.8300 (2-theta^o)

Current Instrumental Caglioti Coefficients (x 10000): U= -0.825100 V= 0.002100 W= -0.821800

Asymmetry= 0.4346

Areal Asymmetry: 0.8232

Integral breadth: 0.346 (2-theta^o)

Shape factor (Observed FWHM/Integral breadth): 14.103

Max. counts: 178

Uncorrected Size (Scherrer-neglects strain)= 1.8 nm. (Scherrer K=1)

K-Alpha2 and Instrumental Broadening Corrected Size (Scherrer-neglects strain)= 1.8 nm. (Scherrer K=1)

Integral observed counts : 3083

Integral calculated counts= 51543

Pearson component has not been fitted for profile

Difractogram : CL-EXP-6 NI FE cp

12:51:49 28/03/2015

N 2-theta d-spacing Counts InT/100

1	6.0200	14.6695	81	41.5
2	11.4600	7.7153	170	87.2

3	11.6000	7.6225	170	87.2
4	11.8000	7.4937	195	100.0
5	12.4200	7.1210	178	91.3
6	12.6600	6.9865	167	85.6
7	16.6800	5.3107	56	28.7
8	16.7200	5.2981	61	31.3
9	23.0600	3.8538	58	29.7
10	23.4600	3.7890	51	26.2
11	31.1400	2.8698	25	12.8
12	33.8000	2.6498	91	46.7
13	33.8200	2.6483	98	50.3
14	35.0800	2.5560	85	43.6
15	35.3000	2.5406	94	48.2
16	35.5200	2.5253	110	56.4
17	36.6800	2.4481	80	41.0
18	36.7600	2.4429	72	36.9
19	36.7800	2.4416	68	34.9
20	36.8000	2.4404	88	45.1
21	37.3400	2.4063	73	37.4
22	37.8000	2.3781	79	40.5
23	37.8600	2.3744	76	39.0
24	37.9200	2.3708	80	41.0
25	38.0200	2.3648	82	42.1
26	38.4000	2.3423	90	46.2
27	38.9600	2.3099	80	41.0
28	39.0800	2.3031	80	41.0
29	44.8000	2.0214	38	19.5
30	50.7800	1.7965	54	27.7
31	59.4200	1.5542	71	36.4
32	60.0400	1.5397	80	41.0
33	60.1200	1.5378	79	40.5
34	60.2800	1.5341	80	41.0

Quantitative section based on PDF2 cards

Sample= C:\Documents and Settings\Henry\Mis documentos\doctorado\RESULTADOS EXPERIMENTALES\Análisis XPOWDER\Ni-Fe CP\Ni-Fe CP xpowder\CL-EXP-6 NI FE cp.RAW

Card	Phase	RIR	%W Unc	m/R	Mu/rho	%W Xtal	%W Xtal+A
26-1286	Reevesite = Nic	01.00	26.6(3.6)	0063.1	33.2(3.6)	21.7(2.3)	
26-0444	Nickel Hydroxid	01.00	26.6(3.6)	0030.3	30.7(3.6)	20.1(2.3)	
26-0752	Nickel Nitrate	01.00	25.7(3.9)	0027.4	33.5(3.9)	22.0(2.5)	
Global amorphous stuff		01.00	55.2(6.0)			36.2(4.2)	

CL-EXP-6 NI FE cp: R-according factor= 0.3175

Dx= 5.321(g·cm⁻³) μ/Dx of the mixture= 31.8 cm²·g⁻¹

Summary of quantitative analysis of crystalline components. Database= PDF2 (70 to 1.53)

Sample	Reevesite	Nickel Hy	Nickel Ni	R-acc	Densit	C.Mas

CL-EXP-6 NI FE	33.2(3.6)	30.7(3.6)	33.5(3.9)	0.3175		

Summary of quantitative analysis of crystalline components and amorphous stuff. Database= PDF2 (70 to 1.53)

Sample	Reevesite	Nickel Hy	Nickel Ni	Amorp	R-acc	Densit	C.Mas

CL-EXP-6 NI FE	21.7(2.3)	20.1(2.3)	22.0(2.5)	36.2(4.2)	0.3175		

End Quantitative database based section

Quantitative section based on PDF2 cards

Sample= C:\Documents and Settings\Henry\Mis documentos\doctorado\RESULTADOS EXPERIMENTALES\Análisis XPOWDER\Ni-Fe CP\Ni-Fe CP xpowder\CL-EXP-6 NI FE cp.RAW

Card	Phase	RIR	%W Unc	m/R	Mu/rho	%W Xtal	%W Xtal+A
26-1286	Reevesite = Nic	01.00	26.6(3.6)	0063.1	33.2(3.6)	21.7(2.3)	
26-0444	Nickel Hydroxid	01.00	26.6(3.6)	0030.3	30.7(3.6)	20.1(2.3)	
26-0752	Nickel Nitrate	01.00	25.7(3.9)	0027.4	33.5(3.9)	22.0(2.5)	
Global amorphous stuff		01.00	55.2(6.0)			36.2(4.2)	

CL-EXP-6 NI FE cp: R-according factor= 0.3175
 $D_x = 5.321(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$ μ/D_x of the mixture= $31.8 \text{ cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$

Sample= C:\Documents and Settings\Henry\Mis documentos\doctorado\RESULTADOS

Summary of quantitative analysis of crystalline components. Database= PDF2 (70 to 1.53)

Sample	Reevesite	Nickel Hy	Nickel Ni	R-acc	Densit C.Mas
CL-EXP-6 NI FE	33.2(3.6)	30.7(3.6)	33.5(3.9)	0.3175	

Summary of quantitative analysis of crystalline components and amorphous stuff. Database= PDF2 (70 to 1.53)

Sample	Reevesite	Nickel Hy	Nickel Ni	Amorp	R-acc	Densit C.Mas
CL-EXP-6 NI FE	21.7(2.3)	20.1(2.3)	22.0(2.5)	36.2(4.2)	0.3175	

End Quantitative database based section

Match! Phase Analysis Report

Sample: C:\DIFFDAT1\CL-C-2.RAW. CoMo/OM2-CoAl-2CP

Sample Data

File name	CL-C-2.RAW
File path	C:/Users/Viky/Documents/DOCTORADO/analisis XDR/Resultados Drx-C-Linares-vicky mujica 070415. mayo
Data collected	04/23/15 11:02:26
Temperature	0.0
Data range	4.900° - 89.860°
Number of points	4249
Step size	0.020
Rietveld refinement converged	No
Alpha2 subtracted	Yes
Background subtr.	No
Data smoothed	No
2theta correction	-0.1°
Radiation	X-rays
Wavelength	1.540598 Å

Matched Phases

Index	Amount (%)	Name	Formula sum
A	50.3	CoAl2O4	Al2 Co O4
B	24.7		Co3 O4
C	15.6	CoMoO4-II	Co Mo O4
D	9.4		Co2 Mo3 O8
	59.5	Unidentified peak area	

A: CoAl2O4 (50.3 %)

Formula sum	Al2 Co O4
Entry number	96-901-3650
Figure-of-Merit (FoM)	0.819360
Total number of peaks	33

Peaks in range	16
Peaks matched	14
Intensity scale factor	0.98
Space group	F d -3 m
Crystal system	cubic
Unit cell	a= 8.1005 Å
I/I _{cor}	3.61
Calc. density	4.421 g/cm ³
Reference	Popovic J., Tkalec E., Grzeta B., Kurajica S., Rakvin B., "Inverse spinel structure of Co-doped gahnite Note: Sample S10, inversion parameter = .248, CoAl ₂ O ₄ ", American Mineralogists 94 , 771-776 (2009)

B: Co₃O₄ (24.7 %)

Formula sum	Co ₃ O ₄
Entry number	96-900-5891
Figure-of-Merit (FoM)	0.813999
Total number of peaks	34
Peaks in range	16
Peaks matched	15
Intensity scale factor	0.88
Space group	F d -3 m
Crystal system	cubic
Unit cell	a= 8.1289 Å
I/I _{cor}	6.20
Calc. density	5.955 g/cm ³
Reference	Liu X., Prewitt C. T., "High-temperature X-ray diffraction study of Co ₃ O ₄ : transition from normal to disordered spinel Sample: RUN I, T = 995 K", Physics and Chemistry of Minerals 17 , 168-172 (1990)

C: CoMoO₄-II (15.6 %)

Formula sum	Co Mo O ₄
Entry number	96-720-5002
Figure-of-Merit (FoM)	0.803868
Total number of peaks	139
Peaks in range	97
Peaks matched	91
Intensity scale factor	0.32
Space group	P 1 2/c 1
Crystal system	monoclinic
Unit cell	a= 4.6598 Å b= 5.6862 Å c= 4.9159 Å β= 90.521 °
I/I _{cor}	3.84
Calc. density	5.581 g/cm ³
Color	black
Reference	Livage Carine, Hynaux Amélie, Marrot Jérôme, Nogues Marc, Frey Gérard, "Solution process for the synthesis of the & phase CoMoO ₄ and X-ray single crystal resolution", Journal of Materials Chemistry 12 (5), 1423 (2002)

D: Co₂Mo₃O₈ (9.4 %)

Formula sum	Co ₂ Mo ₃ O ₈
Entry number	96-591-0325
Figure-of-Merit (FoM)	0.790826
Total number of peaks	73

Peaks in range	59
Peaks matched	53
Intensity scale factor	0.37
Space group	P 63 m c
Crystal system	hexagonal
Unit cell	a= 5.7670 Å c= 9.9150 Å
I/I _{cor}	7.24
Calc. density	12.412 g/cm ³
Reference	Wyckoff R. W. G., "Page 467 from the Structure of Crystals, vol. 3 by Wyckoff R W G. published by Interscience Publishers, Inc. in 1951", The Structure of Crystals 3 , 467-467 (1951)

Candidates

Name	Formula	Entry No.	FoM
	Al ₁₃ H ₇₅ O ₆₆ S ₃	96-711-0084	0.8889
	C ₁₇ Ag Al F ₃₆ O ₄ P ₈ S ₈	96-411-4872	0.8879
Arrojadite-(KFe)	Al Ca Fe _{9.38} H ₂ K _{0.75} Li _{0.12} Mg _{0.5} Mn ₄ Na _{4.11} O ₅₀ P ₁₂	96-901-5754	0.8778
Arrojadite-(KNa)	Al Ca _{0.984} Fe _{10.54} K _{0.902} Mg _{2.46} Na _{4.858} O ₅₀ P ₁₂	96-901-4940	0.8761
Arrojadite-(BaFe)	Al _{0.5} Ba _{0.38} Ca _{0.94} Fe _{6.02} K _{0.06} Mg _{4.36} Na _{2.63} O ₅₀ P ₁₂	96-900-4433	0.8757
	Pb _{0.03} Sr _{0.25}		
	C ₂₈ Al ₂ F ₆₄ Li ₂ O ₁₁ S ₂	96-702-4954	0.8745
	Al ₃ H _{53.5} K ₆ Na O _{96.75} P ₂ W ₁₉	96-702-6809	0.8739
Fluorarrojadite-(KFe)	Al Ca _{0.84} F ₂ Fe _{10.52} K _{0.83} Mg _{3.48} Na _{3.106} O ₄₈ P _{11.74}	96-901-5723	0.8735
	Pb _{0.17} Sr _{0.16}		
	Al Cs ₆ H ₀ Na O _{54.5} W ₁₂	96-431-0056	0.8733
Fluorarrojadite-(KFe)	Al Ca _{1.168} F ₂ Fe _{12.26} K _{0.908} Mg _{2.52} Na _{3.152} O ₄₈	96-901-5467	0.8732
	P _{11.916}		
Apjohnite	Al ₂ Fe _{0.02} H ₄₄ Mg _{0.28} Mn _{0.64} O ₃₈ S ₄ Zn _{0.06}	96-900-9455	0.8727
Arrojadite-(KFe)	Al Ca F ₂ Fe ₁₄ K Na ₄ O ₄₈ P ₁₂	96-900-0831	0.8722
	Al ₃ Cs ₆ H ₁₅ O ₆₅ P ₂ W ₁₅	96-433-8238	0.8714
	Al ₁₃ H ₉₆ N ₁₇ O ₁₀₆	96-430-4556	0.8703
Arrojadite-(KNa)	Al Ba _{0.06} Ca _{0.23} Fe _{11.69} K _{0.68} Mg _{1.85} Na _{4.459} O ₅₀ P ₁₂	96-901-5152	0.8695
	Sr _{0.23}		
Arrojadite-(SrFe)	Al Ba _{0.2} Ca _{0.59} F _{0.9} Fe _{6.61} H _{2.1} K _{0.03} Mg _{3.6} Mn _{3.39}	96-901-0071	0.8691
	Na _{2.94} O _{49.1} P ₁₂ Pb _{0.03} Sr _{0.93}		
Manitobaite	Al _{6.78} Ca _{1.84} Fe _{12.22} Mn _{12.91} Na _{13.5} O ₁₂₀ P ₃₀	96-901-6714	0.8690
Sapphirine	Al _{5.655} Mg _{2.39} O ₁₀ Si _{1.455}	96-901-3490	0.8687
Halotrichite	Al _{1.98} Fe _{0.99} H ₄₄ Mg _{0.02} Mn _{0.01} O ₃₈ S ₄	96-900-9975	0.8682
	C ₁₆ Ag Al F ₃₆ O ₈ S ₂ Se ₃	96-701-5143	0.8675
	C ₁₆ Al Cu F ₃₆ O ₄ P ₈	96-710-2332	0.8673
Manganaxinite	Al _{1.86} B Ca _{1.95} Fe _{0.18} H _{0.9} Mg _{0.015} Mn _{0.995} O ₁₆ Si ₄	96-900-3567	0.8670
Boggsite	Al _{0.76} H ₁₀ O _{12.247} Si _{3.24}	96-900-1274	0.8670
Potassium niobium aluminium phosphate *	Al _{0.8} K ₅ Nb _{7.2} O ₃₄ P ₅	96-100-1508	0.8669
Sinkankasite	Al H ₁₅ Mn O ₁₅ P ₂	96-900-1689	0.8669
Sapphirine	Al _{5.655} Mg _{2.39} O ₁₀ Si _{1.455}	96-901-3491	0.8666
polyaluminum chloride sulphate	Al ₃₂ Cl ₂ H ₁₇₆ O ₁₆₂ S ₉	96-432-4245	0.8664
Analcime	Al _{1.806} H ₄ Na _{1.71} O ₁₄ Si _{4.194}	96-900-4015	0.8656
Anorthite	Al ₂ Ca O ₈ Si ₂	96-900-1259	0.8655
Arrojadite-(KFe)	Al Ca F ₂ Fe ₁₄ K Na ₄ O ₄₈ P ₁₂	96-900-0830	0.8655
Parsettensite	Al _{7.488} K _{7.512} Mn ₄₉ O ₂₁₈ Si _{64.512}	96-900-1603	0.8651

Bederite	Al _{0.09} Ca _{1.03} Fe _{0.94} H ₂ Mg _{0.44} Mn _{1.89} Na _{0.1} O ₁₃ P ₃ Zn _{0.02}	96-900-2250 0.8647
Pickeringite	Al ₂ H ₄₄ Mg _{0.93} Mn _{0.07} O ₃₈ S ₄	96-900-5463 0.8647
	C ₁₆ Ag Al F ₃₆ O ₄ P ₈	96-710-2330 0.8646
Surinamite	Al _{3.605} Be Fe _{1.125} Mg _{2.27} O ₁₆ Si ₃	96-900-2677 0.8637
Manitobaite	Al _{6.56} Ca _{2.44} Fe ₁₂ Mg _{0.44} Mn _{12.2} Na _{15.13} O ₁₂₀ P ₃₀	96-901-5040 0.8631
Anorthite	Al ₂ Ca O ₈ Si ₂	96-900-1260 0.8631
	Al ₁₃ Cl ₁₅ H ₉₈ O ₆₁	96-432-4246 0.8631
Arakiite	Al _{0.74} As ₃ Fe _{1.26} H ₂₃ Mg _{4.23} Mn _{8.06} O ₃₄ Zn _{0.71}	96-900-4546 0.8631
Arakiite	Al _{0.74} As ₃ Fe _{1.26} H _{13.616} Mg _{4.23} Mn _{8.06} O ₃₄ Zn _{0.71}	96-901-0566 0.8631
Vyuntspakhkite-(Y)	Al ₂ H ₅ O ₁₈ Si _{3.882} Tm _{0.935} Y _{2.115}	96-901-3991 0.8630
Dietrichite	Al _{1.97} H ₄₄ O ₃₈ S ₄ Zn _{0.954}	96-900-5636 0.8609
	Al H ₂₂ Mo ₆ Na ₃ O ₃₂	96-431-9088 0.8608
Boggsite	Al _{2.42} H _{8.448} O _{30.36} Si _{9.58}	96-900-3490 0.8607
Tashelgite	Al ₉ Ca Fe H Mg O ₁₇	96-901-5354 0.8606
Manganaxinite	Al _{1.8} B Ca _{1.65} Fe _{0.2} H _{0.5} Mg _{0.1} Mn _{1.2} O ₁₆ Si ₄	96-900-9950 0.8598
Manganaxinite	Al _{1.8} B Ca _{1.65} Fe _{0.2} H Mg _{0.1} Mn _{1.2} O ₁₆ Si ₄	96-901-2630 0.8598
Axinite-(Mn)	Al _{1.8} B Ca _{1.65} Fe _{0.2} H Mg _{0.1} Mn _{1.2} O ₁₆ Si ₄	96-901-2631 0.8598
Arrojadite-(KFe)	Al Ba _{0.25} Ca F _{3.32} Fe ₁₂ H _{1.32} K _{0.25} Mn ₂ Na _{2.25} O _{46.68} P ₁₂ Sr _{0.25}	96-901-6442 0.8594
Arrojadite-(KNa)	Al Ca _{0.91} F _{0.03} Fe _{9.18} H _{2.97} K _{0.83} Mg _{2.8} Mn _{1.02} Na _{5.01} O ₅₀ P ₁₂ Sr _{0.01}	96-901-0070 0.8590
Surinamite	Al _{8.48} Be _{1.89} Fe _{1.518} Mg _{3.884} O ₃₂ Si _{6.11}	96-900-0889 0.8589
	Al Co H ₃₁ Mo ₆ O ₃₆	96-431-1317 0.8589

and 150 others...

Search-Match

Settings

Reference database used	COD-Inorg REV120941 2014.07.30
Automatic zeropoint adaptation	Yes
Minimum figure-of-merit (FoM)	0.60
Parameter/influence 2theta	0.50
Parameter/influence intensities	0.50
Parameter multiple/single phase(s)	0.50

Selection Criteria

Elements:

Elements that must be present: O, Al, Mo

Elements that may be present: All elements not mentioned above

Criteria for entries added by user

Elements:

Elements that must be present: O, Al

Elements that may be present: All elements not mentioned above

Peak List

No.	2theta [°]	d [Å]	I/I0	FWHM	Matched
1	5.68	15.5502	69.97	0.2000	
2	5.76	15.3408	55.76	0.2000	
3	5.87	15.0437	53.30	0.2000	
4	6.18	14.2898	83.78	0.2000	
5	6.29	14.0335	94.87	0.2000	
6	6.49	13.6172	87.49	0.2000	
7	6.53	13.5305	109.54	0.2000	
8	6.62	13.3478	136.71	0.2000	
9	6.75	13.0820	109.17	0.2000	
10	7.02	12.5870	171.49	0.2000	
11	7.19	12.2925	120.43	0.2000	
12	7.35	12.0108	140.44	0.2000	
13	7.61	11.6052	126.42	0.2000	
14	7.76	11.3842	114.26	0.2000	
15	7.89	11.2012	101.43	0.2000	
16	7.99	11.0597	137.29	0.2000	
17	8.11	10.8877	93.79	0.2000	
18	8.28	10.6701	98.89	0.2000	
19	8.43	10.4862	74.15	0.2000	
20	8.57	10.3119	64.19	0.2000	
21	8.83	10.0101	85.00	0.2000	
22	9.07	9.7474	85.87	0.2000	
23	9.26	9.5451	82.37	0.2000	
24	9.43	9.3754	54.37	0.2000	
25	9.62	9.1824	46.81	0.2000	
26	9.78	9.0339	69.06	0.2000	
27	9.91	8.9208	44.97	0.2000	
28	10.24	8.6274	52.77	0.2000	
29	10.46	8.4472	71.94	0.2000	
30	10.76	8.2187	93.24	0.2000	
31	11.10	7.9633	51.84	0.2000	
32	11.56	7.6493	47.78	0.2000	
33	11.70	7.5579	43.27	0.2000	
34	12.05	7.3408	71.04	0.2000	
35	12.25	7.2195	59.73	0.2000	
36	12.47	7.0949	88.68	0.2000	
37	12.58	7.0289	77.44	0.2000	
38	12.78	6.9205	50.10	0.2000	
39	12.97	6.8186	81.52	0.2000	
40	13.13	6.7371	72.99	0.2000	
41	13.27	6.6668	84.60	0.2000	
42	13.39	6.6050	62.55	0.2000	
43	13.52	6.5436	69.82	0.2000	
44	13.65	6.4814	64.98	0.2000	
45	13.81	6.4077	98.74	0.2000	
46	13.99	6.3230	78.63	0.2000	
47	14.22	6.2253	61.60	0.2000	
48	14.42	6.1389	72.08	0.2000	
49	14.55	6.0836	73.88	0.2000	

50	14.70	6.0193	61.34	0.2000	
51	14.85	5.9617	62.66	0.2000	
52	14.99	5.9044	73.40	0.2000	
53	15.13	5.8515	83.54	0.2000	
54	15.26	5.8014	92.21	0.2000	
55	15.38	5.7556	104.31	0.2000	
56	15.52	5.7056	86.30	0.2000	C
57	15.69	5.6445	65.48	0.2000	
58	15.88	5.5768	80.87	0.2000	
59	16.03	5.5262	80.34	0.2000	
60	16.22	5.4602	69.59	0.2000	
61	16.40	5.4012	62.34	0.2000	
62	16.60	5.3362	83.94	0.2000	
63	16.78	5.2791	62.83	0.2000	
64	16.98	5.2179	69.38	0.2000	
65	17.16	5.1638	68.60	0.2000	
66	17.27	5.1313	78.50	0.2000	
67	17.47	5.0713	91.99	0.2000	
68	17.67	5.0161	105.23	0.2000	D
69	17.86	4.9616	81.40	0.2000	D
70	18.01	4.9220	109.85	0.2000	
71	18.20	4.8705	101.12	0.2000	
72	18.34	4.8330	112.50	0.2000	
73	18.54	4.7815	98.15	0.2000	
74	18.72	4.7356	179.49	0.2000	
75	18.92	4.6867	232.52	0.2000	A,B
76	19.02	4.6620	192.38	0.2000	C
77	19.23	4.6117	134.85	0.2000	
78	19.37	4.5785	122.24	0.2000	
79	19.53	4.5421	112.89	0.2000	
80	19.68	4.5076	101.30	0.2000	
81	19.85	4.4702	63.61	0.2000	D
82	20.02	4.4323	58.70	0.2000	
83	20.13	4.4067	55.24	0.2000	
84	20.31	4.3679	77.18	0.2000	
85	20.54	4.3203	72.50	0.2000	
86	20.67	4.2930	70.23	0.2000	
87	20.80	4.2676	67.82	0.2000	
88	20.97	4.2332	43.42	0.2000	
89	21.12	4.2036	57.53	0.2000	
90	21.22	4.1828	54.51	0.2000	
91	21.42	4.1443	53.06	0.2000	
92	21.53	4.1240	56.34	0.2000	
93	21.65	4.1020	53.34	0.2000	
94	21.75	4.0830	73.81	0.2000	
95	21.86	4.0623	52.33	0.2000	
96	22.17	4.0067	88.35	0.2000	
97	22.43	3.9598	74.07	0.2000	
98	22.61	3.9301	77.84	0.2000	
99	22.86	3.8873	72.40	0.2000	
100	23.06	3.8540	69.03	0.2000	
101	23.34	3.8080	93.91	0.2000	

102	23.46	3.7883	78.84	0.2000	
103	23.57	3.7715	61.16	0.2000	
104	23.68	3.7544	59.19	0.2000	
105	23.79	3.7372	55.57	0.2000	
106	23.90	3.7198	76.73	0.2000	C
107	24.01	3.7033	51.37	0.2000	
108	24.23	3.6710	75.73	0.2000	
109	24.42	3.6415	52.23	0.2000	
110	24.63	3.6118	68.81	0.2000	C
111	24.98	3.5620	74.13	0.2000	
112	25.12	3.5417	55.78	0.2000	
113	25.32	3.5146	78.33	0.2000	D
114	25.64	3.4713	81.08	0.2000	
115	25.82	3.4480	47.92	0.2000	
116	25.95	3.4304	51.47	0.2000	
117	26.11	3.4107	94.41	0.2000	
118	26.25	3.3925	71.01	0.2000	
119	26.37	3.3766	147.80	0.2000	
120	26.51	3.3592	97.29	0.2000	
121	26.64	3.3436	52.99	0.2000	
122	26.78	3.3259	115.51	0.2000	
123	26.96	3.3042	109.89	0.2000	
124	27.20	3.2764	79.90	0.2000	
125	27.30	3.2640	103.79	0.2000	
126	27.48	3.2428	71.00	0.2000	
127	27.65	3.2239	66.56	0.2000	
128	27.96	3.1887	66.32	0.2000	
129	28.08	3.1753	66.42	0.2000	
130	28.24	3.1571	76.41	0.2000	
131	28.38	3.1425	87.20	0.2000	
132	28.58	3.1205	74.84	0.2000	
133	28.78	3.0991	71.83	0.2000	
134	28.92	3.0853	51.26	0.2000	
135	29.12	3.0642	84.25	0.2000	
136	29.32	3.0433	66.86	0.2000	
137	29.45	3.0301	93.83	0.2000	
138	29.62	3.0137	113.61	0.2000	
139	29.81	2.9949	72.11	0.2000	
140	29.94	2.9820	83.47	0.2000	
141	30.04	2.9719	57.44	0.2000	
142	30.19	2.9580	104.37	0.2000	
143	30.37	2.9405	131.07	0.2000	
144	30.65	2.9148	165.07	0.2000	C
145	30.79	2.9016	187.78	0.2000	C
146	31.02	2.8805	310.34	0.2000	B,D
147	31.24	2.8608	400.24	0.2000	A
148	31.33	2.8531	379.75	0.2000	
149	31.51	2.8365	302.81	0.2000	C
150	31.70	2.8204	261.58	0.2000	
151	31.93	2.8002	164.20	0.2000	
152	32.09	2.7868	112.00	0.2000	
153	32.21	2.7771	125.27	0.2000	

154	32.40	2.7610	86.12	0.2000	D
155	32.63	2.7423	75.98	0.2000	
156	32.81	2.7276	99.33	0.2000	
157	32.98	2.7135	88.14	0.2000	
158	33.12	2.7023	64.86	0.2000	
159	33.49	2.6737	83.56	0.2000	
160	33.68	2.6592	83.77	0.2000	
161	33.87	2.6448	58.41	0.2000	
162	34.13	2.6249	74.22	0.2000	
163	34.29	2.6129	48.87	0.2000	
164	34.47	2.5996	63.90	0.2000	
165	34.68	2.5846	71.03	0.2000	
166	34.95	2.5654	122.64	0.2000	
167	35.15	2.5513	106.15	0.2000	
168	35.25	2.5442	93.29	0.2000	
169	35.49	2.5274	91.55	0.2000	
170	35.66	2.5157	127.69	0.2000	
171	35.78	2.5075	165.67	0.2000	
172	35.97	2.4949	194.99	0.2000	D
173	36.11	2.4857	277.21	0.2000	D
174	36.32	2.4716	450.74	0.2000	C
175	36.70	2.4467	901.27	0.2000	B,C
176	36.82	2.4391	1000.00	0.2000	A
177	37.01	2.4267	933.09	0.2000	C,D
178	37.23	2.4130	524.69	0.2000	
179	37.44	2.4003	351.23	0.2000	
180	37.62	2.3888	225.96	0.2000	
181	37.92	2.3708	168.64	0.2000	
182	38.17	2.3556	166.56	0.2000	
183	38.30	2.3481	90.12	0.2000	B
184	38.51	2.3359	174.76	0.2000	
185	38.65	2.3279	103.36	0.2000	C
186	38.81	2.3182	118.59	0.2000	
187	39.01	2.3072	86.16	0.2000	
188	39.20	2.2963	53.05	0.2000	
189	39.33	2.2893	65.50	0.2000	
190	39.56	2.2762	76.11	0.2000	
191	39.77	2.2647	72.45	0.2000	
192	40.06	2.2488	47.83	0.2000	
193	40.22	2.2405	44.41	0.2000	D
194	40.68	2.2162	51.19	0.2000	D
195	40.89	2.2054	58.83	0.2000	
196	41.13	2.1928	63.52	0.2000	
197	41.32	2.1831	46.00	0.2000	C
198	41.44	2.1772	55.82	0.2000	
199	41.56	2.1711	52.88	0.2000	C
200	41.68	2.1652	52.05	0.2000	C
201	41.90	2.1546	63.31	0.2000	C
202	42.19	2.1404	65.22	0.2000	
203	42.33	2.1336	46.12	0.2000	
204	42.73	2.1144	67.63	0.2000	
205	43.02	2.1009	61.15	0.2000	

206	43.22	2.0915	50.13	0.2000	
207	43.36	2.0852	74.82	0.2000	
208	43.59	2.0746	82.18	0.2000	
209	43.80	2.0652	109.35	0.2000	
210	44.04	2.0545	100.68	0.2000	
211	44.32	2.0422	142.72	0.2000	
212	44.51	2.0339	200.52	0.2000	B,C
213	44.70	2.0257	324.79	0.2000	A,C
214	44.85	2.0192	320.01	0.2000	
215	45.01	2.0123	216.94	0.2000	
216	45.20	2.0045	175.92	0.2000	
217	45.31	1.9997	105.28	0.2000	
218	45.43	1.9949	118.49	0.2000	D
219	45.67	1.9849	103.71	0.2000	
220	45.86	1.9772	93.77	0.2000	C
221	46.06	1.9689	60.48	0.2000	C
222	46.19	1.9636	51.31	0.2000	
223	46.37	1.9565	74.15	0.2000	
224	46.63	1.9462	85.02	0.2000	
225	46.85	1.9376	50.33	0.2000	
226	47.05	1.9299	46.35	0.2000	
227	47.16	1.9255	60.01	0.2000	
228	47.33	1.9192	47.45	0.2000	
229	47.50	1.9127	45.30	0.2000	
230	47.80	1.9013	65.71	0.2000	
231	48.05	1.8921	50.90	0.2000	C
232	48.23	1.8855	44.92	0.2000	D
233	48.44	1.8776	52.79	0.2000	D
234	48.67	1.8692	62.41	0.2000	B
235	49.11	1.8538	62.94	0.2000	A,C,D
236	49.36	1.8448	64.13	0.2000	D
237	49.57	1.8376	60.64	0.2000	
238	49.75	1.8311	44.37	0.2000	
239	50.09	1.8195	54.43	0.2000	
240	50.57	1.8033	55.52	0.2000	C
241	50.79	1.7963	53.63	0.2000	
242	51.46	1.7744	50.34	0.2000	
243	51.68	1.7674	51.40	0.2000	C,D
244	52.03	1.7561	45.59	0.2000	C,D
245	52.33	1.7470	56.35	0.2000	
246	52.49	1.7419	72.21	0.2000	
247	52.76	1.7337	68.34	0.2000	C
248	52.99	1.7266	79.60	0.2000	C
249	53.26	1.7187	51.07	0.2000	
250	53.41	1.7142	47.09	0.2000	
251	53.52	1.7108	46.70	0.2000	
252	53.64	1.7072	43.90	0.2000	
253	53.82	1.7021	63.57	0.2000	
254	54.03	1.6959	49.57	0.2000	C
255	54.22	1.6905	50.72	0.2000	
256	54.38	1.6858	47.49	0.2000	C
257	54.60	1.6796	77.45	0.2000	

258	54.76	1.6750	47.86	0.2000	
259	54.87	1.6719	56.66	0.2000	
260	55.00	1.6682	47.82	0.2000	
261	55.20	1.6627	133.96	0.2000	B,D
262	55.50	1.6543	156.07	0.2000	A,C,D
263	55.64	1.6504	135.69	0.2000	C
264	55.86	1.6446	139.19	0.2000	
265	56.05	1.6394	119.45	0.2000	D
266	56.32	1.6322	83.07	0.2000	
267	56.54	1.6264	68.43	0.2000	C
268	56.70	1.6222	44.60	0.2000	
269	56.84	1.6185	77.51	0.2000	
270	56.97	1.6151	56.30	0.2000	C
271	57.07	1.6125	63.00	0.2000	
272	57.37	1.6048	104.69	0.2000	
273	57.68	1.5970	114.93	0.2000	
274	57.95	1.5902	86.55	0.2000	
275	58.06	1.5874	83.00	0.2000	
276	58.21	1.5837	73.63	0.2000	
277	58.40	1.5790	126.71	0.2000	D
278	58.60	1.5739	159.37	0.2000	C
279	58.78	1.5697	135.60	0.2000	D
280	58.94	1.5658	247.78	0.2000	B
281	59.07	1.5626	244.44	0.2000	
282	59.26	1.5581	337.66	0.2000	A
283	59.44	1.5538	331.09	0.2000	C,D
284	59.58	1.5504	257.93	0.2000	
285	59.83	1.5447	207.32	0.2000	
286	60.18	1.5364	100.20	0.2000	
287	60.36	1.5322	107.39	0.2000	
288	60.55	1.5279	63.73	0.2000	
289	60.73	1.5239	81.40	0.2000	
290	60.92	1.5194	44.82	0.2000	
291	61.17	1.5140	73.66	0.2000	
292	61.49	1.5068	50.07	0.2000	
293	61.73	1.5016	61.28	0.2000	C,D
294	62.06	1.4943	53.47	0.2000	C
295	62.25	1.4903	50.14	0.2000	
296	62.45	1.4859	46.05	0.2000	C,D
297	62.56	1.4835	55.69	0.2000	
298	62.99	1.4745	55.23	0.2000	
299	63.25	1.4690	61.13	0.2000	C
300	63.36	1.4667	67.97	0.2000	
301	63.52	1.4635	43.60	0.2000	
302	63.71	1.4596	54.52	0.2000	C
303	63.99	1.4538	98.31	0.2000	
304	64.28	1.4480	131.66	0.2000	C
305	64.51	1.4434	116.37	0.2000	D
306	64.77	1.4381	210.90	0.2000	B
307	64.91	1.4355	225.89	0.2000	C
308	65.07	1.4323	530.85	0.2000	A,D
309	65.13	1.4310	487.72	0.2000	C

310	65.18	1.4302	472.45	0.2000	C
311	65.32	1.4273	386.40	0.2000	C
312	65.48	1.4243	348.15	0.2000	
313	65.68	1.4204	141.77	0.2000	C
314	65.85	1.4173	160.08	0.2000	
315	66.22	1.4102	94.48	0.2000	C
316	66.43	1.4062	77.57	0.2000	C
317	66.75	1.4002	78.49	0.2000	
318	67.02	1.3953	43.90	0.2000	
319	67.44	1.3876	58.00	0.2000	
320	67.77	1.3817	54.46	0.2000	D
321	68.59	1.3671	43.39	0.2000	A,B,C,D
322	68.86	1.3624	55.77	0.2000	C,D
323	69.21	1.3564	58.77	0.2000	B,C
324	69.58	1.3500	54.21	0.2000	A
325	70.57	1.3335	62.89	0.2000	D
326	71.04	1.3259	53.00	0.2000	
327	71.37	1.3205	48.72	0.2000	C
328	71.86	1.3127	63.41	0.2000	C
329	73.08	1.2938	56.36	0.2000	C
330	73.49	1.2876	49.76	0.2000	B
331	73.87	1.2819	53.96	0.2000	A,C
332	74.04	1.2794	43.27	0.2000	
333	74.21	1.2769	65.43	0.2000	D
334	74.41	1.2739	49.25	0.2000	C,D
335	74.58	1.2714	50.71	0.2000	
336	74.91	1.2667	45.87	0.2000	
337	75.04	1.2648	45.39	0.2000	C
338	75.45	1.2589	50.85	0.2000	C
339	75.91	1.2524	61.40	0.2000	
340	76.04	1.2506	47.18	0.2000	D
341	76.41	1.2454	52.74	0.2000	D
342	76.58	1.2431	62.60	0.2000	D
343	76.70	1.2415	48.25	0.2000	
344	76.83	1.2398	78.16	0.2000	B,C,D
345	76.99	1.2375	70.68	0.2000	
346	77.11	1.2359	77.72	0.2000	A
347	77.33	1.2330	91.97	0.2000	D
348	77.58	1.2296	105.76	0.2000	C
349	77.82	1.2264	60.93	0.2000	B
350	77.97	1.2244	85.50	0.2000	
351	78.28	1.2204	109.19	0.2000	A
352	78.42	1.2185	74.50	0.2000	C
353	78.73	1.2145	83.61	0.2000	C
354	79.24	1.2079	55.19	0.2000	C,D
355	79.82	1.2006	58.14	0.2000	C,D
356	80.33	1.1943	49.46	0.2000	C
357	81.10	1.1849	51.03	0.2000	C
358	81.59	1.1790	44.14	0.2000	C
359	82.08	1.1732	60.25	0.2000	B,D
360	82.45	1.1689	46.27	0.2000	A,C,D
361	82.72	1.1657	49.31	0.2000	C

362	82.86	1.1641	48.12	0.2000	C
363	83.00	1.1625	52.58	0.2000	C
364	83.35	1.1585	49.52	0.2000	
365	83.51	1.1567	44.19	0.2000	
366	84.14	1.1496	54.31	0.2000	D
367	86.94	1.1196	47.10	0.2000	
368	87.13	1.1177	46.10	0.2000	D
369	87.58	1.1131	50.93	0.2000	C,D

Rietveld Refinement using FullProf

Calculation was not run or did not converge.

Integrated Profile Areas

Based on calculated profile

Profile area	Counts	Amount
Overall diffraction profile	34803	100.00%
Background radiation	5902	16.96%
Diffraction peaks	28901	83.04%
Peak area belonging to selected phases	8207	23.58%
Unidentified peak area	20694	59.46%

Peak Residuals

Peak data	Counts	Amount
Overall peak intensity	882	100.00%
Peak intensity belonging to selected phases	195	22.09%
Unidentified peak intensity	687	77.91%

