



UNIVERSIDAD DE CARABOBO  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
ÁREA DE POSTGRADO  
DOCTORADO EN INGENIERÍA  
ÁREA: AMBIENTE



**“DESARROLLO DE CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO  
UTILIZANDO HIDROTALCITAS MODIFICADAS COMO  
SOPORTES. “**

**Autor:  
Ing. Edwin Oviedo**

**Tutor:  
Dr. Carlos Felipe Linares, FACYT-Universidad de Carabobo  
Co-tutor:  
Dra. Sylvette Brunet, IC2MP, Universidad de Poitiers, Francia**

**Valencia, Venezuela, 2018**

## RESUMEN

El hidrotratamiento es extensivamente usado en las refinerías de petróleo para remover algunos elementos indeseables tales como: azufre y nitrógeno, y también reducir el contenido de compuestos aromáticos y poliaromáticos en varias corrientes del proceso de refinación y de los combustibles, ya que estos elementos promueven la lluvia ácida, el calentamiento global y el cambio climático, además son fomentadores de compuestos carcinogénicos. De acuerdo a las regulaciones ambientales actuales, el contenido de azufre en los combustibles tiene que ser reducido dramáticamente en los próximos años en muchos países. Para el 2005, la EPA y la Unión Europea fijaron como límite máximo permisible 50 ppm, y para el 2010, lo fijaron en 10 ppm. Tales especificaciones rigurosas crean un desafío a las refinerías, ya que los actuales catalizadores tradicionales convencionales, cobalto-molibdeno y níquel-molibdeno soportado sobre alúmina, no han podido cumplir cabalmente con estas exigencias.

Este proyecto consiste en la síntesis, caracterización y evaluación catalítica de precursores catalíticos soportados sobre hidrotalcitas terciarias calcinadas del tipo:  $M^{2+}Fe^{3+}Al^{3+}$  ( $M^{2+} = Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$  o  $Mg^{2+}$ ). En este sentido, doce hidrotalcitas terciarias conteniendo  $Fe^{3+}$  y  $Al^{3+}$  como cationes trivalentes y  $M^{2+}$  como catión divalente ( $M = Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$  o  $Mg^{2+}$ ) fueron sintetizadas. Una relación [ $M^{3+}/(M^{3+}+M^{2+})$ ] de 0,22 se mantuvo para todas las síntesis, variando la relación  $Fe^{3+}/Al^{3+}$ . Estas hidrotalcitas fueron calcinadas formándose los óxidos mixtos. Estos óxidos fueron usados como soporte de la fase activa (Mo) y un promotor (Co). Las hidrotalcitas sintetizadas, sus óxidos, los precursores catalíticos y los catalizadores sulfurados fueron caracterizados por diferentes técnicas físico-químicas, tales como: difracción de rayos X (XRD), espectroscopía de infrarrojo usando transformada de Fourier (FT-IR), reducción con  $H_2$  a temperatura programada (TPR- $H_2$ ), desorción de  $CO_2$  a temperatura programada (TPD- $CO_2$ ), análisis químico por fluorescencia de rayos X (XRF), medidas texturales de superficie (área específica BET, volumen y diámetro de poro), análisis elemental, espectrofotometría de rayos X (XPS) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). Para el desarrollo de esta investigación, se contó con los laboratorios de la Unidad de Síntesis de Materiales y Metales de Transición (SIMMET), FACYT, Universidad de Carabobo y del Instituto de Química de Ambiente y Materiales (IC2MP) de la Universidad de Poitiers, Francia. La caracterización se realizó en la FACYT-UC, IVIC de Venezuela, IC2MP, Poitiers, Francia y la Unidad de Catálisis y Química del Estado Sólido de la Universidad de Lille, Francia.

Estos precursores catalíticos fueron probados en las reacciones de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno e hidrogenación (HID) de ciclohexeno, ambas a presión atmosférica, y también en las reacciones de HDS de dibenzotiofeno (DBT) e HID de bifenilo a 40 Bar de presión. En general, la mayoría de estos catalizadores fueron activos para estas reacciones de hidrotratamiento y todos presentaron una alta estabilidad. Para el caso de las reacciones de HDS de tiofeno e HID de ciclohexeno, los catalizadores de CoMo sobre hidrotalcitas calcinadas de NiFeAl y CoFeAl mostraron alta actividad catalítica y/o una mayor selectividad hacia la reacción de HDS de tiofeno que el catalizador referencia CoMo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ . Para el caso de HDS de DBT, los catalizadores CoMo soportados sobre la hidrotalcitas calcinadas MgFeAl y NiFeAl presentaron una mayor selectividad hacia los productos de hidrogenación que el catalizador CoMo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ , esto es una ventaja, ya que lo hace ambientalmente amigable, además de mejorar la calidad del combustible, debido a

que incrementa el número de cetano, así como mayor actividad por área superficial. Para el caso de la HID de bifenilo, los catalizadores CoMo soportados sobre hidrotalcitas calcinadas de NiFeAl y MgFeAl presentaron una mayor actividad catalítica que el catalizador CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, así como, una mayor selectividad hacia el biciclohexil, producto menos contaminante y de mayor calidad. A pesar de que estos catalizadores presentaron un área específica muy baja (la mayoría de ellos entre 30 a 45 m<sup>2</sup>/g), contienen un alto número de átomos de Mo en los bordes de las láminas de los cristales de MoS<sub>2</sub> por unidad de área superficial, lo cual pudiera ser una de las causas de su buena actividad catalítica. En general, en este trabajo se logró sintetizar soportes que, por un lado, incrementaron la actividad de hidrosulfuración tanto de moléculas modelos livianas como de destilado medio, así como una mayor selectividad hacia los productos deseados, que incrementan la calidad del combustible y lo hace menos contaminantes al ambiente.

**Palabras clave:** hidrotalcitas, catalizadores sulfurados, hidrosulfuración, hidrogenación, tiofeno, ciclohexeno, dibenzotiofeno, bifenilo.

**Keywords:** hydrotalcites, sulfide catalysts, hydrodesulfurization, hydrogenation, thiophene, cyclohexene, dibenzothiophene, biphenyl.



UNIVERSIDAD DE CARABOBO  
FACULTAD DE INGENIERIA  
DIRECCIÓN DE ESTUDIOS PARA GRADUADOS  
SECCIÓN DE GRADO



## ACTA DE DISCUSIÓN 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 estudiar la Tesis Doctoral titulada:

**“DESARROLLO DE CATALIZADORES DE  
HIDROTRATAMIENTO UTILIZANDO HIDROTALCITAS  
MODIFICADAS COMO SOPORTES”**

Presentada para optar al grado de **DOCTOR EN INGENIERÍA** por el (la) aspirante:

**EDWIN OVIEDO**  
V.- 11.528.497

Habiendo leído y escuchada la exposición, decidimos que la Tesis cumple con la rigurosidad académica y científica, por lo que se da por **APROBADA**.

En Valencia, a los catorce (14) día del mes de Noviembre del año dos mil dieciocho.

Prof. Carlos Linares, Dr.  
C.I.: 9435775

Prof. Henry Labrador, Dr.  
C.I.: 6728079

Prof. María Carolina Corao, Dra.  
C.I.: 5966736

Prof. Omaira Delgado, Dra.  
C.I.: 12.484.540

Prof. Susana Martínez, Dra.  
C.I.: 11.757.428

FE: 23/10/2018/D6.-

## PRODUCTOS OBTENIDOS DE ESTA TESIS

### a.- PARTICIPACIÓN EN EVENTOS NACIONALES E INTERNACIONALES

1.- XX Congreso Venezolano de Catálisis, 02-04 de Noviembre de 2015, Caracas, Venezuela, **“Catalizadores de hidrotreatmento soportados con hidrotalcitas terciarias calcinadas usadas en reacciones de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno”**

2.- 7<sup>th</sup> International Symposium on the Molecular Aspects of Catalysis by Sulfides – MACS-VII, 22-26 de Mayo de 2016, Doorn, Holanda, **”Calcined tertiary hydrotalcites as supports of CoMo based catalysts for the hydrodesulfurization reaction of dibenzothiophene”**

3. – 7<sup>th</sup> International Symposium on the Molecular Aspects of Catalysis by Sulfides – MACS-VII, 22-26 de Mayo de 2016, Doorn, Holanda, **“CoMo/(mixed Co, Fe and Al oxides) as catalysts of cyclohexene hydrogenation (HYD) and thiophene hydrodesulfurization (HDS) reactions”**

### b.-PUBLICACIONES

1.-Oviedo Edwin, Ayrault Philippe, Brunet Sylvette y Linares Carlos. (2017). **Synthesis and characterization of tertiary hydrotalcites and their oxides:  $Me^{2+}Fe^{3+}Al^{3+}(Me^{2+}=Co^{2+}, Mg^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+})$** . *Revista Ingeniería UC*, 24(3), 341-350.

2.-Oviedo Edwin, Ayrault Philippe, Brunet Sylvette y Linares Carlos (2018). **Reactivity of cyclohexene using ordered mesoporous materials based on calcined CoFeAl hydrotalcite-supported CoMo catalyst**. *Journal of the Iranian Chemical Society*. Berlin: Springer. <https://doi.org/10.1007/s13738-018-1321-3>

## **AGRADECIMIENTOS**

Para la realización de esta tesis, el autor agradece a:

Su tutor académico: Dr. Carlos Linares; a la Unidad de Síntesis de Materiales y Metales de Transición; al Laboratorio de Instrumental; a la Facultad Experimental de Ciencia y Tecnología de la Universidad de Carabobo; al IVIC; al FONACIT por el financiamiento del proyecto, Nro: 2012001441.

Su co-tutora académica: Dra. Sylvette Brunet; al Instituto de Química de Ambiente y Materiales de la Universidad de Poitiers, Francia; a la Unidad de Catálisis y Química del Estado Sólido de la Universidad de Lille, Francia; al Programa de Cooperación de Postgrado Venezuela-Francia por el financiamiento del proyecto Nro: 2013000444; a la Embajada de Francia en Venezuela.

## INDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS.....	v
INDICE DE TABLAS.....	viii
INDICE DE FIGURAS .....	x
CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN.....	1
I.1.-INTRODUCCIÓN.....	1
I.2.- MARCO TEÓRICO .....	2
I.2.1.- Petróleo y ambiente: .....	2
I.2.2.-Gases de efecto invernadero .....	3
I.2.3.- Lluvia ácida.....	3
I.2.4.- Refinación de petróleo y contaminación del ambiente .....	5
I.2.5.- Hidrotratamiento catalítico .....	6
I.2.6.- Catalizadores de hidrotratamiento .....	8
I.2.7.- Química de la hidrodesulfuración.....	9
I.2.8.- Hidrodesulfuración profunda de la gasolina.....	10
I.2.9.- Hidrodesulfuración profunda de diésel.....	13
I.2.10.-Mecanismo de la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.....	13
I.2.11.-Hidrogenación de compuestos poli-aromáticos.....	14
I.2.12.-Hidróxidos laminares dobles.....	16
I.2.13.-Estructura de los HLD .....	17
I.2.14.- Composición de los HLD.....	18
I.2.15.-Método de síntesis de HLD .....	19
I.2.16.- Parámetros de red cristalinos: $a$ , $c$ y $c'$ .....	19
I.2.17- Hidrotalcitas como catalizadores de hidrotratamiento:.....	20
CAPÍTULO II: OBJETIVOS Y JUSTIFICACION DE LA INVESTIGACION .....	22
II.1.- OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	22
II.2.-JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN .....	22
CAPÍTULO III: MATERIALES Y MÉTODOS.....	25
III.1.-SÍNTESIS DE LAS HIDROTALCITAS TERCIARIAS Y SUS ÓXIDOS.....	25
III.2.-PREPARACIÓN DE LOS PRECURSORES CATALÍTICOS .....	26
III.3.-CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS OBTENIDOS.....	26
III.3.1.-Análisis químico por fluorescencia de rayos X.....	27
III.3.2.-Medidas texturales de superficie (área específica BET, volumen y diámetro de poros).....	27
III.3.3.-Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) .....	28
III.3.4.-Difracción de rayos X (XRD) .....	29
III.3.5.-Reducción con H <sub>2</sub> a temperatura programada (TPR-H <sub>2</sub> ) .....	30
III.3.6.-Desorción de dióxido de carbono a temperatura programada (TPD-CO <sub>2</sub> ) .....	31
III.3.7.-Análisis elemental .....	31
III.3.8.-Espectrofotometría de rayos-X (XPS).....	32
III.3.9.-Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) .....	32
III.4.-MEDICIÓN DE LAS ACTIVIDADES CATALÍTICAS.....	34
III.4.1.-Hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno e hidrogenación (HID) de ciclohexeno.....	34
III.4.2.-Hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT) e hidrogenación (HID) de bifenilo.....	36
CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	39

IV.1.-CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS OBTENIDOS .....	39
IV.1.1.-Medidas texturales de superficie (área específica BET, volumen y diámetro de poro) .....	39
IV.1.2.-Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) .....	48
IV.1.3.-Difracción de rayos-X (XRD).....	56
IV.2.-EVALUACIONES CATALÍTICAS USANDO MOLÉCULAS MODELOS LIVIANAS .....	62
IV.2.1.-Hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno e hidrogenación (HID) de ciclohexeno	62
IV.3.- CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS SELECCIONADOS PARA LAS REACCIONES A ALTA PRESIÓN DE HDS E HID DE MOLÉCULAS MODELOS DE CORTES DE DESTILADO MEDIO: DIBENZOTIOFENO (DBT) Y BIFENILO. 74	
IV.3.1.-Análisis químico por fluorescencia de rayos-X.....	75
IV.3.2.-Desorción de dióxido de carbono a temperatura programada (TPD-CO <sub>2</sub> ) .....	75
IV.3.3.- Reducción con hidrógeno a temperatura programada (TPR-H <sub>2</sub> ) .....	76
IV.3.4.-Análisis elemental .....	79
IV.3.5.-Espectrofotometría de rayos-X (XPS) .....	80
IV.3.6.- Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).....	80
IV.4.-EVALUACIÓN CATALÍTICA DE HIDROTRAMIENTO USANDO MOLÉCULAS MODELOS DE CORTE DE DESTILADOS MEDIOS.....	84
IV.4.1.-Hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT) .....	84
IV.4.2.-Hidrogenación (HID) de bifenilo.....	89
CAPÍTULO V: CONCLUSIONES .....	96
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS .....	98
APÉNDICES .....	108
APÉNDICE A: Cálculo para la determinación de la actividad catalítica de las reacciones de HDS de tiofeno e HID de ciclohexeno .....	108
APÉNDICE B: Cálculo para la determinación de la selectividad de las reacciones de HDS de tiofeno e HID de ciclohexeno .....	108
APÉNDICE C: Cálculo para la determinación de la actividad catalítica de las reacciones de HDS de dibenzotiofeno (DBT) e HID de bifenilo.....	109
APÉNDICE D: Cálculo para de la determinación de la selectividad de la reacción de HDS de DBT .....	110
APÉNDICE E: Cálculo para la determinación de la selectividad de la reacción de HID de bifenilo.....	110
APÉNDICE F: Cálculo para la determinación de las actividades catalíticas de HDS de DBT y de sus rutas DSD e HID a la misma presión parcial de bifenilo (0,003 Bar) en la reacción de HID de bifenilo. ....	111
APÉNDICE G: Cálculo para la determinación del grado de sulfuración de los catalizadores sulfurados.....	112
APÉNDICE H: Gráficos anexos .....	114

## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla</b>		<b>Página</b>
1	Demanda mundial para la energía primaria .....	2
2	Composición parámetros cristalográficos para algunas arcillas aniónicas .....	16
3	Radio iónico de algunos cationes (Å) .....	18
4	Parámetros de síntesis de las hidrotalcitas terciarias Fe <sup>3+</sup> , Al <sup>3+</sup> y (Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , o Mg <sup>2+</sup> ) sintetizadas y sus óxidos.....	26
5	Condiciones de análisis de XRD.....	29
6	Medidas de superficie: área específica BET, volumen y diámetro de poro, de todos los sólidos obtenidos.....	40
7	Parámetros de red: a, c y c' de la hidrotalcitas terciarias.....	59
8	Conversión de tiofeno y ciclohexeno usando catalizadores CoMo/CoFeAl en estado estacionario .....	65
9	Actividades catalíticas y selectividad (HDS/HID) para la serie de catalizadores CoMo/CoFeAl tanto para la HDS de tiofeno como para la HID de ciclohexeno a T=325 °C, P=1 Bar, H <sub>2</sub> /alimentación=1800, 33939 ppm S/tiofeno, 7 % en peso de ciclohexeno, solvente: heptano.....	65
10	Conversión de tiofeno y ciclohexeno usando catalizadores CoMo/NiFeAl en estado estacionario .....	68
11	Actividades catalíticas y selectividad (HDS/HID) para la serie de catalizadores CoMo/NiFeAl tanto para la HDS de tiofeno como para la HID de ciclohexeno a T=325 °C, P=1 Bar, H <sub>2</sub> /alimentación=1800, 33939 ppm S/tiofeno, 7 % en peso de ciclohexeno, solvente: heptano.....	68
12	Conversión de tiofeno y ciclohexeno usando catalizadores CoMo/ZnFeAl en estado estacionario .....	71
13	Actividades catalíticas y selectividad (HDS/HID) para la serie de catalizadores CoMo/ZnFeAl tanto para la HDS de tiofeno como para la HID de ciclohexeno a T=325 °C, P=1 Bar, H <sub>2</sub> /alimentación=1800, 33939 ppm S/tiofeno, 7 % en peso de ciclohexeno, solvente: heptano.....	71
14	Conversión de tiofeno y ciclohexeno usando catalizadores CoMo/MgFeAl en estado estacionario .....	74
15	Actividades catalíticas y selectividad (HDS/HID) para la serie de catalizadores CoMo/MgFeAl tanto para la HDS de tiofeno como para la HID de ciclohexeno a T=325 °C, P=1 Bar, H <sub>2</sub> /alimentación=1800, 33939 ppm S/tiofeno, 7 % en peso de	

	ciclohexeno, solvente: heptano.....	74
16	Análisis químico expresado en porcentaje en peso de los precursores catalíticos .....	75
17	Basicidad de los precursores CoMo soportados sobre hidrotalcitas terciarias calcinadas.....	76
18	Análisis elemental de los catalizadores sulfurados CoMo soportados sobre hidrotalcitas terciarias calcinadas, antes de la reacción de HDS de DBT o HID de bifenilo.....	80
19	Promedio de longitud de lámina, grado de apilamiento y frecuencia de fracción Mo de los cristales de MoS <sub>2</sub> sobre los catalizadores sulfurados CoMo soportados sobre hidrotalcitas terciarias calcinadas) .....	82
20	Actividades catalíticas para la HDS de DBT: total, ruta de la DSD, ruta de la HID y selectividad HID/DSD, para una conversión de 30% de DBT, para los catalizadores CoMo soportados sobre hidrotalcitas terciarias calcinadas.....	89
21	Actividad catalítica y selectividad de la HID de bifenilo para 30% de conversión de bifenilo, para los catalizadores CoMo soportados sobre hidrotalcitas terciarias.....	92
22	Comparación de actividades catalíticas de HDS de DBT e HID de bifenilo a la misma presión parcial de bifenilo (0,003 Bar) en la reacción de HID de bifenilo para los CoMo/ (hidrotalcitas terciarias calcinadas) para 30% de conversión de moléculas modelos.....	93
23	Actividades catalíticas de HDS de DBT y conversión % DBT para el catalizador CoMo/MgFeAl(0,32), m <sub>cat</sub> =600 mg, T=340 °C, P=40 Bar, H <sub>2</sub> /alimentación=475, 500 ppm S/DBT, 9500 ppm S/DMDS, solvente: tolueno.....	110
24	Actividades catalíticas de HID de bifenilo y conversión % bifenilo para el catalizador CoMo/NiFeAl(0,54), m <sub>cat</sub> =1000 g, T=340 °C, P=40 Bar, H <sub>2</sub> /alimentación=475, 500 ppm bifenilo, 9500 ppm S/DMDS, solvente: heptano.....	110
25	Presiones parciales de las especies iniciales presentes en la reacción de HID de bifenilo.....	111
26	Presiones parciales de las especies iniciales presentes en la reacción de HDS de DBT.....	112

## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura</b>		<b>Página</b>
1	La demanda para crudos no-convencionales.....	4
2	Crudo Pesado y extra-pesado, Faja del Orinoco.....	5
3	Diagrama de proceso de una refinería, ilustrando los diferentes procesos de hidrotratamiento.....	7
4	Estructura del catalizador CoMo sobre el soporte comercial alúmina.....	8
5	Reactividad de desulfuración de compuestos teniendo en cuenta las diferentes estructuras de anillo.....	10
6	Reacciones de HDS de tiofeno e HID de ciclohexeno.....	11
7	Conversión de ciclohexeno: hidrogenación y deshidrogenación.....	12
8	Mecanismos propuestos para la reacción de HDS de Tiofeno .....	12
9	Mecanismo propuesto para la reacción de HDS de DBT.....	14
10	Orden de reactividad relativa para la hidrogenacion de compuestos aromaticos.....	15
11	Reversibilidad de la reacción primaria del bifenilo.....	15
12	Reacción de bifenilo y su influencia en el número de cetano (NC).....	16
13	Material tipo hidrotalcita .....	17
14	Cromatograma característico que se obtiene de la reacción de HDS de tiofeno.....	35
15	Cromatograma característico que se obtiene de la reacción de HID de ciclohexeno.....	35
16	Cromatograma característico que se obtiene de la reacción de HDS de DBT.....	37
17	Cromatograma característico que se obtiene de la reacción de HID de bifenilo.....	38
18	Isotermas de adsorción/desorción de N <sub>2</sub> de las hidrotalcitas CoFeAl.....	42
19	Isotermas de adsorción/desorción de N <sub>2</sub> de las hidrotalcitas NiFeAl.....	43
20	Isotermas de adsorción/desorción de N <sub>2</sub> de las hidrotalcitas ZnFeAl.....	43
21	Isotermas de adsorción/desorción de N <sub>2</sub> de las hidrotalcitas MgFeAl.....	44
22	Isotermas de adsorción/desorción de N <sub>2</sub> de los óxidos mixtos CoFeAl.....	44

23	Isotermas de adsorción/desorción de N <sub>2</sub> de los óxidos mixtos NiFeAl.....	45
24	Isotermas de adsorción/desorción de N <sub>2</sub> de los óxidos mixtos ZnFeAl.....	45
25	Isotermas de adsorción/desorción de N <sub>2</sub> de los óxidos mixtos MgFeAl.....	46
26	Isotermas de adsorción/desorción de N <sub>2</sub> de los precursores catalíticos CoMo/CoFeAl .....	46
27	Isotermas de adsorción/desorción de N <sub>2</sub> de los precursores catalíticos CoMo/NiFeAl .....	47
28	Isotermas de adsorción/desorción de N <sub>2</sub> de los precursores CoMo/ZnFeAl.....	47
29	Isotermas de adsorción/desorción de N <sub>2</sub> de los precursores CoMo/MgFeAl.....	48
30	Espectro de FT-IR de las HTLc CoFeAl.....	50
31	Espectro de FT-IR de las HTLc NiFeAl.....	50
32	Espectro de FT-IR de las HTLc ZnFeAl.....	51
33	Espectro de FT-IR de las HTLc MgFeAl.....	51
34	Espectro de FT-IR de los óxidos mixtos CoFeAl.....	52
35	Espectro de FT-IR de los óxidos mixtos NiFeAl .....	52
36	Espectro de FT-IR de los óxidos mixtos ZnFeAl.....	53
37	Espectro de FT-IR de los óxidos mixtos MgFeAl.....	53
38	Espectro de FT-IR de los precursores catalíticos CoMo/CoFeAl.....	54
39	Espectro de FT-IR de los precursores catalíticos CoMo/NiFeAl.....	54
40	Espectro de FT-IR de los precursores catalíticos CoMo/ZnFeAl.....	55
41	Espectro de FT-IR de los precursores catalíticos CoMo/MgFeAl.....	55
42	Difractograma de rayos X de las HTLc CoFeAl.....	56
43	Difractograma de rayos X de las HTLc NiFeAl.....	57
44	Difractograma de rayos X de las HTLc ZnFeAl.....	57
45	Difractograma de rayos X de las HTLc MgFeAl.....	58
46	Difractograma de rayos X de los precursores catalíticos CoMo/CoFeAl.....	60
47	Difractograma de rayos X de los precursores catalíticos CoMo/NiFeAl.....	60
48	Difractograma de rayos X de los precursores catalíticos CoMo/ZnFeAl.....	61

49	Difractograma de rayos X de los precursores catalíticos CoMo/MgFeAl..	61
50	Conversión (%) de tiofeno versus tiempo de reacción para la serie de catalizadores CoMo/CoFeAl a T=325 °C, P=1 Bar, H <sub>2</sub> /alimentación=1800, 33939 ppm S/ Tiofeno, Solvente: heptano.....	64
51	Conversión (%) de ciclohexeno versus tiempo de reacción para la serie de catalizadores CoMo/CoFeAl a T=325 °C, P=1 Bar, H <sub>2</sub> /alimentación=1800, 7%. en peso de ciclohexeno, solvente: n-heptano.....	64
52	Conversión (%) de tiofeno versus tiempo de reacción para la serie de catalizadores CoMo/NiFeAl a T=325 °C, P=1 Bar, H <sub>2</sub> /alimentación=1800, 33939 ppm S/ Tiofeno, Solvente: heptano.....	67
53	Conversión (%) de ciclohexeno versus tiempo de reacción para la serie de catalizadores CoMo/NiFeAl T=325 °C, P=1 Bar, H <sub>2</sub> /alimentación=1800, 7%. en peso de ciclohexeno, solvente: n-heptano.....	67
54	Conversión (%) de tiofeno versus tiempo de reacción para la serie de catalizadores CoMo/ZnFeAl a T=325 °C, P=1 Bar, H <sub>2</sub> /alimentación=1800, 33939 ppm S/ tiofeno, Solvente: heptano.....	70
55	Conversión (%) de ciclohexeno versus tiempo de reacción para la serie de catalizadores CoMo/ZnFeAl a T=325 °C, P=1 Bar, H <sub>2</sub> /alimentación=1800, 7%. en peso de ciclohexeno, solvente: n-heptano.....	70
56	Conversión (%) de tiofeno versus tiempo de reacción para la serie de catalizadores CoMo/MgFeAl T=325 °C, P=1 Bar, H <sub>2</sub> /alimentación=1800, 33939 ppm S/ Tiofeno, Solvente: heptano.....	73
57	Conversión (%) de ciclohexeno versus tiempo de reacción para la serie de catalizadores CoMo/MgFeAl a T=325 °C, P=1 Bar, H <sub>2</sub> /alimentación=1800, 7%. en peso de ciclohexeno, solvente: n-heptano .....	73
58	Perfiles de TPR-H <sub>2</sub> de las hidrotalcitas calcinadas.....	78
59	Micrografía HRTEM de los catalizadores sulfurados: (a) CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (b) CoMo/MgFeAl(0,16), (c) CoMo/MgFeAl(0,32), (d) CoMo/CoFeAl(0,42), (e) CoMo/NiFeAl(0,54), y (f) CoMo/ZnFeAl(0,48).....	82
60	Distribución de longitud de láminas de los cristales MoS <sub>2</sub> en los catalizadores sulfurados CoMo soportados sobre hidrotalcitas terciarias calcinadas .....	83

61	Distribución del grado de apilamiento de los cristales MoS <sub>2</sub> en los catalizadores sulfurados CoMo soportados sobre hidrotalcitas terciarias calcinadas .....	83
62	Modelo “RIM-Edge” del catalizador MoS <sub>2</sub> .....	89
63	Selectividad (%) versus conversión (%) de bifenilo, para la reacción de HID de bifenilo, usando el catalizador CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , m <sub>cat</sub> =300 mg, H <sub>2</sub> /alimentación =475, T=340 °C, P=40 Bar, 500 ppm bifenilo, 9500 ppm S/DMDS, solvente: n-heptano.....	94
64	Selectividad (%) versus tiempo de contacto para la reacción de HID de bifenilo, usando el catalizador CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , m <sub>cat</sub> =300 mg, H <sub>2</sub> /alimentación =475, T=340 °C, P=40 Bar, 500 ppm bifenilo, 9500 ppm S/DMDS, solvente: n-heptano.....	94
65	Selectividad (%) versus conversión (%) de bifenilo para la reacción de HID de bifenilo usando el catalizador CoMo/NiFeAl(0,54), m <sub>cat</sub> =1000 mg, H <sub>2</sub> /alimentación=475, T=340 °C, P=40 Bar, 500 ppm bifenilo, 9500 ppm S/DMDS, solvente : n-heptano.....	95
66	Selectividad (%) versus tiempo de contacto, para la reacción de HID de bifenilo usando el catalizador CoMo/NiFeAl(0,54), m <sub>cat</sub> =1000 mg, H <sub>2</sub> /alimentación=475, T=340 °C, P=40 Bar, 500ppm bifenilo, 9500 ppm S/DMDS, solvente : n-heptano.....	95
67	Conversión (%) de DBT versus tiempo de contacto usando el catalizador CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , T=340 °C, P=40 Bar, H <sub>2</sub> /alimentación=475, 500 ppm S/DBT, 9500 ppm S/DMDS, solvente: Tolueno.....	114
68	-Ln(1-X <sub>DBT</sub> ) versus tiempo de contacto, para el catalizador CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , T=340 °C, P=40 Bar, H <sub>2</sub> /alimentación=475, 500 ppm S/DBT, 9500 ppm S/DMDS, solvente: Tolueno.....	114
69	Selectividad versus conversión (%) de DBT para la reacción de HDS de DBT usando el catalizador CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , T=340 °C, P=40 Bar, H <sub>2</sub> /alimentación=475, 500 ppm S/DBT, 9500 ppm S/DMDS, solvente: Tolueno.....	115
70	Selectividad (%) versus tiempo de contacto para la reacción de HDS de DBT usando el catalizador CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , T=340 °C, P=40 Bar, H <sub>2</sub> /alimentación=475, 500 ppm S/DBT, 9500 ppm S/DMDS, solvente: Tolueno.....	115
71	Rendimiento molar (%) versus tiempo de contacto para la reacción de HDS de DBT usando el catalizador CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , T=340 °C, P=40 Bar, H <sub>2</sub> /alimentación=475, 500 ppm S/DBT, 9500 ppm S/DMDS, solvente: Tolueno.....	116

72	Conversión (%) de DBT versus tiempo de contacto para la reacción de HDS de DBT usando el catalizador CoMo/MgFeAl(0,16), T=340 °C, P=40 Bar, H <sub>2</sub> /alimentación=475, 500 ppm S/DBT, 9500 ppm S/DMDS, solvente: Tolueno.....	116
73	-Ln(1-X <sub>DBT</sub> ) versus tiempo de contacto para la reacción de HDS de DBT usando el catalizador CoMo/MgFeAl(0,16), T=340 °C, P=40 Bar, H <sub>2</sub> /alimentación=475, 500 ppm S/DBT, 9500 ppm S/DMDS, solvente: Tolueno.....	117
74	Selectividad (%) versus conversión (%) de DBT para la reacción de HDS de DBT usando el catalizador CoMo/MgFeAl(0,16), T=340 °C, P=40 Bar, H <sub>2</sub> /alimentación=475, 500 ppm S/DBT, 9500 ppm S/DMDS, solvente: Tolueno.....	117
75	Selectividad (%) versus tiempo de contacto para la reacción de HDS de DBT usando el catalizador CoMo/MgFeAl(0,16), T=340 °C, P=40 Bar, H <sub>2</sub> /alimentación=475, 500 ppm S/DBT, 9500 ppm S/DMDS, solvente: Tolueno.....	118
76	Rendimiento Molar (%) versus tiempo de contacto para la reacción de HDS de DBT usando el catalizador CoMo/MgFeAl(0,16), T=340 °C, P=40 Bar, H <sub>2</sub> /alimentación=475, 500 ppm S/DBT, 9500 ppm S/DMDS, solvente:Tolueno.....	118
77	Conversión (%) de bifenilo versus tiempo de contacto para la reacción de HID de bifenilo, usando el CoMo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , m <sub>cat</sub> =300 mg, H <sub>2</sub> /alimentación =475, T=340 °C, P=40 Bar, 500 ppm bifenilo, 9500 ppm S/DMDS, solvente: n-heptano.....	119
78	-Ln(1-X <sub>Bifenilo</sub> ) versus tiempo de contacto para la reacción HID de bifenilo, usando el catalizador CoMo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , m <sub>cat</sub> =300 mg, H <sub>2</sub> /alimentación =475, T=340 °C, P=40 Bar, 500 ppm bifenilo, 9500ppm S/DMDS, solvente: n-heptano.....	119
79	Actividad catalítica versus conversión (%) de bifenilo para la reacción de HID de bifenilo usando el catalizador CoMo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , m <sub>cat</sub> =300 mg, H <sub>2</sub> /alimentación =475, T=340 °C, P=40 Bar, 500 ppm bifenilo, 9500ppm S/DMDS, solvente: n-heptano.....	120
80	Conversión (%) de bifenilo versus tiempo de contacto para la reacción de HID de bifenilo, usando el catalizador CoMo/NiFeAl(0,54), m <sub>cat</sub> =1000 mg, H <sub>2</sub> /alimentación =475, T=340 °C, P=40 Bar, 500 ppm bifenilo, 9500 ppm S/DMDS, solvente: n-heptano.....	120
81	-Ln(1-X <sub>Bifenilo</sub> ) versus tiempo de contacto para la reacción de HID de bifenilo usando el catalizador CoMo/NiFeAl(0,54) m <sub>cat</sub> = 1000 mg, H <sub>2</sub> /alimentación=475, T=340 °C, P=40 Bar, 500 ppm bifenilo, 9500 ppm S/DMDS, solvente : n-heptano.....	121

82	Actividad catalítica versus conversión (%) de bifenilo para la reacción HID de bifenilo usando el catalizador CoMo/NiFeAl(0,54), $m_{\text{cat}}= 1000$ mg, $H_2/\text{alimentación} =475$ , $T=340$ °C, $P=40$ Bar, 500 ppm bifenilo, 9500 ppm S/DMDS, solvente: n-heptano.....	121
83	Conversión (%) de bifenilo versus tiempo de reacción para la reacción HID de bifenilo usando el catalizador CoMo/NiFeAl(0,54), $m_{\text{cat}}=1000$ mg, $H_2/\text{alimentación}=475$ , $T=340$ °C, $P=40$ Bar, 500 ppm bifenilo, 9500 ppm S/DMDS, solvente : n-heptano.....	122

## CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

### I.1.-INTRODUCCIÓN

Hoy en día hay una preocupación creciente y mundial acerca de la protección del medio ambiente. En estos términos se refiere a la energía para el transporte (terrestre, marino, y aéreo) que son los combustibles que mayoritariamente provienen del petróleo, que al entrar en combustión generan compuestos altamente perjudiciales para el ambiente. Esto se refleja en el incremento de normas ambientales más estrictas para el contenido de azufre, dando lugar a la necesidad de producir combustibles con ultra bajo contenido de azufre, con menos de 10 ppm (Stanislaus, Marafi & Rana, 2010). Adicional a esto, se ha venido incrementado la explotación de reservas de petróleo pesado, con alto contenido de compuestos poliaromáticos y compuestos de azufre refractarios, por lo que también se buscan catalizadores con mayor capacidad hidrogenante para hacer frente a estos desafíos, ya que, en varios países, el número de cetano y el contenido de hidrocarburos aromáticos están regulados (Castaño, Van Herk, Kreutzer, Moulijn, & Makkee, 2009a). Como resultado de esto, no es sorpresa que las legislaciones ambientales en el futuro exigirán la reducción de compuestos aromáticos por debajo de 10-15% vol., como ya es exigido en la Unión Europea (Castaño *et al.*, 2009a).

Asimismo, este incremento del uso de crudo pesado, con alto contenido de azufre, también representa un desafío para las unidades de hidrot ratamiento de gasolina, ya que requerirán nuevos catalizadores con mayor rendimiento y mayor selectividad, minimizando la hidrogenación de olefinas C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, y evitando la caída del octanaje de gasolina, es decir, de su calidad (Toba, Miki, Matsui, Harada & Yoshimara, 2007; Villasana *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2015).

Tradicionalmente los catalizadores soportados sobre la alúmina comercial ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) no han podido cumplir con las especificaciones requeridas, así que el desafío es diseñar catalizadores de hidrot ratamiento estables (Castaño, Zepeda, Pawelec, Makkee & Fierro, 2009b).

En las refinerías de petróleo, el principal proceso que se usa para mejorar la calidad del combustible con respecto a estas propiedades es el hidrot ratamiento (HDT). En este proceso, los componentes indeseables presentes en las fracciones de petróleo son removidos usando hidrógeno a altas presiones y altas temperaturas (Topsøe, Clausen & Massoth, 1996).

Por muchas décadas, la alúmina soportando compuestos sulfurados de elementos del grupo 6 de la tabla periódica (Mo y W) juntos con un elemento del grupo 9 (Co) y/o del grupo 10 (Ni), han sido usada en el HDT. Los principales compuestos organosulfurados en los combustibles pertenecen a la familia de compuestos aromáticos de anillos condensados presentes en el diésel, tales como el dibenzotiofeno (DBT). Sin embargo, se ha observado, que la mayoría de los compuestos refractarios hacia la hidrodesulfuración (HDS) son los compuestos organosulfurados de anillos condensados con un grupo alquilo vecino al átomo de azufre (Topsøe *et al.*, 1996).

Para la HDS de estos compuestos se requiere la llamada ruta de hidrogenación (Azizi *et al.*, 2013), donde la hidrogenación previa de uno de los anillos aromáticos condensados ocurre antes de la remoción del átomo de azufre. Con los actuales catalizadores tradicionales convencionales soportados sobre alúmina, condiciones severas de operación, temperatura y presión, son necesarias para que esta ruta de hidrogenación pueda ocurrir de manera

significativa, lo que incrementa sustancialmente los costos de operación (Azizi *et al.*, 2013).

Por otro lado, los hidrocarburos aromáticos policíclicos son peligrosos para los seres vivos y el ambiente, ellos están presentes en el diésel y su presencia puede dar un incremento a la formación indirecta de NO<sub>x</sub> y la formación potencial de material particulado durante la combustión. Además, el alto contenido de estas especies en el diésel produce una caída de su calidad (Castaño *et al.*, 2009a).

El presente trabajo se centró en el uso de óxido homogéneos mixtos provenientes de hidróxidos laminares de dobles (HLD) sintetizadas con un catión divalente y dos cationes trivalentes: Mg<sup>2+</sup>Fe<sup>3+</sup>Al<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>Fe<sup>3+</sup>Al<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>Fe<sup>3+</sup>Al<sup>3+</sup> y Zn<sup>2+</sup>Fe<sup>3+</sup>Al<sup>3+</sup> como soporte de catalizadores sulfurados Co-Mo.

A continuación, en el marco teórico, se describen algunos aspectos generales del crudo extrapesados, refinación de petróleo, contaminación del ambiente derivado del uso de combustibles fósiles, hidrot ratamiento catalítico, mecanismos de hidrodesulfuración, hidrogenación, hidróxidos laminares dobles y su uso como catalizadores de hidrot ratamiento.

## I.2.- MARCO TEÓRICO

### I.2.1.- Petróleo y ambiente:

El petróleo es vital para muchas industrias y también para la manufactura de una amplia variedad de materiales, es y será la principal fuente de energía en el mundo (Fonseca, Pinguelli & Szklo, 2013) (Tabla 1)

**Tabla 1.-** Demanda mundial para la energía primaria, en millones de toneladas de energía (Mtoe)

	<b>2009</b>	<b>2015</b>	<b>2020</b>	<b>2030</b>	<b>2035</b>
<b>Carbón</b>	3294	3944	4083	4099	4101
<b>Petróleo</b>	3987	4322	4384	4546	4645
<b>Gas</b>	2539	2945	3214	3698	3928
<b>Nuclear</b>	703	796	929	1128	1212
<b>Hidráulica</b>	280	334	377	450	475
<b>Biomasa</b>	1230	1375	1495	1761	1911
<b>Otras energías renovables</b>	99	197	287	524	690
<b>Total</b>	<b>12132</b>	<b>13913</b>	<b>14769</b>	<b>16026</b>	<b>16961</b>

*Fuente: Agencia Internacional de Energía (2011)*

Su impacto ambiental usualmente va a depender de la fase del proceso en la industria petrolera, del tamaño y complejidad del proyecto, la naturaleza y toxicidad de los materiales y su concentración después de que se libere o se emane al ambiente y sus

alrededores y, también, de la efectividad de los planes de contingencia, prevención de contaminantes, mitigación y técnicas de control. La intensificación de los gases de efecto invernadero asociados al calentamiento global y cambio climático, lluvia ácida, smog fotoquímico, reducción de la visibilidad atmosférica, destrucción de bosques, agotamiento del ozono, deposición de metales pesados, pobre calidad de las aguas superficiales y subterráneas, contaminación de los suelos y destrucción de los ecosistemas y comunidades, son algunos de los impactos ambientales de la industria de petróleo (Jafarinejad, 2017). Los impactos ambientales del petróleo son a menudo negativos porque son tóxicos a casi todas las formas de vida.

### **I.2.2.-Gases de efecto invernadero**

El término gases de efecto invernadero, generalmente, se refiere a cualquier gas que absorba radiaciones infrarrojas en la atmósfera. Los gases de efecto invernadero incluyen vapor de agua,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , hidroclorofluorocarbonos (HCFCs),  $\text{O}_3$ , hidrofluorocarbonos (HFCs), perfluorocarbonos (PFCs) y hexafluoruro de azufre ( $\text{SF}_6$ ). Los tres principales gases de efecto invernadero relevantes a la industria petrolera son metano, dióxido de carbono y óxido nitroso.

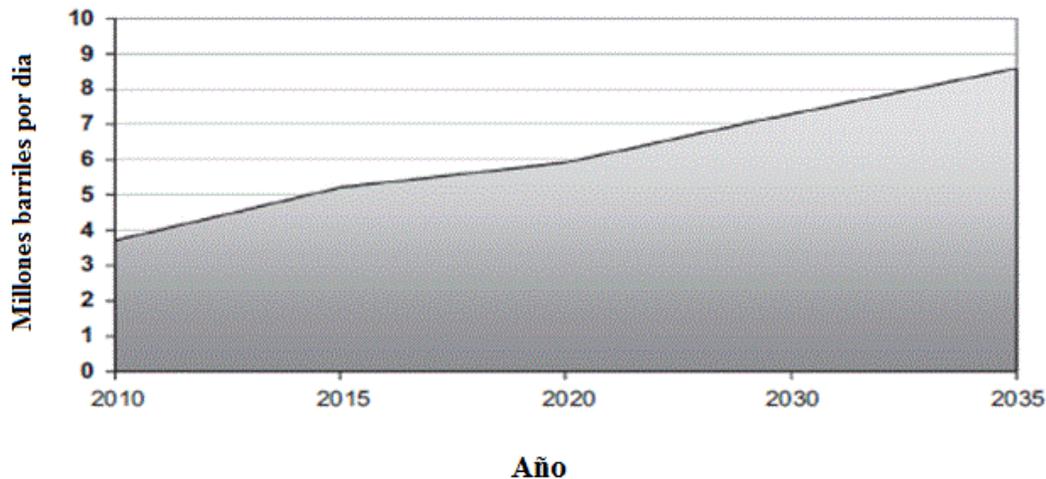
La principal fuente de generación de gases de efecto invernadero de la industria petrolera es la emisión relacionada a la combustión, es decir, la mayoría de las emisiones de los gases de efecto invernadero proviene de la combustión de productos derivados del petróleo. El efecto de estos gases es un fenómeno en el cual la atmósfera del planeta atrapa la radiación emitida por el sol, esto es debido a la presencia de estos gases que permiten la entrada de los rayos del sol, pero retienen el calor cuando estos rayos están de regreso, una vez que han contactado la superficie terrestre. En otras palabras, el efecto invernadero es la retención de una parte de la energía del sol en la atmósfera terrestre en la forma de calor, mayoritariamente en la forma de radiación visible de longitud de onda corta, que penetra la atmósfera, en la forma de radiación infrarroja de longitud de onda más larga. Aunque parte de esta radiación escapa al espacio, mucho de ésta, es absorbida por estos gases en las capas más bajas de la atmósfera. Los gases de efecto invernadero son esenciales para la vida en la Tierra. Sin embargo, la intensificación de su efecto debido al incremento de los niveles de estos gases en la atmósfera es considerada como el principal factor que contribuye al calentamiento global y al cambio climático (Jafarinejad, 2017).

### **I.2.3.- Lluvia ácida**

La lluvia ácida, ocurre cuando las emisiones de la combustión de los combustibles fósiles y otros procesos industriales que están sujetos a complejas reacciones químicas en la atmósfera, caen sobre la Tierra como deposición húmeda ácida (lluvia, nieve, nubes o neblina) o deposición seca (partículas secas y gases). La lluvia y la nieve ya son de naturaleza ácida, pero sólo son consideradas un problema ambiental, cuando su pH es menor a 5. Los dos principales ácidos en la lluvia ácida son el ácido sulfúrico y el ácido nítrico, estos provienen del dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), respectivamente. Otras emisiones que también afectan la acidez son el amoníaco, los compuestos orgánicos volátiles (COV) y el polvo alcalino.

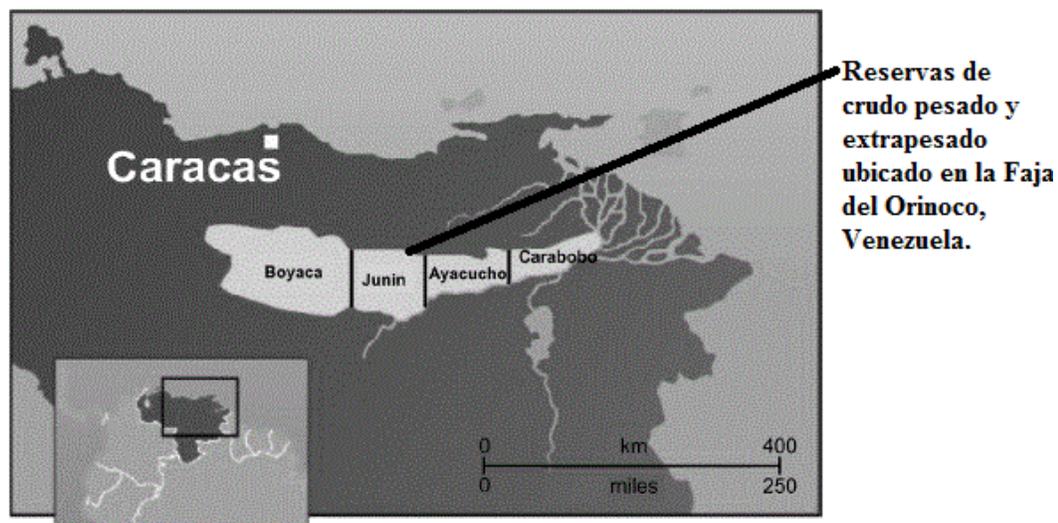
Tal como se mencionó antes, estas emisiones son generadas en la industria petrolera. La lluvia ácida tiene un impacto adverso sobre la superficie de las aguas (lagos y ríos), ecosistemas y animales terrestres y acuáticos suelos, bosques y plantas, así como materiales hechos por el hombre (materiales de construcción, metales, pinturas, textiles, cerámica, cuero, gomas, etc.), visibilidad y la salud del ser humano (Jafarinejad, 2017).

Estos problemas se incrementarán ya que las actuales reservas de crudo liviano convencional se están agotando, por lo tanto, se necesitarán reservas de crudo no convencional para poder suplir la demanda de energía en las próximas décadas y esto incluye al crudo pesado y extra-pesado (Figura 1) (Fonseca *et al.*, 2013). Éstos contienen una mayor concentración de azufre, nitrógeno y metales como níquel y vanadio, así como de compuestos poliaromáticos (Villasana *et al.*, 2013). De acuerdo a Conoco-Phillips, el contenido de azufre en el crudo pesado está entre 500 a 34.000 ppm y el de aromáticos está entre 14 a 75 % (Choudhary & Meier, 2008). La mayoría de las fuentes conocidas de bitumen y crudo pesado y extra-pesado están ubicados en el hemisferio occidental, con el mayor reservorio de crudo pesado y extra-pesado del planeta que se encuentra en Venezuela, con un 55 % de las reservas mundiales (Hein, 2017).



**Figura 1.** Demanda para crudos no-convencionales  
*Fuente: Agencia Internacional de la Energía (2011).*

En Venezuela, la mayoría de las reservas de crudos pesados y extra-pesados se encuentran en la Faja del Orinoco (Figura 2). Entre los principales importadores del crudo venezolano están los más grandes motores de la economía mundial: Estados Unidos, China e India. Este potencial exportador se incrementará en el futuro, lo que pudiese convertir a Venezuela en el principal exportador de crudo (Fonseca *et al.*, 2013), lo que representa un desafío para el mundo, ya que estas fracciones de petróleo pesado son, en general, más difíciles de procesar, y, por consiguiente, disminuyen la eficiencia de la producción de combustibles limpios (Choudhary & Meier, 2008). Ante este escenario, se hace cada vez más necesario, desarrollar procesos y tecnologías que tomen cada barril de crudo pesado y lo conviertan en productos refinados limpios y de mayor valor (Gonçalves *et al.*, 2010).



**Figura 2.,** Crudo Pesado y extra-pesado, Faja del Orinoco.

*Fuente: PDVSA*

#### **1.2.4.- Refinación de petróleo y contaminación del ambiente:**

El incremento del consumo de reservas de crudo pesado y extra-pesado, traerá un aumento de los niveles de azufre y de compuestos poliaromáticos en los combustibles, por ello es obligatorio una reducción de estos parámetros en los combustibles diésel y gasolina. La demanda por el diésel de muy bajo contenido de azufre se ha incrementado significativamente debido a las nuevas y rigurosas legislaciones en el planeta. La Agencia de Protección del Ambiente de Estados Unidos, propuso recientemente regular el contenido actual de azufre de 30 a 10 ppm para 2017, y nuevas regulaciones mucho más estrictas están por venir en el futuro. Por lo tanto, las refinerías en los Estados Unidos y Europa han instalado un gran número de nuevas unidades de hidrotratamiento de destilados medios. Gobiernos de países desarrollados tales como: México, India y China también están imponiendo regulaciones de bajo contenido de azufre, los cuales han incrementado el uso de catalizadores de ultra-profunda hidrodesulfuración alrededor del mundo.

El diésel y la gasolina contienen una amplia variedad de compuestos de azufre heterocíclicos cuyos niveles alcanzan algunas decenas de ppm, lo cuales son difíciles de remover usando los actuales catalizadores tradicionales de hidrotratamiento. Por ejemplo, muchos catalizadores están sometidos al efecto de impedimento estérico durante la adsorción con especies tales como el dibenzotiofeno y el 4,6 dimetildibenzotiofeno, lo cual imposibilita el contacto del átomo de azufre con los sitios activos del catalizador. La remoción de estos compuestos representa un gran desafío para la industria.

Los procesos convencionales de HDS utilizan catalizadores de molibdeno con cobalto o níquel soportado sobre alúmina, los cuales operan entre 350-390 °C y presiones entre 60 y 90 Bar. Actualmente, para la producción de diésel con ultra bajo contenido de azufre, los catalizadores de hidrotratamiento incluyen sulfuros de cobalto-molibdeno (Co-Mo-S) o sulfuros de níquel-molibdeno (Ni-Mo-S) soportados sobre  $\gamma$ -alúmina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Sin

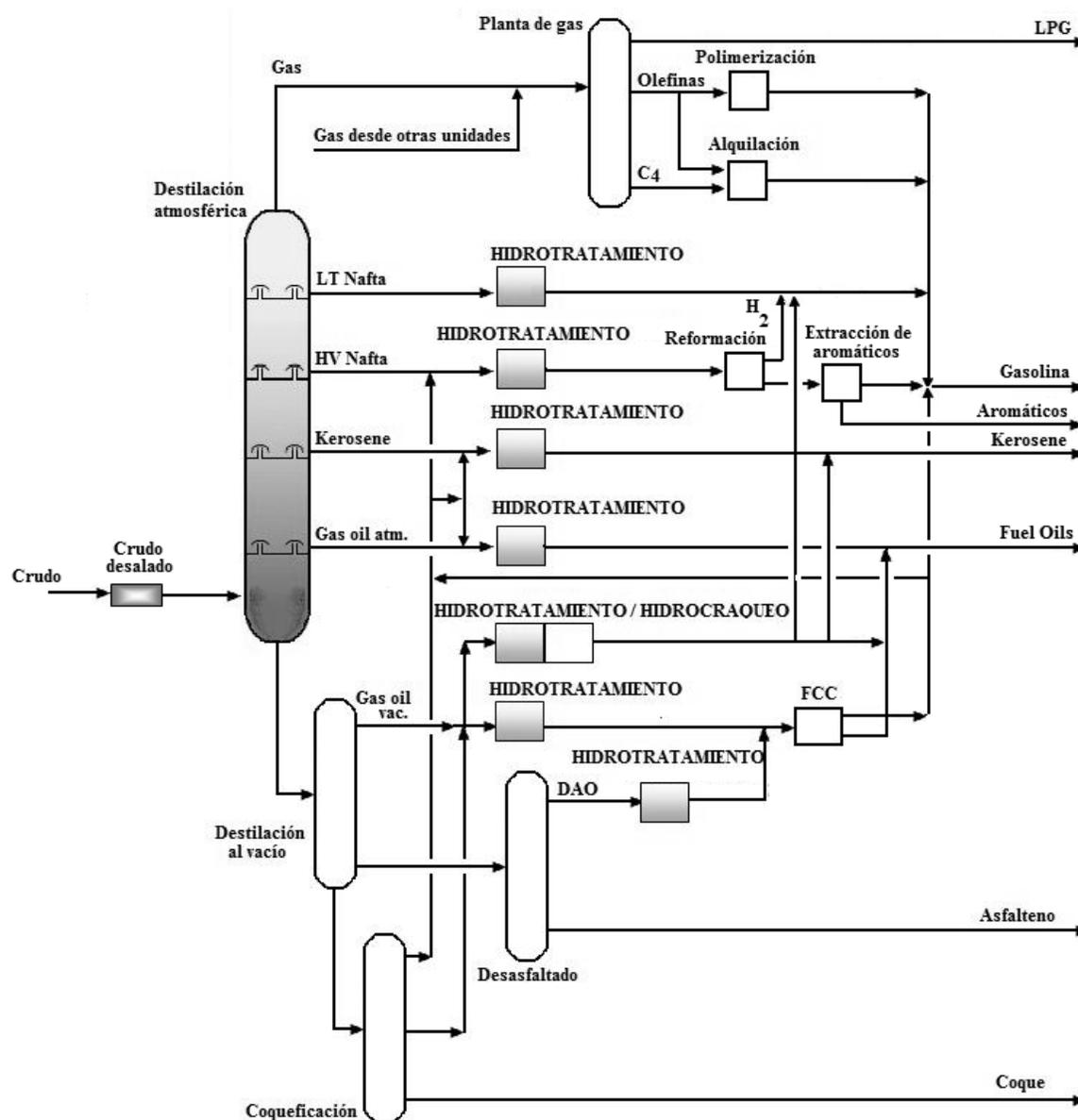
embargo, los catalizadores mencionados sufren de baja actividad para compuestos heterocíclicos si éstos están presentes en concentraciones inferiores a 50 ppm. Para ello, se requiere trabajar a más altas temperaturas y presiones para llevar a cabo la disminución del contenido de azufre a menos de 15 ppm. Sin embargo, el hecho de trabajar a más altas temperaturas, trae consigo otros problemas, como la reducción de la actividad del catalizador, debido a la deposición de carbono sobre su superficie, por lo tanto, es crucial diseñar catalizadores altamente activos para una ultra-profunda desulfuración en condiciones de proceso moderadas (Gupta *et al.*, 2016).

La hidrogenación de compuestos aromáticos es también un asunto esencial para el mejoramiento de la calidad del combustible. Estos compuestos aromáticos son muy peligrosos para los seres vivos y el ambiente, por lo que es necesaria su remoción de los combustibles. Por otro lado, la reducción del contenido de aromáticos mejora el número de cetano, por lo tanto, mejora la calidad del combustible. Altos contenidos de aromáticos en el diésel resultan en un bajo número de cetano y por lo tanto un aumento en las emisiones de NO<sub>x</sub> y de material particulado de diésel (Cooper & Donnis, 1996; Gupta *et al.*, 2016).

Diferentes corrientes de refinación contienen diferentes concentraciones de compuestos aromáticos. Por ejemplo, el SRGO (straight run gas oil) usualmente contiene entre un 25 y 30 % de compuestos aromáticos, mientras que los destilados craqueados, por ejemplo, el LCO (light cycle oil) o CGO (coker gas oil) contienen entre un 50 y 75 % de compuestos aromáticos. Para disminuir el contenido de compuestos aromáticos, se recurre a la hidrogenación, y la industria emplea un proceso en dos pasos: 1.) Una hidrogenación parcial de compuestos aromáticos sobre catalizadores sulfurados convencionales de NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 2.) Hidrogenación profunda sobre catalizadores de metales nobles (Pt o Pd o Pt-Pd) soportados, con tolerancia de azufre mejorada. Recientemente, ha habido algunos progresos hacia los procesos de una sola fase o etapa. El desafío para el diseño de catalizadores es que la hidrogenación de compuestos aromáticos tome lugar durante la desulfuración profunda del diésel. Por lo tanto, el catalizador necesita ser altamente activo hacia la hidrogenación en presencia de compuestos de azufre heterocíclico (Gupta *et al.*, 2016).

### **I.2.5.- Hidrotratamiento catalítico:**

El hidrotratamiento catalítico se refiere a una extensa variedad de procesos en las refinerías (Figura 3), donde ocurren reacciones catalíticas, para el mejoramiento de las diferentes corrientes de petróleo de la refinería, y así cumplir con las exigentes regulaciones ambientales (Pinto, 2011). Estos procesos son: hidrodesulfuración, hidrodesnitrogenación, hidrodesoxigenación, hidrogenación e hidrodesmetalización.



**Figura 3.** Diagrama de proceso de una refinería, ilustrando los diferentes procesos de hidrot ratamiento (Topsøe *et al.*, 1996).

Entre todas ellas, la de mayor resistencia, es la hidrogenación de compuestos aromáticos, la cual toma una gran importancia porque la hidrogenación de compuestos policíclicos aromáticos no toma lugar, hasta que haya ocurrido la saturación del anillo aromático (Broderick, Sapre, Gates, Kwart & Schuit, 1982).

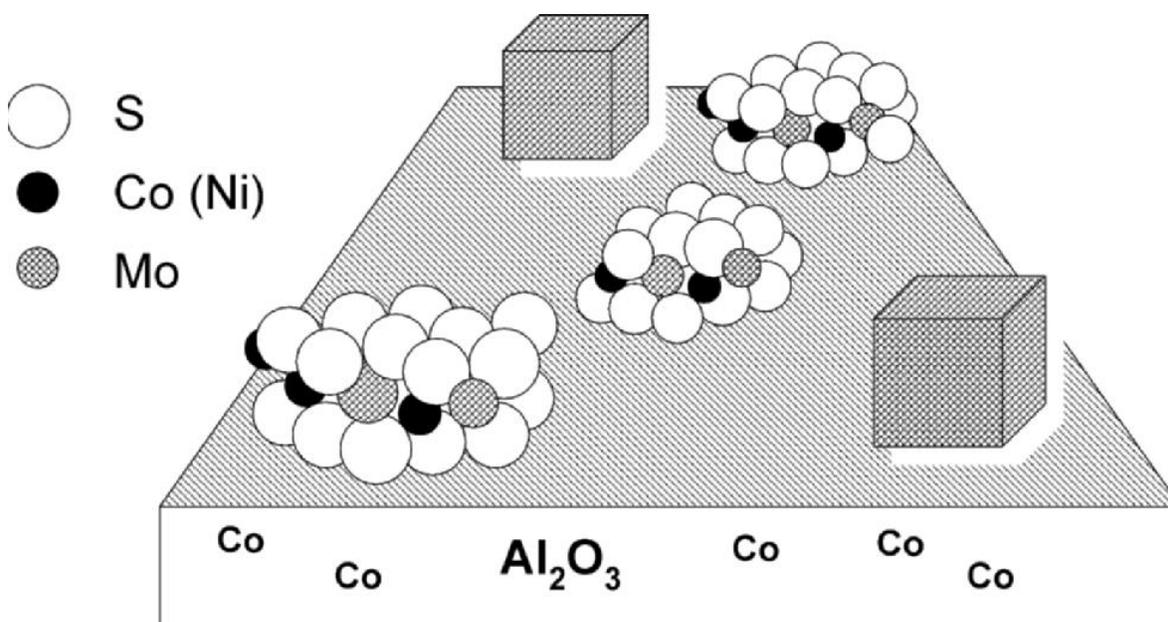
Los productos en los procesos de refinación son también hidrot ratados y son básicamente clasificados de acuerdo a sus puntos de ebullición. La preparación, activación, composición y estructura de los catalizadores en cada proceso son discutidas y analizadas, tomando en consideración las causas asociadas a la desactivación del catalizador, así como la vida del catalizador para cada proceso.

Los cortes de LCO (light cycle oil) y MCO (middle cycle oil) requieren un mayor hidrot ratamiento para obtener una mayor calidad del combustible, debido a su alto

contenido de compuestos de azufre refractario y de compuestos aromáticos policíclicos, el cual resulta en un verdadero problema a las refinerías.

### I.2.6.- Catalizadores de hidrotratamiento

Actualmente, los catalizadores para hidrotratamiento son sulfuros de Mo y/o W soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , y teniendo como promotores sulfuros de Co o Ni. La alúmina es por ahora, el soporte más usado por sus características especiales que lo hacen adecuado en términos de área específica ( $200\text{-}300\text{ m}^2/\text{g}$ ), control del tamaño de poro, afinidad para sulfurar con una alta dispersión, resistencia mecánica y bajo costo. El molibdeno (15 a 20 % en peso de  $\text{MoO}_3$ ) es primeramente impregnado sobre la alúmina, y entonces, los precursores de Co o Ni (1 a 5 % en peso de  $\text{Co}(\text{Ni})\text{O}$ ) son añadidos con la expectativa de impregnar la fase Mo. El catalizador impregnado es cuidadosamente calcinado y sulfurado para un desempeño catalítico estable. Se cree que las especies activas son  $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}$ , mientras que la fase  $\text{Co}(\text{Ni})_9\text{S}_8$  es poco activa. La fase  $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}$  consiste en pequeñas láminas de cristal de S y Co/Mo, tal como lo ilustra la Figura 4 (Mochida & Choi, 2006)



**Figura 4.** Estructura del catalizador CoMo sobre el soporte comercial alúmina.

(Whitehurst, Isoda & Mochida, 1998; Mochida & Choi, 2006)

Parte del CoMo está en contacto con la superficie de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , y se cree que dificulta la sulfuración a la forma activa. Por lo tanto, se cree que los apilamientos multi-láminas, son más activos en los soportes de alúmina. De manera de dispersar el Mo y Co(Ni) a la forma más activa, diversos procedimientos de impregnación han sido desarrollados usando  $\text{P}_2\text{O}_5$  y agentes quelantes. Se creen que las fases  $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}$  son particularmente activas para las reacciones de hidrotratamiento. La fase final de los catalizadores depende de una variedad de factores, dentro de los cuales se pueden mencionar: a) método de síntesis, b) temperatura de calcinación, c) carga del metal, d) sulfuración y e) naturaleza del soporte.

Los catalizadores de Mo promovido con Co son conocidos por ser excelente para las reacciones de HDS y los catalizadores de Mo promovidos con Ni son altamente activos para las reacciones de hidrogenación (HDN). Por otro lado, los catalizadores de W muestran alta actividad hacia la reacción de hidrogenación de compuestos aromáticos (Mochida & Choi, 2006).

Una enorme cantidad de estudios e investigaciones hechas en los últimos años han sido dedicadas al entendimiento de la naturaleza de los sitios activos y el rol de los promotores de Co y Ni. Estudios experimentales de las reacciones de hidrogenación (saturación de los anillos aromáticos) y de reacciones de hidrogenólisis (remoción de heteroátomos) han comprobado que éstas no ocurren en los mismos sitios activos. Topsøe *et al*, en 1996 identificaron las estructuras Co-Mo-S (o Ni-Mo-S), las cuales son responsables del incremento en la actividad catalítica. En estas estructuras Co(Ni)-Mo-S, los átomos promotores de Co o Ni, están localizados en los bordes del cristal MoS<sub>2</sub>. Se cree que los átomos promotores (Co y Ni) mejoran la formación de vacancias de azufre y facilita la creación de nuevos y más sitios activos (Boesen, 2010).

### **I.2.7.- Química de la hidrodesulfuración**

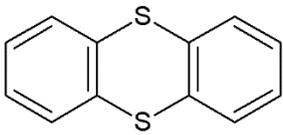
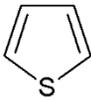
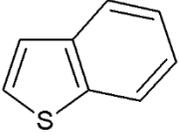
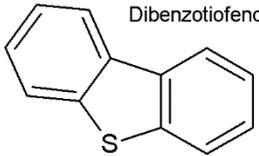
La remoción de azufre de las diferentes corrientes en una refinería de petróleo depende en gran medida de la estructura del compuesto de azufre que está siendo tratada. Los rendimientos de remoción de azufre pueden variar enormemente de una corriente a otra. Generalmente, los compuestos de azufre acíclico, tales como tioles y disulfuros son altamente reactivos y pueden ser removidos bajo muy leves condiciones de reacción. Los compuestos de azufre cíclico saturado, son también altamente reactivos, como el tiofeno y metiltiofeno. Para las estructuras de anillos altamente condensados, la tendencia de la reactividad se revierte y la reactividad disminuye, a medida que se incrementa el tamaño de la estructura del anillo. La razón de tal comportamiento es que hay varias rutas diferentes de conversión química mediante el cual el azufre puede ser removido de la molécula. Por ejemplo, para la HDS de dibenzotiofeno (DBT) se presentan dos rutas de reacción que luego serán discutidas.

Hay dos sitios activos postulados para los catalizadores de HDS: el de desulfuración directa de S y el de hidrogenación. Los centros activos son sitios coordinadamente insaturados (SCI) de fácil acceso para el átomo de azufre. Se cree que la adsorción inicial del compuesto de azufre es mediante enlaces  $\sigma$  en el caso de la remoción directa de S. Sin embargo, en la ruta de hidrogenación, la coordinación del compuesto de azufre, es mediante los enlaces  $\pi$ . Se cree que los grupos S-H vecinos están involucrados en la transferencia de hidrógeno para ambas rutas: desulfuración directa de S (DSD) e hidrogenación (HID). Todavía no están claras las diferencias entre los sitios activos para la remoción de S y el anillo de hidrogenación. H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> y compuestos nitrogenados pueden también coordinarse al centro activo, inhibiendo la hidrodesulfuración.

La ruta de desulfuración directa se hace más difícil a medida que la estructura del anillo se hace más grande porque la estructura aromática se hace cada vez más estable y porque la accesibilidad al S se ve restringida por los anillos. En general, la reactividad de la hidrodesulfuración de los compuestos de azufre disminuye con el incremento del número del anillo (Figura 5). Sin embargo, para la ruta de la hidrogenación ocurre todo lo contrario, a medida que se incrementa el número de anillo, la ruta de HID se hace más fácil.

Otro factor que complica la reactividad, es la proximidad de los grupos alquilo al átomo de azufre en la estructura de anillos aromáticos. Generalmente, cuando los átomos de azufre están rodeados por grupos alquilo en sus adyacencias, su reactividad decrece. Esto ha sido atribuido al impedimento estérico del azufre durante la adsorción en la superficie del catalizador. Este impedimento estérico afecta más severamente a la ruta de la desulfuración directa que a la ruta de hidrogenación. Los grupos alquilo que no están próximos al átomo de azufre tienen un menor efecto. Recientemente, la migración de los grupos alquilo antes de la hidrodesulfuración probó mejorar la ruta de la desulfuración directa en los catalizadores de fuerza o naturaleza ácida. Por esta razón, los catalizadores, los cuales son seleccionados para la reacción de hidrodesulfuración, son a menudo diferentes para los distintos cortes de petróleo: livianos y pesados (Mochida et Choi, 2006).

Estructura de compuesto de azufre      Reactividad Relativa

	Muy rapida
Tiofeno 	2250
Benzotiofeno 	1300
Dibenzotiofeno 	100

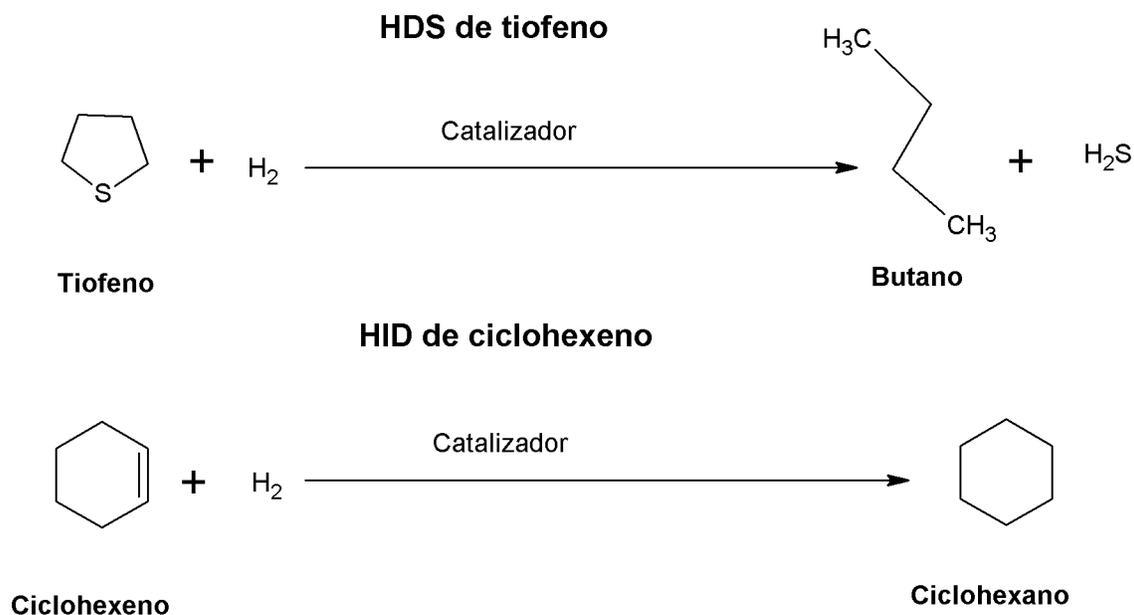
**Figura 5.** Reactividad de desulfuración de compuestos teniendo en cuenta las diferentes estructuras de anillo (Nag, Sapre, Broderick & Gates, 1979; Girgis & Gates, 1991)

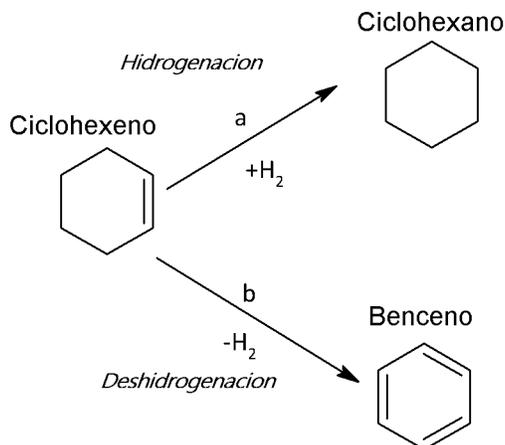
### I.2.8.- Hidrodesulfuración profunda de la gasolina.

Las regulaciones actuales sobre el nivel de azufre aceptado en los combustibles fósiles se están haciendo cada vez más exigentes de manera de proteger al ambiente de los gases de combustión de los motores de vehículo. En el caso del motor de gasolina, en muchos países, el máximo nivel de azufre está en el intervalo de 10 a 50 ppm. Diferentes corrientes son mezcladas para producir la gasolina comercial en una refinería, estos incluyen las que provienen de las unidades de reformado catalítico, alquilación, gasolina cruda de FCC, gasolina de HDS, e hidro craqueo de gasoil de vacío y de residuo. Las corrientes que provienen de las unidades de reformado catalítico y de alquilación están libres de azufre. Sin embargo, las otras corrientes contienen cantidades significativas de compuestos de azufre. Actualmente, los niveles de azufre de tales gasolinas son controladas separadamente antes de mezclar. En general, las grandes contribuciones vienen del proceso de FCC, el cual es responsable del 30 a 40 % de la mezcla de gasolina. A medida que se produce la escisión

de grandes moléculas presentes en las fracciones de petróleo pesado ricos en azufre, se traduce en un aumento del contenido de azufre en la gasolina, la nafta de FCC es responsable del 80 a 90 % del azufre en la mezcla de gasolina (Coelho, Licea, Palacio & Faro, 2015)

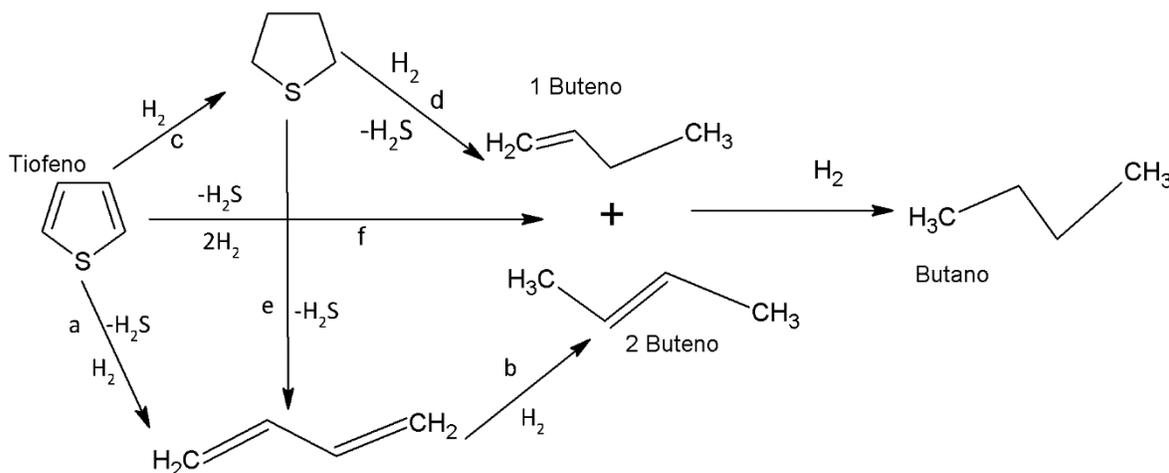
Por lo tanto, estas recientes regulaciones obligan a una hidrodesulfuración más profunda, y al mismo tiempo minimizan la hidrogenación de olefinas, ya que éstas son las mayores fuentes para tener un alto número de octano en la gasolina. Las especies de azufre en la gasolina, están en una forma más fácil de desulfurar. La HDS selectiva sin hidrogenación de olefinas está siendo extensivamente explorada en el presente. Los catalizadores CoMo son ciertamente más selectivos para la hidrodesulfuración con una limitada actividad de hidrogenación que los catalizadores NiMo. Por lo tanto, el Co es usado para este propósito. Los sulfuros de Co insaturados son a menudo postulados como sitios activos para ambas reacciones. La concentración de  $H_2S$  en la HDS puede ser reducida para mejorar la selectividad de hidrodesulfuración. La intención es lograr la máxima desulfuración de compuestos sulfurados, minimizando la hidrogenación de olefinas, ya que preserva el número de octanos de la gasolina, es decir, se conserva su calidad, como se dijo anteriormente. De acuerdo a trabajos anteriores como los de Tétényi, (2006) donde sugiere que para los catalizadores Co(Ni)Mo soportados sobre  $\gamma-Al_2O_3$ , las reacciones de HDS de tiofeno e HID de ciclohexeno ocurren en el mismo sitio activo del catalizador (Figura 6). Es importante destacar que la conversión de ciclohexeno, no implica obligatoriamente una reacción de hidrogenación, también pudiese ocurrir una deshidrogenación de ciclohexeno, generando benceno (Figura 7). (Tétényi, 2006).





**Figura 7.** Conversión de ciclohexeno: hidrogenación y deshidrogenación (Tétényi, 2006).

El tiofeno es una molécula adecuada para estudiar la reacción de HDS, porque contiene un átomo de azufre en un anillo y también es una molécula pequeña, por lo tanto, la hidrodesulfuración de tiofeno ha sido la reacción más estudiada, pero hay un considerable debate sobre su mecanismo (Figura 8). Por ejemplo, ha sido difícil establecer hasta qué punto la prehidrogenación a dihidrotiofeno o tetrahidrotiofeno puede ser necesaria antes de la escisión del enlace C-S (Moses, Hinneman, Topsøe & Norskov, 2007).



**Figura 8.** Mecanismos propuestos para la reacción de HDS de Tiofeno (Courlier, 2001).

Aunque, el ciclohexeno no se encuentra en la corriente de gasolina FCC, esta molécula es a menudo usada como molécula modelo para ensayos de la reacción de hidrogenación. Dependiendo de la naturaleza del catalizador, pudiera ocurrir, además de la reacción de hidrogenación del ciclohexeno, reacciones de deshidrogenación (benceno) y de craqueo catalítico (El Kady, Shaban & Abo El Naga, 2011).

### I.2.9.- Hidrodesulfuración profunda de diésel

La hidrodesulfuración profunda del combustible diésel es actualmente muy importante y un proceso obligatorio en la refinación. Básicamente, la hidrodesulfuración profunda de diésel involucra la extensiva eliminación de especies de azufre refractaria tales como el dibenzotiofeno, y 4,6 dimetildibenzotiofeno. Tal hidrodesulfuración profunda es difícil, porque son compuestos de muy baja reactividad y por la fuerte inhibición por la coexistencia de especies, tales como  $H_2S$ ,  $NH_3$ , especies nitrogenadas e incluso compuestos aromáticos, especialmente cuando los niveles de azufre deben estar por debajo de 10 ppm.  $H_2S$  y  $NH_3$  son producidos durante el hidrotratamiento al reaccionar las especies de azufre y de nitrógeno. Hay cuatro enfoques para mejorar la reactividad, a saber:

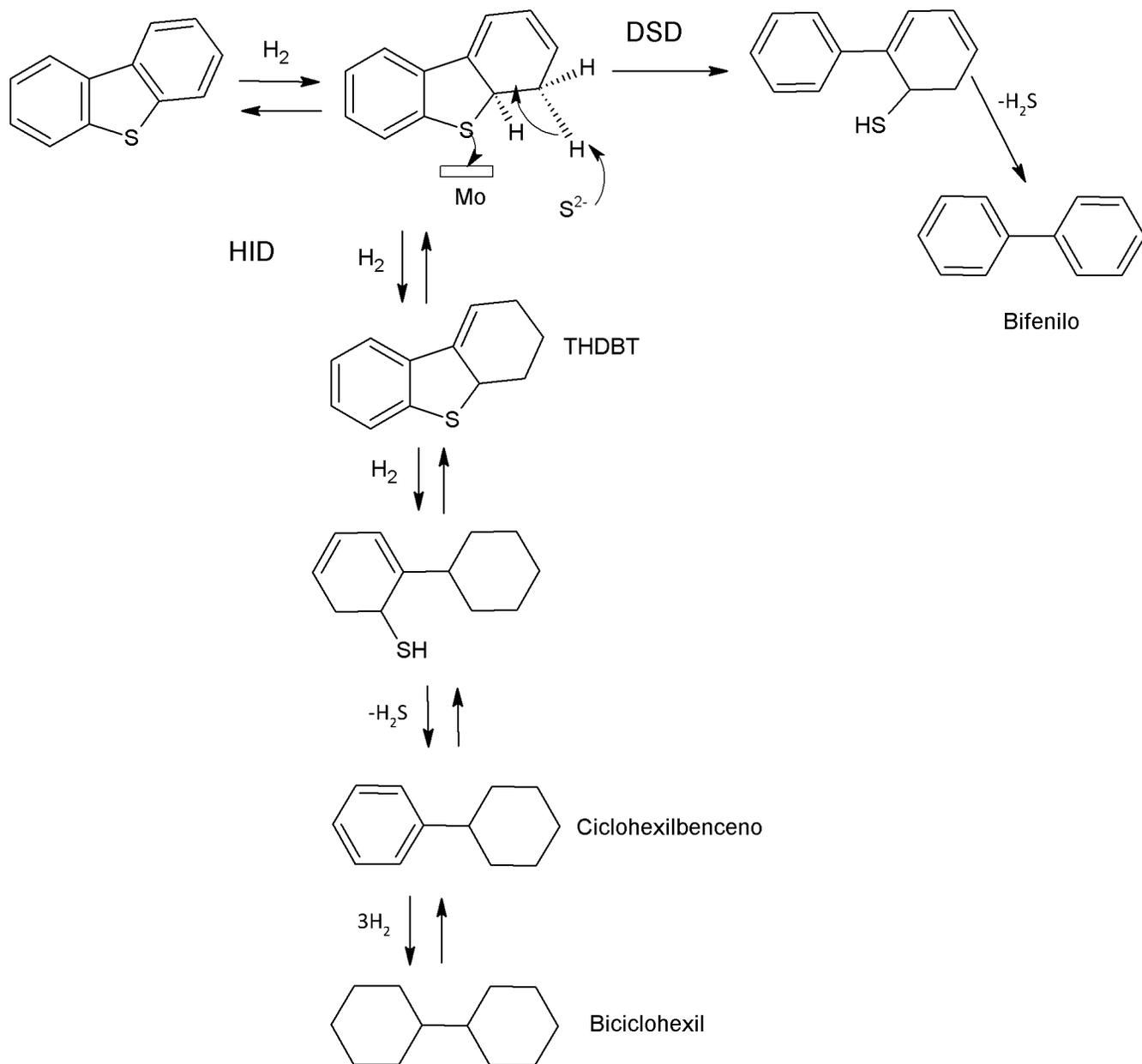
- 1.-Introducción de más sitios activos por impregnación de más metales activos en el catalizador.
- 2.-Remoción o reducción de inhibidores en el proceso durante o antes de la HDS.
- 3.-Diseño de catalizadores noveles (nuevos soportes)
- 4.-Diseño de proceso empleando una serie de catalizadores en dos etapas sucesivas para remover especies de azufre reactiva en la primera etapa, y luego remover las restantes especies de azufre refractarias a menos de 10 ppm, bajo la presencia de  $H_2S$ ,  $NH_3$  y otros restantes inhibidores, tales como especies nitrogenadas y compuestos aromáticos en la otra etapa. El DBT es una de las moléculas refractaria con contenido de azufre, que está presente en altas proporciones en el diésel, por lo tanto, esta molécula merece especial atención para su estudio. Consecuentemente, a menudo es usada como molécula modelo y su HDS ha sido estudiada en profundidad (Wang & Prins, 2008).

### I.2.10.- Mecanismo de la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno:

Las reacciones de hidrodesulfuración son conocidas por proceder por dos vías (Prins *et al.*, 2006) (Figura 9).

**1) Ruta de la Desulfuración Directa (DSD):** En esta vía, el átomo de azufre es removido primero de la estructura y reemplazado por hidrógeno sin hidrogenación de cualquier enlace C-C insaturado. Esta vía se cree que involucra la inserción del átomo metálico en la superficie del catalizador dentro del enlace carbono-azufre en el compuesto de azufre.

**2) Ruta de la Hidrogenación (HID):** En esta vía un anillo aromático adyacente al anillo que contiene el átomo de azufre, es hidrogenado antes de que el átomo de azufre sea removido y reemplazado por el hidrógeno. Adicionalmente, un anillo aromático puede ser hidrogenado después de la remoción del azufre. Las vías de hidrogenación están sujetas a constantes de equilibrio termodinámico. Por lo tanto, los intermediarios hidrogenados parcialmente (tales como el tetrahidrodibenzotiofeno) tienen una más baja concentración de equilibrio a altas temperaturas. De allí que la hidrodesulfuración, vía ruta de hidrogenación, se hace limitada a bajas presiones y a altas temperaturas (Prins *et al.*, 2006)



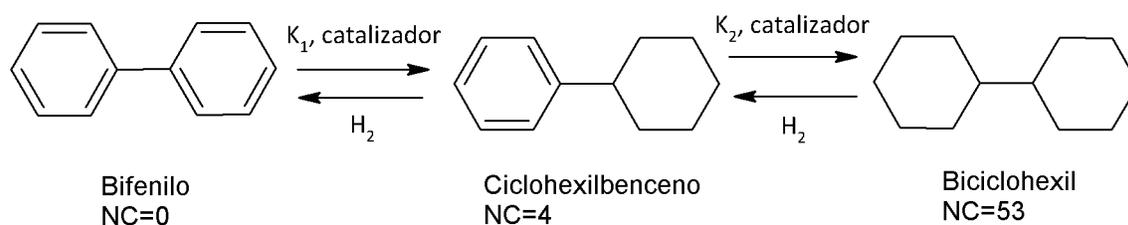
**Figura 9.** Mecanismo propuesto para la reacción de HDS de DBT (Mochida & Choi, 2006; Wang & Prins, 2008)

### I.2.11.-Hidrogenación de compuestos poli-aromáticos:

Mucha atención ha sido enfocada a la saturación de compuestos aromáticos presentes en las diferentes corrientes de refinación de petróleo como diésel y LGO. Esto es porque las reservas de crudo convencional están disminuyendo y al mismo tiempo, hay un incremento del combustible diésel en el mundo. Sin embargo, las altas concentraciones de compuestos aromáticos hacen muy difícil usarlo como combustible, ya que las altas concentraciones de aromáticos disminuyen el número de cetano y también contribuyen a la emisión de material particulado en los gases de combustión (Owusu-Boakye, Dalai, Ferdous & Adjaye, 2006). La hidrogenación de compuestos aromáticos requiere de altas presiones de hidrógeno a



Siendo el bifenilo, el producto mayoritario durante la HDS de diésel, su hidrogenación adecuada y profunda, permite un incremento significativo del número de cetano, por lo tanto de su calidad (Figura 12) (Castaño *et al.*, 2009a)



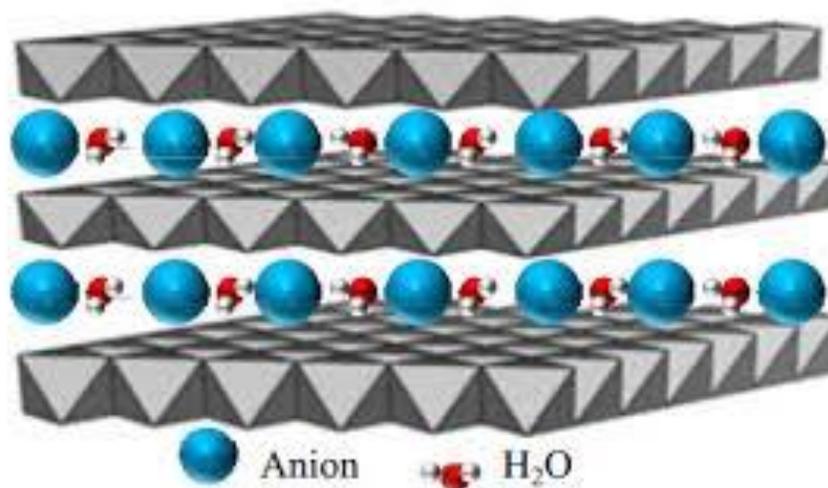
**Figura 12.,** Reacción de bifenilo y su influencia en el número de cetano (NC) (Castaño *et al.*, 2009a)

### 1.2.12.-Hidróxidos laminares dobles:

Las arcillas son los minerales más comunes de la superficie terrestre. Estos materiales pueden aprovecharse para producir catalizadores, intercambiadores iónicos, filtros y otros. (Grim, 1968) (Figura 13). Estas arcillas se clasifican como arcillas catiónicas, las cuales se encuentran en la naturaleza, y están formadas por láminas principales con carga negativa, constituida por aluminosilicatos, y en el dominio interlaminar posee cationes para agentes de compensación, (Tabla 2). También están presentes las arcillas aniónicas, normalmente llamadas hidróxidos laminares dobles (HLD), escasas en la naturaleza, pero fáciles de sintetizar en el laboratorio a bajo costo, las cuales contienen al menos dos cationes en las láminas principales y especies aniónicas contenidas en el dominio interlaminar; son conocidas como compuestos tipo hidrotalcita, por ser éste el mineral más abundante con esta estructura (Cavani, Triffiro & Vaccari, 1991; Herrero, 2008; Zhao *et al.*, 2012).

**Tabla 2.,** Composición de los parámetros cristalográficos para algunas arcillas aniónicas (Cavani *et al.*, 1991)

Mineral	Composición Química	a(nm)	c(nm)	Simetría
Hidrotalcita	$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,305	2,281	Romboédrica
Manasseita	$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,310	1,560	Hexagonal
Piroaurita	$\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,311	2,341	Romboédrica
Sjogrenita	$\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,311	1,561	Hexagonal
Takovita	$\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,302	2,259	Romboédrica
Reevesita	$\text{Ni}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,308	2,305	Romboédrica
Meixnerita	$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,305	2,292	Romboédrica
Coalingita	$\text{Mg}_{10}\text{Fe}_2(\text{OH})_{24}\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,312	3,750	Romboédrica



**Figura 13.**, Material tipo hidrotalcita (Vásquez, 2014)

### I.2.13.-Estructura de los HLD.

Los hidróxidos laminares dobles pueden ser definidos por su espacio interlaminar, composición química, y secuencia de apilamiento. La fórmula general que describe su composición química es:  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+} \cdot [A^{n-}]_{x/n} \cdot mH_2O$ , donde  $M^{2+}$  y  $M^{3+}$  son los metales divalentes y trivalentes, respectivamente, y  $A^{n-}$  es el anión interlaminar. Para explicar la estructura, se tomará el caso de la brucita  $Mg(OH)_2$ , cada ion  $Mg^{2+}$  está rodeado por seis iones  $OH^-$  y los diferentes octaedros comparten aristas para formar láminas infinitas. Las láminas están apiladas unas encima de otra, unidas a través de puentes de hidrógenos. Si algunos de estos iones  $Mg^{2+}$  son reemplazados isomórficamente por cationes de mayor carga, pero radio similar, las láminas tipo brucita quedarán cargadas positivamente. La electroneutralidad global del compuesto se obtiene con la distribución de aniones entre las láminas hidroxiladas junto con moléculas de agua. La densidad de carga positiva de las láminas es proporcional a la relación  $x = M^{3+}/(M^{3+}+M^{2+})$ . En los HLD las capas tipo brucita tienden a empaquetarse entre sí de dos formas diferentes: simetría romboédrica (grupo espacial 3R) o hexagonal (grupo espacial 2H).

Para obtener la estructura hidrotalcita es suficiente sustituir una fracción de cationes  $Mg^{2+}$  por cationes  $Al^{3+}$ , lo que genera así una carga residual positiva en las láminas, esta carga es compensada por aniones y moléculas de agua presentes en la zona interlaminar. El catión trivalente siempre se encuentra en menor cantidad que el divalente, por lo que la carga residual de los primeros obliga a que se distribuyan entre los divalentes y no puedan estar muy cerca entre sí por la repulsión electrostática (regla de Lowstein).

Para obtener un material tipo hidrotalcita,  $x$  debe estar comprendida en el intervalo entre 0,2 y 0,43 (Miyata, 1980); ya que fuera de ese rango se formarían los hidróxidos u óxidos libres del catión en exceso mezclados con la hidrotalcita. A medida que  $x$  aumenta, se incrementa la carga positiva de las láminas, que ha de ser compensada con los aniones situados en la región interlaminar.

Para un valor de  $x < 0,2$  los aniones son insuficientes para mantener las láminas separadas, provocando el colapso, y para valores de  $x > 0,33$  suponen un incremento tal del número de octaedros que contienen Al, que dirigen la síntesis hacia la formación de  $Al(OH)_3$  y de forma análoga, valores inferiores a 0,2 dirigen la síntesis hacia la formación de  $Mg(OH)_2$ .

Los cationes de la hidrotalcita  $Mg^{2+}$  y  $Al^{3+}$ , junto con el anión interlamina, pueden ser sustituidos por otros elementos, con lo que se modifica la basicidad, la distancia entre cationes (parámetro cristalográfico “a”), y el espaciado interlamina (parámetro cristalográfico “c”). En los HLD el entorno octaédrico de los cationes metálicos está lejos de ser un poliedro regular. El octaedro está fuertemente comprimido a lo largo de la dirección del apilamiento. Cuanto mayor es el radio iónico del metal, más comprimido está el octaedro, disminuyendo así el espesor de la lámina “h” y aumentando la distancia entre metales “a” (que es la misma que entre grupos  $OH^-$  en el mismo lado de la lámina). Para cationes metálicos mayores, tales  $Cd^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sc^{3+}$ , o  $La^{3+}$ , el entorno octaédrico es inestable, y el octaedro se abre en el espacio interlamina dando una coordinación 6+1 con una molécula de agua adicional, quedando el catión fuera del centro del plano medio de las láminas (Vásquez, 2014).

#### I.2.14.- Composición de los HLD.

La síntesis de los HLD permite una gran cantidad de opciones, ya que posee un gran número de variables, a saber: naturaleza y relación molar entre cationes, tipo de aniones de la interlámina, cantidad de agua interlamina, morfología y tamaño de cristales.

Los cationes divalentes y trivalentes que aparecen en los HLD son principalmente los del tercer y cuarto período del sistema periódico.

Cationes divalentes:  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , etc.

Cationes trivalentes:  $Al^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ , etc.

También se han obtenido hidróxidos laminares dobles que contienen iones relativamente inestables, como  $V^{3+}$  o iones de metales nobles:  $Ru^{3+}$ ,  $Rh^{3+}$ ,  $Pt^{3+}$  y  $Pd^{2+}$  (Rives, Labajos, Ulbarri & Malet, 1993; Basilea, Fornasaria, Gazzanob & Vaccaria, 2000; Herrero, 2008).

Observando en profundidad el radio de los cationes que forman HLD, se puede notar que la estructura hidrotalcita se forma para un amplio intervalo de radios iónicos: entre 0,65 y 0,80 Å para cationes divalentes, y entre 0,62 y 0,69 Å para cationes trivalentes (con excepción del Al, cuyo radio es 0,50 Å) (Tabla 3) (Cavani *et al.*, 1991).

**Tabla 3.,** Radio iónico de algunos cationes (Å) (Cavani *et al.*, 1991).

<b>M(II)</b>	Be	Mg	Cu	Ni	Co	Zn	Fe	Mn	Cd	Ca
<b>Radio(Å)</b>	0,30	0,65	0,69	0,72	0,74	0,74	0,76	0,80	0,97	0,98
<b>M(III)</b>	Al	Ga	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	In
<b>Radio(Å)</b>	0,50	0,62	0,62	0,63	0,64	0,66	0,69	0,74	0,76	0,81

También es posible preparar compuestos tipo hidrotalcita con más de dos cationes diferentes o con asociación tipo monovalente-trivalente [Li-Al] o divalente-trivalente [Co-Ti] (Herrero, Benito, Labajos, & Rives, 2007; Herrero *et al.*, 2008).

En cuanto al tipo de aniones, en principio no hay limitaciones respecto a la naturaleza de los mismos, el único requerimiento es que no forme complejos con los cationes presentes. Sin embargo, puede haber problemas en la preparación de los compuestos con aniones diferentes al carbonato, debido a la dificultad de eliminar completamente el  $CO_2$  (Miyata, 1983) y a la inestabilidad de algunos aniones en el intervalo de pH en el cual se lleva a cabo la síntesis de los compuestos tipo hidrotalcita, como puede ocurrir con los heteropolianiones tipo Keggin (Herrero, 2008).

El número, tamaño y orientación y fuerza de los enlaces entre los aniones y los grupos hidróxilos de las láminas tipo brucita determinan el espesor de la interlámina y, por lo tanto, modifican el valor del parámetro reticular  $c'$ , mientras que el valor de  $a$  no se ve afectado por la naturaleza del anión.

El agua existente en la interlámina se sitúa en los sitios no ocupados por los aniones y su concentración depende de la temperatura, grado de humedad, naturaleza y concentración de los aniones presentes, condiciones de lavado y secado, y en menor medida, de la naturaleza de los cationes metálicos de las láminas. Cuando se habla del estado de hidratación de los compuestos tipo hidrotalcita se está considerando la hidratación intrínseca, es decir, las moléculas de agua, localizadas en los dominios interlaminares, y no la extrínseca correspondientes a moléculas de agua extra-cristalinas (Vásquez, 2014).

### **I.2.15.-Método de síntesis de HLD.**

Los HLD pueden prepararse empleando diferentes métodos de síntesis, lo que no quiere decir que sean difíciles de preparar compuestos puros, sino que puede utilizarse un método u otro en función de la composición requerida.

*Método de la precipitación a pH constante o co-precipitación.*

La co-precipitación es el método mas usado para la obtención de varios tipos de arcillas sintéticas. Esta basado en la adición lenta de una disolución de sales de cationes divalentes y trivalentes a un reactor que contiene agua o una disolución del anión que se desea incorporar. Una segunda disolución (disolución alcalina) se añade al reactor para mantener el pH a un determinado valor que permita la precipitación simultánea de los hidróxidos a partir de las dos sales metálicas.

El mecanismo de la co-precipitación consiste en obtener láminas tipo brucita con ambos cationes distribuidos y aniones interlaminares solvatados. La observación de los precipitados y la caracterización por difracción de rayos X muestran que la formación de las láminas y del dominio interlaminar tiene lugar rapidamente, sin que tenga lugar un proceso de deslaminación de las láminas tipo brucita(Herrero, 2008).

### **I.2.16.- Parámetros de red cristalinos: $a$ , $c$ y $c'$**

El parámetro  $a$  es la distancia entre dos cationes adyacentes (divalente o trivalente) en la lámina de la hidrotalcita (Cavani *et al.*, 1991; Barbosa, Diaz, Ferreira & Vera, 2005; Oviedo, Ayrault, Brunet & Linares, 2018). Este valor puede ser calculado en el plano (110) tomando el respectivo difractograma, usando la siguiente ecuación:

$$a=2.d_{110} \text{ en } \text{Å} \quad \text{[Ecuación 1]}$$

El parámetro  $c$  es la distancia entre las láminas de la hidrotalcita, el cual depende del contenido de agua, tamaño, orientación y carga del anión (Cavani *et al.*, 1991; Barbosa *et al.*, 2005).

$$c=3.d_{003} \text{ en } \text{Å} \quad \text{[Ecuación 2]}$$

El parámetro  $c'$  calculado de la primera reflexión basal y depende del tipo de anión orgánico,  $c'$  se incrementa linealmente con el número de átomos de carbono en el anión

orgánico y para los halógenos  $c'$  es proporcional a los radios aniónicos (Cavani *et al.*, 1991; Barbosa *et al.*, 2005; Sánchez *et al.*, 2014).

$$c = 3 \cdot c' \text{ en } \text{Å}$$

[Ecuación 3]

### I.2.17- Hidrotalcitas como catalizadores de hidrotratamiento:

Las hidrotalcitas, ya sea como soporte de catalizador, o como catalizador másico, han sido usadas en diversas reacciones de hidrotratamiento, algunas formulaciones han sido patentadas, entre otros, por TEXACO (US 5340466 y US 5441630 de P.S. Dai y col.), los cuales utilizaron hidrotalcitas de magnesio y aluminio (Dai, Sherwood & Petty, 1994; Dai, Sherwood, Martin & Petty, 1995).

Wang *et al.*, en 2015, usaron hidrotalcitas de cinc y aluminio como soportes de catalizadores de cobalto-molibdeno para reacciones de hidrotratamiento de FCC gasolina; estudiaron el efecto de la estructura de poros y la acidez en el desempeño de HDS y los compararon con un catalizador comercial CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los resultados indicaron que los catalizadores preparados con hidrotalcita Zn/Al con alta área específica poseen una alta actividad para la HDS. Los sitios ácidos de Brönsted pudieron reducir el contenido de tioles en el producto hasta cierto punto. Estos catalizadores exhibieron una baja actividad para la HDS en comparación con el catalizador tradicional pero fueron mucho más selectivos hacia la reacciones de HDS en vez de la reacciones de hidrogenación, logrando restringir las reacciones de recombinación entre las olefinas y el H<sub>2</sub>S, lo cual pudiera ser debido a la existencias de sitios ácidos de Brönsted.

Por otro lado, investigadores en 2015, sintetizaron catalizadores másico de níquel, molibdeno y tungsteno y los usaron para reacciones de hidrodeshidrosulfuración de dibenzotiofeno. Los resultados indicaron que la actividad del catalizador depende de la temperatura de sulfuración. Éstos presentaron una alta actividad y capacidad de hidrogenación. Ellos atribuyen estos resultados a la formación de diferentes fases de níquel sulfurado, el cual ayuda a adsorber y disociar la molécula de hidrógeno, logrando que la especies resultantes de hidrógeno pudieran atacar a las partículas de MoS<sub>2</sub> y crear sitios coordinadamente insaturados, lo cual pudiera favorecer la actividad catalítica (Amaya, Alonso-Núñez, Cruz-Reyes, Fuentes & Echevarria, 2015).

Adicionalmente, Coelho *et al.*, en 2015, también trabajaron con hidrotalcitas de cobalto, magnesio y aluminio como catalizadores másico para reacciones de hidrodeshidrosulfuración de tiofeno e hidrogenación de ciclohexeno, los resultados muestran que las actividades catalíticas, tanto para hidrodeshidrosulfuración (HDS) como hidrogenación (HID), se incrementaron con el incremento del contenido de magnesio, lo cual se debe posiblemente a la proporción Co/Mo. A pesar de que hubo una tendencia a la disminución de la selectividad hacia la reacción de HDS a medida que se incrementó la actividad de HDS, la selectividad para la HDS del más activo de los catalizadores fue más alta que el valor obtenido para el catalizador CoMo soportado sobre la alúmina comercial (Coelho, Licea, Palacio, & Faro Jr., 2015).

En la Unidad de Síntesis de Materiales y Metales de Transición, FACYT, Universidad de Carabobo, se han efectuado importantes trabajos con estos materiales aplicados a reacciones de hidrotratamiento, entre ellos esta el trabajo de Álvarez *et al.*, en 2010, el cual consistió en el uso de hidrotalcitas de cinc y aluminio calcinadas como soportes de catalizadores CoMo aplicados en reacciones de HDS de tiofeno, este estudio permitió

determinar la relación óptima Zn/Al para un mayor desempeño catalítico (Álvarez, Tóffolo, Pérez & Linares, 2010). También, Linares *et al.*, en 2015, sintetizaron hidrotalcitas cuaternarias ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Al}^{3+}$ ) calcinadas como soportes de catalizadores CoMo aplicados en reacciones de HDS de tiofeno e HID de ciclohexeno, este estudio determinó que para la relación  $(\text{M}^{3+})/(\text{M}^{3+}+\text{M}^{2+})=0,25$  se obtuvo la mayor selectividad HDS/HID de 2,30 superior a la presentada por el catalizador comercial CoMo/  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

## **CAPÍTULO II: OBJETIVOS Y JUSTIFICACION DE LA INVESTIGACION**

### **II.1.- OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN**

#### **Objetivo General**

#### **DESARROLLAR CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO UTILIZANDO HIDROTALCITAS MODIFICADAS COMO SOPORTES**

#### **Objetivos Específicos**

a.-Sintetizar y calcinar hidrotalcitas terciarias:  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  y  $Mg^{2+}$  con cantidades variables de estos metales por el método de co-precipitación.

b.-Impregnar las hidrotalcitas calcinadas con Co y Mo para la formación de los precursores catalíticos.

c.-Caracterizar los sólidos obtenidos por diferentes técnicas físico-químicas, tales como: difracción de rayos X (XRD), fluorescencia de rayos X (XRF), espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), medidas texturales de superficie (área específica BET, volumen y diámetro de poros), análisis químico, análisis elemental, desorción de  $CO_2$  a temperatura programada (TPD- $CO_2$ ), reducción con  $H_2$  a temperatura programada (TPR- $H_2$ ), espectrofotometría de rayos X (XPS) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).

d.-Evaluar la actividad catalítica de los precursores catalíticos en diferentes reacciones de hidrotratamiento con moléculas modelos: hidrodesulfuración de tiofeno, hidrogenación de ciclohexeno, hidrodesulfuración de dibenzotiofeno e hidrogenación de bifenilo.

### **II.2.-JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN**

En las últimas décadas, la industria de la refinación, se ha visto en el compromiso de encarar diferentes cambios principalmente debido a las severas legislaciones ambientales que establecen la disminución de las emisiones de contaminantes generados por el empleo de combustibles fósiles como son:  $SO_x$ ,  $NO_x$  y los compuestos aromáticos. Estos cambios podrían incluir modificaciones en los catalizadores tradicionales convencionales, procurando así la eficiencia de las actuales tecnologías de hidrotratamiento catalítico.

En este sentido, diferentes estudios se han realizado en el área de la catálisis (Koltai *et al.*, 2002). En el contexto general, se está incrementando la necesidad de mejorar la baja calidad del crudo en combustible limpio debido a tres razones principales: 1.-Incremento rápido del consumo global de energía; 2.-Las legislaciones ambientales se hacen más estrictas. 3.-Declive de las reservas de crudo liviano convencional. Entonces, para poder cumplir con los nuevos desafíos, las refinerías deben remover, aún más las especies de azufre refractarias. La hidrodesulfuración ha sido investigada por muchas décadas. El

tiofeno es la molécula modelo adecuada para estudiar la reacción de HDS porque contiene un átomo de S en un anillo como el benceno y también es pequeña (Moses *et al.*, 2007).

La hidrodesulfuración catalítica de la gasolina es el proceso más comúnmente usado en las refinerías para la remoción de azufre de los combustibles. Sin embargo, en este proceso de alcanzar los más bajos niveles de azufre en la gasolina, hay un problema y es que junto a las reacciones de HDS, también ocurre la hidrogenación de olefinas C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> producidas en la unidad de FCC, y estas olefinas tienen un efecto positivo en el octanaje de la gasolina, es decir su calidad. Por lo tanto, es obligatorio investigar y desarrollar procesos alternativos que permitan lograr la especificación de los más bajos niveles de azufre, mientras se minimiza la pérdida de octanaje, mediante la inhibición de la reacción de hidrogenación de olefinas (Coelho *et al.*, 2015).

Es bien conocido, que los soportes juegan un importante rol en el hidrotratamiento, aunque el soporte catalítico más ampliamente usado en la HDS es la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, muchas investigaciones se han llevado a cabo ya sea modificando o explorando nuevos soportes en orden de mejorar la actividad catalítica. La estructura del poro y la interacción entre el soporte y la fase activa son dos importantes factores que influyen en el desempeño de HDS de los catalizadores (Liu, Zhou, Huang, Cheng & Yuan, 2014), razón por la cual es necesario trabajar en esa dirección: soportes de catalizadores.

En este trabajo, se usó el tiofeno y ciclohexeno como moléculas modelos livianas para investigar el desempeño de los catalizadores sulfurados soportados sobre estos óxidos para las reacciones de HDS e HID, como una medida de evaluar la tendencia de estos catalizadores para la HDS selectiva de naftas craqueadas (Coelho *et al.*, 2015). Aunque, el ciclohexeno no se encuentra en la corriente de FCC, esta molécula es a menudo usada como molécula modelo en la reacción de hidrogenación. Dependiendo de la composición del catalizador, es posible, de lado a la hidrogenación de ciclohexeno, ocurran otros tipos de reacciones como la deshidrogenación o craqueo catalítico (El Kady *et al.*, 2011).

Por otro lado, se ha incrementado el uso de las reservas de crudo pesado, con mayores niveles de azufre y compuestos aromáticos policíclicos y de acuerdo a las regulaciones ambientales actuales, el contenido de azufre en los combustibles tiene que ser reducido dramáticamente como límite máximo permisible 10 ppm (Klimova *et al.*, 2016). Tales especificaciones rigurosas crean un desafío a las refinerías, ya que los actuales catalizadores tradicionales convencionales, cobalto-molibdeno y níquel-molibdeno soportado sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no han podido cumplir cabalmente con estas exigencias. Las refinerías venezolanas no cumplen con el límite de azufre máximo permitido para la gasolina y el diésel, el cual debe ser 0,5 % y los niveles actuales son de 0,7 %, esto evidencia que los procesos actuales requieren de mejoras o el desarrollo de nuevos procesos catalíticos o nuevos catalizadores. Ante esta realidad, los actuales catalizadores tradicionales no podrán satisfacer los requerimientos exigidos para tales desafíos. Para ayudar a las refinerías a reunir las especificaciones de ultra-bajo contenido de azufre en la gasolina y diésel, es fundamental desarrollar nuevos y más efectivos procesos de hidrodesulfuración (HDS) con nuevos catalizadores (Yue *et al.*, 2016), con mayor estabilidad, que aumente el rendimiento y selectividad.

En este trabajo, se usó el dibenzotiofeno como molécula modelo en la reacción de HDS, ya que es uno de los compuestos mayoritarios de los destilados medios, y el bifenilo, como molécula modelo en la reacción de HID, ya que es el compuesto mayoritario en el diésel después de las reacciones de HDS.

Es de resaltar, que este estudio se centró en la síntesis de hidrotalcitas constituidos por tres metales, las así llamadas terciarias: dos cationes trivalentes ( $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$ ) y uno divalente ( $\text{M}^{2+}$ :  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$ ), el cual no hay antecedentes de este tipo de estructura como soporte de catalizadores. También se estudió el efecto del Fe en la estructura laminar doble del soporte catalítico, ya que es conocido que el Fe en la superficie, promueve la disociación del hidrógeno (Parkinson, 2016), el cual es uno de los requisitos que desencadena la reacciones de HDS (González, Alvarado, Ramos, Berhault & Chianelli, 2016).

Es de hacer notar que, en esta investigación, sólo se varió la proporción de cationes trivalentes  $\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$  en la estructura hidrotalcita, aumentándose progresivamente el contenido de hierro, manteniéndose constante la fracción molar del catión divalente, sin que se destruya la estructura laminar doble (anión-catión).

Los HLD se pudieron sintetizar en el laboratorio, presentando así una alta pureza y una estructura homogénea. Por otro lado, se pudieron obtener HLD con una amplia variedad de composiciones diferentes. Los HLD presentan la ventaja que al calcinarlos generan óxidos metálicos mixtos homogéneos muy estables. Esta propiedad hace que estos materiales sean más eficientes en la mejora de la estabilidad térmica y resistencia al fuego. Los HLD como tales, o especialmente, después de su calcinación, presentan muchas aplicaciones industriales y probablemente muchas más se descubrirán y se desarrollarán en el futuro en áreas totalmente inesperadas. Una de las aplicaciones más prometedoras de los HLD se encuentra en la Catálisis Heterogénea, ya sea como catalizadores, o como soporte de catalizadores, debido a las características específicas de sus óxidos obtenidos mediante descomposición térmica controladas (Herrero, 2008), tales como:

- 1.-Área específica alta (de 100 a 300  $\text{m}^2/\text{g}$ ).
- 2.-Efectos sinérgicos entre los elementos, lo que favorece, por ejemplo, propiedades básicas inusuales.
- 3.-Efecto memoria, con reconstrucción de las estructuras bajo condiciones suaves.

En la síntesis de HLD existe un universo de opciones o rutas a seguir, porque son múltiples parámetros a fijar en función del uso de la misma. Esto abre un abanico de oportunidades que esta investigación usó para el desarrollo de nuevas formulaciones que permitieron obtener un soporte óptimo para el hidrotreamiento.

Estudios recientes llevados a cabo demuestran que el uso de hidrotalcitas de Ni-Al como catalizadores másicos, muestran alrededor de dos veces mayor actividad catalítica intrínseca en la HDS que los catalizadores comerciales (Wang *et al.*, 2011) llevando los niveles de azufre de 500 a menos de 20 ppm. Es necesario seguir profundizando en estas estructuras de hidrotalcitas, a fin de adecuarlas a las condiciones reales de HDS de las refinerías venezolanas.

Por todo lo antes expuesto, esta investigación fue necesaria e importante, ya que se centró en desarrollar catalizadores soportado sobre óxidos provenientes de la calcinación de los HLD, para aumentar la actividad catalítica y selectividad hacia los productos deseados (mayor calidad y menos contaminante).

## CAPÍTULO III: MATERIALES Y MÉTODOS

### III.1.-SÍNTESIS DE LAS HIDROTALCITAS TERCIARIAS Y SUS ÓXIDOS

Se sintetizaron cuatro series de hidrotalcitas terciarias HTLc  $M^{2+}Fe^{3+}Al^{3+}(xx)$  conteniendo los cationes trivalentes  $M^{3+} = Al^{3+}$  y  $Fe^{3+}$ , y variando el catión divalente  $M^{2+} = Mg^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  o  $Zn^{2+}$ , donde  $xx$  es la proporción molar ( $Fe^{3+}/Al^{3+}$ ).

Para cada una de las series se variaron las relaciones atómicas molares  $Fe^{3+}/Al^{3+}$  (Tabla 4), manteniendo la relación  $[M^{3+}/(M^{3+}+M^{2+})] = 0,22$ . Las reacciones de co-precipitación se realizaron bajo agitación continua, a temperatura y a presión ambiente, usando dos soluciones.

La primera solución estuvo constituida por las soluciones de las mezclas catiónicas de los metales disolviendo las cantidades adecuadas de:  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (Riedel-de Haên, 98 %),  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (Riedel-de Haên, 98 %), y  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Riedel de Haen, 97 %) o  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (BDH Chemical Ltd, 97 %) o  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Riedel-de Haên, 97 %) o  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Riedel-de Haên, 97 %) en agua destilada con el fin de obtener la concentración catiónica según la literatura consultada (Kustrowski, Rafalska-Lasopcha, Majda, Tomaszewska, & Dziemba, 2001; Oviedo, Ayrault, Brunet & Linares, 2017).

La segunda solución fue preparada disolviendo hidróxido de sodio (Loba Chemie, 98 %) y carbonato de sodio (Riedel de Haen 99,5 %) según la literatura (Ortiz, Zeifert, Hesiquio & Salmones, 2005; Oviedo *et al.*, 2017) de manera de lograr la precipitación de los metales. Una solución de hidróxido de sodio se usó para mantener un pH aproximado de 11 durante toda la co-precipitación (Kustrowski *et al.*, 2001; Oviedo *et al.*, 2017).

La primera solución fue lentamente adicionada sobre la segunda solución bajo agitación constante, a presión atmosférica y temperatura ambiente. Después de la adición total el precipitado formado se dejó agitando a temperatura ambiente por 24 h (Ortiz *et al.*, 2005).

Pasado el tiempo de añejamiento, los sólidos obtenidos se filtraron, se lavaron con suficiente agua destilada hasta alcanzar un pH aproximado de 7 y se secaron en una estufa a 60 °C por 24 h. Dependiendo de los metales usados, la coloración de las hidrotalcitas obtenidas fue diferente (Tabla 4). Luego, cada hidrotalcita fue calcinada en crisoles de porcelana abierto en una mufla (Barnstead Thermolyne 6000 furnace) en atmósfera de aire usando una rampa de calentamiento de 5 °C/min desde temperatura ambiente hasta 700 °C donde las muestras se mantuvieron por 10 h (Ortiz *et al.*, 2005; Oviedo *et al.*, 2017). La nomenclatura de las muestras calcinadas es óxido  $M^{2+}Fe^{3+}Al^{3+}(xx)$  donde  $M^{2+}$ :  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  o  $Mg^{2+}$  y  $xx$  es la proporción molar ( $Fe^{3+}/Al^{3+}$ ). Durante la calcinación, la coloración de los óxidos obtenidos fue diferente (Tabla 4).

**Tabla 4.-** Parámetros de síntesis de las hidrotalcitas terciarias  $M^{2+}Fe^{3+}Al^{3+}$ , ( $M^{2+}$ :  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  o  $Mg^{2+}$ ) sintetizadas y sus óxidos.

Hidrotalcita terciaria	Contenido molar de aluminio	Contenido molar de magnesio	Contenido molar de cobalto	Contenido molar de níquel	Contenido molar de cinc	Color hidrotalcita	Color óxido mixto
HTLc MFeAl(xx)	(±0,01)	(±0,01)	(±0,01)	(±0,01)	(±0,01)		
CoFeAl(0,21)	0,17	0	0,73	0	0	Púrpura	Negro
CoFeAl(0,42)	0,14	0	0,70	0	0	Púrpura	Negro
CoFeAl(0,50)	0,15	0	0,80	0	0	Púrpura	Negro
NiFeAl(0,33)	0,18	0	0	0,85	0	Verde	Negro
NiFeAl(0,54)	0,17	0	0	0,93	0	Verde	Negro
NiFeAl(0,85)	0,16	0	0	0,99	0	Verde	Negro
ZnFeAl(0,10)	0,16	0	0	0	0,62	Crema	Crema
ZnFeAl(0,20)	0,16	0	0	0	0,68	Crema	Crema
ZnFeAl(0,48)	0,15	0	0	0	0,79	Crema	Crema
MgFeAl(0,16)	0,15	0,62	0	0	0	Marrón	Marrón
MgFeAl(0,32)	0,16	0,75	0	0	0	Marrón	Marrón
MgFeAl(0,47)	0,16	0,77	0	0	0	Marrón	Marrón

Los valores entre paréntesis se refieren a la relación  $Fe^{3+}/Al^{3+}$

### III.2.-PREPARACIÓN DE LOS PRECURSORES CATALÍTICOS

Las preparaciones de los precursores catalíticos fueron llevadas a cabo usando las hidrotalcitas terciarias calcinadas como soportes de óxidos metálicos de cobalto y molibdeno.

Las sales de molibdeno y cobalto fueron impregnadas sobre los óxidos  $M^{2+}FeAl(xx)$  usando el método de impregnación de humedad incipiente. Primeramente, el molibdeno fue impregnado en una proporción de 15 % en peso como  $MoO_3$  usando heptamolibdato de amonio (Riedel-de Haën, 98 %), entonces, las muestras fueron secadas a temperatura ambiente por 24 horas. Una vez secadas las muestras, estas fueron impregnadas con nitrato de cobalto (BDH Chemical Ltd., 97 %) en una proporción atómica 3Mo:Co. Después de eso, las muestras también fueron secadas a temperatura ambiente y posteriormente calcinadas a 450 °C por 4 horas usando una rampa de calentamiento 5 °C/min, durante la calcinación, algunas muestras cambiaron de color debido a la formación de los óxidos mixtos.

### III.3.-CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS OBTENIDOS.

Según la metodología propuesta, se sintetizaron y se prepararon los diferentes sólidos: hidrotalcitas terciarias, óxidos mixtos (soportes), precursores catalíticos y catalizadores sulfurados. Todos estos fueron caracterizados por diferentes técnicas físico-químicas con el fin de obtener la mayor información posible sobre sus propiedades fisicoquímicas, así como las propiedades catalíticas de la superficie del catalizador y así poder encontrar los posibles factores responsables del desempeño, actividad y selectividad de una determinada reacción catalítica.

### III.3.1.-Análisis químico por fluorescencia de rayos X

Para realizar un análisis químico que indique la proporción en la que se encuentren las especies constituyentes del sólido, pero sin tener en cuenta el estado de oxidación del elemento en cuestión, suelen utilizarse un equipo de fluorescencia de rayos X. Las medidas de análisis químico se realizaron a los precursores catalíticos, con el fin de obtener su porcentaje en peso en Co, Al, Mo, Ni, Fe, Mg y Zn. Los análisis se efectuaron en un espectrofotómetro de fluorescencia de dispersión de rayos X, Explorer S4, con la siguiente configuración:

a.-Generador de 1 kW

b.-Tubo de rayos X en cerámica con una ventana frontal (ventana ultra fina de 75  $\mu\text{m}$  de Be) y un anticátodo de Rh.

c.-Analizador de cristales: LiF200, PET y XS-55.

Esto se realizó en el Instituto de Química de Ambiente y Materiales de la Universidad de Poitiers, Francia

**Fundamentos de la técnica:** en la espectroscopia de fluorescencia de rayos X, se irradia la muestra con un espectro, intenso continuo y característico, procedente de un tubo de rayos X con un blanco de Rh. El tubo funciona al potencial más alto posible, de hasta 100 kV, para producir un intervalo de longitudes de onda lo más amplio posible. Si la radiación cae sobre un átomo, los rayos X de longitud de onda igual o inferior al límite de absorción  $K$  pueden extraer un electrón  $K$  del átomo. Después de extraído el electrón  $K$ , en el interior del átomo se produce un efecto cascada. Esto significa que primero se emite una línea  $K$  como radiación fluorescente. Esto deja un hueco en un nivel  $L$ , cae entonces un electrón del tercer nivel para llenar este tercer hueco, y así sucesivamente. Los electrones de las capas  $L$  y  $M$  pueden extraerse de manera similar, pudiendo emitirse las líneas  $L$  y  $M$ . La radiación emitida pasa a un analizador capaz de separar la radiación fluorescente en sus longitudes de onda constituyentes. El analizador de cristal es LiF, que sirve como una rejilla de difracción. El detector barre entonces las diversas longitudes de onda y mide la intensidad de cada una (Castellan, 1987).

### III.3.2.-Medidas texturales de superficie (área específica BET, volumen y diámetro de poros)

Se determinó el área específica, volumen de poro y diámetro de poro a los sólidos obtenidos. Se empleó un sistema de adsorción de gas TRISTAR 3000. La adsorción-desorción de nitrógeno se realizó a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ . Se desgasificó bajo un vacío secundario durante 12 horas a  $250\text{ }^\circ\text{C}$  y durante 12 horas a  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . La ecuación BET se utilizó para calcular el área específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) de las muestras a presiones relativas entre 0,05 y 0,25. El tamaño promedio de poro (nm) se obtuvo por la desorción y adsorción de la rama de la isoterma de la desorción y adsorción de nitrógeno usando el enfoque de Barret-Joyner-Halenda (BJH). La distribución del tamaño de poro se calculó por la rama de desorción de la isoterma usando el modelo BJH. El volumen del microporo se estimó por el método de t-plot (Harkin-Jura) y el volumen total de poro se determinó en  $P/P_0=0,96$ . Esto se realizó en el Instituto de Química de Ambiente y Materiales de la Universidad de Poitiers, Francia.

**Fundamentos de la técnica:** para determinar el área específica de los distintos sólidos sintetizados se utiliza la adsorción de nitrógeno según el método de BET (Sing *et al.*, 1985); el cual consiste en determinar la cantidad de un gas (usualmente  $\text{N}_2$ ) necesaria para

formar una monocapa sobre la superficie de la muestra a la temperatura criogénica. Generalmente, las mediciones son llevadas a cabo utilizando una muestra evacuada, encerrada en una cámara y enfriada en un baño de nitrógeno líquido a la cual se admite la entrada de cantidades conocidas del gas. La medición de la presión de gas y de los cambios de presión permite determinar el punto en el cual se forma la monocapa. Estos datos establecen también el volumen de gas que compone la monocapa, y en consecuencia el número de moléculas. Un cálculo a través de una ecuación da luego el área específica de la muestra. La ecuación que describe la isoterma de adsorción BET, se indica a continuación:

$$\frac{P}{n(P^0 - P)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c-1}{n_m c} \times \frac{P}{P^0} \quad [\text{Ecuación 4}]$$

Donde

$n$  = la cantidad de gas adsorbido a la presión de trabajo

$P^0$  = presión inicial de saturación o presión de vapor del gas licuado a la temperatura de adsorción

$P$  = presión de saturación o presión de vapor del gas licuado a la temperatura de adsorción

$n_m$  = cantidad adsorbida para formar la monocapa

$c$  = constante relacionada exponencialmente con la energía de adsorción de la capa adsorbida.

Normalmente, para determinar el área específica se trabaja en el intervalo en que se cumple la linealidad de esta ecuación en función de la relación  $P/P^0$ , que suele corresponder al intervalo  $P/P^0$  que se encuentra entre 0,05 y 0,30. Una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa ( $V_m$ ), se puede determinar el área específica ( $S_{BET}$ ) de la muestra (área específica BET) (Sing *et al.*, 1985), a partir de la siguiente ecuación:

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot A \cdot N}{M} \quad [\text{Ecuación 5}]$$

donde  $A$  es el número de Avogadro,  $M$  es el volumen molar del gas y  $N$  el área ocupada por cada molécula de  $N_2$  adsorbida ( $0,162 \text{ nm}^2$ ).

A partir del estudio de numerosos resultados experimentales, se han clasificado las isotermas de adsorción en seis tipos característicos según la clasificación de la IUPAC. Los primeros cinco tipos de la clasificación (I a V) fueron propuesto originalmente por Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S. y Teller E. y es conocida como la clasificación BDDT, también referenciada como clasificación de Brunauer. La isoterma del Tipo VI es más reciente y se le conoce como isoterma escalonada (Sing *et al.*, 1985).

### III.3.3.-Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

Los análisis de FT-IR, se realizaron a los sólidos obtenidos, con el fin de determinar la presencia de los grupos funcionales y las bandas características de cada compuesto en un rango de barrido entre  $4000 \text{ cm}^{-1}$  y  $400 \text{ cm}^{-1}$ .

Las muestras se prepararon utilizando como base el KBr anhidro a una relación 1:3 de muestra y KBr. Los sólidos se colocaron en un mortero de ágata para ser mezclados uniformemente; posteriormente se llevó la mezcla a una prensa con la finalidad de formar una pastilla, la cual se analizó utilizando un espectrofotómetro de infrarrojo, marca

Shimadzu FTIR-480 ubicado en el Laboratorio de Instrumentación de la Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología (FACYT), Universidad de Carabobo.

El empleo de la espectroscopia vibracional (FT-IR) proporciona información útil sobre la muestra, ya que el espectro vibracional es muy sensible a la estructura microscópica y a los enlaces dentro del cristal, es decir, depende de las fuerzas interatómicas en el cristal. Esta técnica se ha utilizado para identificar la naturaleza y simetría de los aniones interlaminares y la posible presencia de otras fases no cristalinas distintas a las hidrotalcitas existentes como impurezas.

**Fundamento de la técnica:** la espectroscopia de infrarrojo se basa en la absorción molecular de energía en la región infrarroja del espectro electromagnético. Un compuesto orgánico origina una serie de bandas de absorción (o de transmisión) que no son suficientes para la total identificación del mismo, aunque si son útiles para indicar la presencia de determinados grupos funcionales. Este instrumento IR hace uso de un interferómetro y la conversión rápida de los interferogramas mediante algoritmos basados en la transformada de Fourier en espectros de absorción o transmisión convencionales, lo que requiere un microprocesador como parte esencial del instrumento (Valcárcel & Gómez, 1988).

### III.3.4.-Difracción de rayos X (XRD)

Las muestras se prepararon siguiendo el método del polvo, el cual consiste en colocar el sólido finamente dividido en un portamuestra adecuado, posteriormente se hizo pasar el rayo de luz proveniente de un tubo de cobre. En este análisis se utilizó un difractómetro Phillips PW 3442, ubicado en el Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), en la Tabla 5, se muestran las condiciones:

<b>Parámetros</b>	<b>Valores</b>
Radiación de cobre: CuK ( $\alpha$ ). $\lambda$ .	1,54060 Å
Voltaje	30 Kv
Intensidad de corriente	20 mA
Velocidad de goniómetro	0,1° (2 $\theta$ /min)
Ángulo de barrido	5° y 80° (2 $\theta$ )

*Fuente: Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC)*

Luego de obtenidos los difractogramas y utilizando el software del equipo, se determinó las posibles fases presentes.

**Fundamentos de la técnica:** es una técnica que permite determinar la estructura de una partícula. El fundamento de la difracción de rayos X radica en que un cristal es una distribución regular en el espacio de sus átomos, iones o moléculas constituyentes siendo la distancia entre ellos del orden de magnitud de la longitud de onda de los rayos X. El espacio entre dos átomos vecinos en una red cristalina actúa como pequeños agujeros por los que la luz pasa y produce difracción

Un rayo difractado puede definirse como un rayo compuesto de un gran número de rayos dispersados que se refuerzan mutuamente. La difracción es, por tanto, esencialmente un fenómeno de dispersión. Los átomos dispersan la radiación incidente en todas direcciones,

y en algunas direcciones los rayos dispersados estarán completamente en fase y por tanto se refuerzan mutuamente para formar rayos difractados.

Los rayos dispersados estarán completamente en fase si esa diferencia de fase es igual a un número entero  $n$  de longitudes de onda, esto se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$n\lambda = 2d.\text{sen}\Theta \quad \text{[Ecuación 6]}$$

Donde:

$n$  = número entero que indica el orden de refracción

$\lambda$  = longitud de onda

$d$  = distancia entre los planos de la red cristalina.

$\Theta$  = ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

Esta relación se conoce como Ley de Bragg y establece la condición esencial que debe cumplirse para que ocurra la difracción,  $n$  se denomina orden de difracción y debe ser un número entero consistente con  $\text{sen}\Theta$  menor o igual que 1.

En resumen, la difracción es esencialmente un fenómeno de dispersión en el que cooperan un gran número de átomos. Puesto que los átomos están dispuestos periódicamente en una red, los rayos dispersados por ellos tienen unas relaciones de fase definidas entre ellos, estas relaciones de fase son tales que en la mayoría de las direcciones se produce una interferencia destructiva, pero en unas pocas direcciones se produce una interferencia constructiva y se forman rayos difractados. La dispersión de rayos-x por un átomo es la resultante de la dispersión por cada electrón. Un difractograma de rayos-X recoge los datos en función del ángulo ( $2\Theta$ ), obteniéndose una serie de picos. Los datos más importantes obtenidos a partir de un difractograma son los siguientes: a.-Posición de los picos expresado en valores de  $\Theta$ ,  $2\Theta$ , b.-Intensidad de pico, las intensidades se pueden tomar como alturas de los picos o para trabajos de más precisión: las áreas. Al pico más intenso se le asigna un valor de 100 y el resto se re-escala respecto a éste, c.- Perfil de pico. Aunque se utiliza menos que los anteriores la forma de los picos también proporciona información útil sobre la muestra analizada. Su principal aplicación es la identificación de fases. Una fase cristalina dada siempre produce un patrón de difracción característico, bien esté en estado puro o como constituyente de una mezcla. Este hecho es la base para el uso de la difracción como método de análisis químico. El análisis cualitativo se realiza mediante la identificación del patrón de esa fase. Para la identificación cualitativa se usó el software *Powder Diffraction File* (PDF), el cual contiene información cristalográfica y bibliográfica para gran cantidad de fases cristalinas de materiales inorgánicos, minerales, productos farmacéuticos, etc. (Cortes, Martínez & Valencia, 2006).

### III.3.5.-Reducción con H<sub>2</sub> a temperatura programada (TPR-H<sub>2</sub>)

Las medidas de TPR fueron realizadas en el equipo micromeritics Autochem II 2920. Las muestras fueron colocadas en una celda de cuarzo a presión atmosférica y se calentaron a 300 °C a una rampa de 10 °C.min<sup>-1</sup> (flujo de helio 20 mL.min<sup>-1</sup>). Las muestras fueron mantenidas por 30 min a 300 °C y luego enfriadas a 25 °C por 30 min bajo una corriente de helio. Entonces se llevó a cabo el experimento de reducción térmica desde temperatura ambiente hasta alcanzar los 1000 °C a una rampa de 5 °C.min<sup>-1</sup> bajo una mezcla de gases de 10 % H<sub>2</sub>/He (flujo de gas 20 mL.min<sup>-1</sup>). Las señales obtenidas fueron capturadas en un

computador empleando un software especializado. Esto se realizó en el Instituto de Química de Ambiente y Materiales de la Universidad de Poitiers, Francia

**Fundamento de la técnica:** los métodos que implican reacciones a temperatura programada, involucran un cierto grupo de técnicas, en las cuales se monitorea una reacción mientras la temperatura aumenta linealmente en el tiempo. La instrumentación de estos sistemas es relativamente simple. Para la reducción y oxidación a temperatura programada, TPR y TPO (por sus siglas en inglés) respectivamente, se tiene el reactor cargado con la especie a analizar controlada a través de un proceso que calienta el reactor a una velocidad que por lo general oscila entre 0,1 a 20 °C/min. Un detector de conductividad térmica mide la cantidad de hidrógeno u oxígeno contenida en la mezcla gaseosa antes y después de reacción. Para la TPR se utiliza generalmente una mezcla al 5 % H<sub>2</sub> en Ar, para TPO 5 % O<sub>2</sub> en He para optimizar la diferencia de conductividad térmica entre el reactivo y el gas de arrastre. Con este tipo de sistema, un espectro de TPR o TPO viene dado por el consumo de hidrógeno en función de la temperatura. También está la desorción de CO<sub>2</sub> a temperatura programada, donde se mide el volumen de CO<sub>2</sub> liberado en función de la temperatura, es un monitoreo, en el cual la temperatura aumenta linealmente en el tiempo (Pinto, 2011). El análisis se realizó en el Instituto de Química de Ambiente y Materiales de la Universidad de Poitiers, Francia.

### **III.3.6.-Desorción de dióxido de carbono a temperatura programada (TPD-CO<sub>2</sub>)**

Las mediciones de la basicidad de los precursores catalíticos se efectuaron a través de un sistema de desorción de dióxido de carbono a temperatura programada (TPD-CO<sub>2</sub>). Las muestras se activaron bajo un flujo de helio, a una velocidad de calentamiento de 10 °C por minuto y 30 mL/min a 600 °C durante 1 hora. Después se retornó a 50 °C, donde las muestras se saturaron con 5 % de CO<sub>2</sub> para el ensayo de TPD, en helio durante 30 minutos y luego fueron calentadas desde 50 hasta 600 °C, usando helio como gas de transporte. El agua formada se atrapó en una mezcla de isopropanol-nitrógeno líquido. Este análisis se realizó en el Instituto de Química de Ambiente y Materiales de la Universidad de Poitiers, Francia. Tiene el mismo fundamento de la TPR-H<sub>2</sub>, explicado en la sección anterior.

### **III.3.7.-Análisis elemental**

El análisis elemental (C, H, N y S) de los catalizadores sulfurados frescos, previos a la reacción de HDS de DBT o HID de bifenilo, fue llevado a cabo en un CE Instruments EA1110CH. El análisis elemental se puede definir como el conjunto de operaciones que permite conocer cuáles son los elementos y en qué proporción se encuentran en un compuesto químico. Este equipo fue usado para la cuantificación simultánea de carbono, nitrógeno, azufre e hidrógeno, donde el promedio de incertidumbre es 5 %. Esto se realizó en el Instituto de Química de Ambiente y Materiales de la Universidad de Poitiers, Francia.

**Fundamento de la técnica:** el método analítico empleado por el equipo para la determinación del contenido elemental es la combustión en un horno de resistencia con un potente tubo de combustión de cerámica que alcanza temperaturas de hasta 1550 °C permitiendo la determinación precisa y reproducible de sulfatos en las muestras. Para el análisis de los gases de combustión se emplean celdas infrarrojas que detectan un solo elemento. La muestra es quemada bajo flujo de oxígeno a una temperatura de hasta

1550 °C, programable exactamente en pasos de 1 °C. Los gases liberados durante la combustión (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y SO<sub>2</sub>), son dirigidos primero hacia un filtro de polvo y después hacia una celda infrarroja para H<sub>2</sub>O previamente calentada. Seguidamente pasan por una trampa de absorción del vapor de agua, y después el CO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub> secos pasan de nuevo por celdas infrarrojas (Palacio, 2010).

### III.3.8.-Espectrofotometría de rayos-X (XPS)

Los catalizadores sulfurados CoMo, previos a la reacción de HDS de DBT o HID de bifenilo, fueron analizados por espectrofotometría de rayos X (XPS) usando un espectrómetro Axis Ultra<sup>DLD</sup> (Kratos Analytical) con una fuente monocromática de Al K<sub>α</sub>(1486,6 eV). Fue analizada una superficie de 300 x 700 μm<sup>2</sup>. Para la calibración, se usó como carga de referencia la línea C1s a 284,8 eV. Los espectros de las regiones limitadas fueron adquiridos a energías de 20 eV. También fueron analizados por esta técnica, los precursores catalíticos y los soportes. Esto se realizó en el Unidad de Catálisis y Química del Estado Sólido de la Universidad de Lille, Francia

**Fundamento de la técnica:** para determinar el estado de oxidación de elementos presentes en la superficie de los materiales, se emplea la técnica de espectroscopia foto-electrónica de rayos-X (XPS, por sus siglas en inglés). Esta técnica consiste básicamente en la excitación, mediante un haz de rayos-X, de los niveles más internos de los átomos, provocando la emisión de fotoelectrones que proporcionan información sobre la energía de cada nivel atómico y, por tanto, sobre la naturaleza de cada átomo emisor, indicando: estado de oxidación, naturaleza del enlace químico y composición elemental. Puesto que la energía del haz es  $h\nu$ , si el fotoelectrón sale con una energía cinética  $E_K$ , la diferencia entre ambas indica la energía de enlace ( $E_B$ ) del electrón al átomo en particular, la cuál es característica para cada elemento. Es decir, que todo se resume en medir la velocidad de los electrones emitidos mediante el espectrómetro, según la siguiente ecuación:

$$E_B = h\nu - E_K \quad [\text{Ecuación 7}]$$

Para ello, es necesario trabajar en condiciones de ultra-alto vacío (UHV por sus siglas en inglés). Esto se consigue mediante el uso de bombas turbo-moleculares y bombas iónicas apoyadas por bombas mecánicas. Esta técnica permite obtener la composición química de diversas superficies de materiales (Pinto, 2011).

### III.3.9.-Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Los catalizadores sulfurados, previos a la reacción de HDS de DBT o HID de bifenilo, fueron analizados por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, para determinar la frecuencia de molibdeno ( $f_{Mo}$ ) en la posición de borde de la lámina del cristal de MoS<sub>2</sub>, la longitud promedio de la láminas y grado promedio de apilamiento de las láminas de los cristales de MoS<sub>2</sub>, contando al menos 500 partículas. Las muestras fueron trituradas hasta obtener un polvo fino, una pequeña cantidad fue diluida ultrasónicamente en etanol. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión fueron tomadas usando un microscopio de transmisión electrónica 200 Kv JEOL<sup>TM</sup>-2010 equipado con una cámara digital.

**Fundamento de la técnica:** es una técnica que permite visualizar las muy diminutas láminas de los cristales de MoS<sub>2</sub>, es decir el tamaño y morfología de los cristales MoS<sub>2</sub>. Para su estudio se toman al menos 15 imágenes representativas para cada catalizador en el modo de alta resolución. La longitud de al menos 500 láminas se toma para cada catalizador. Como una medida de la dispersión de MoS<sub>2</sub>, el promedio de la fracción de átomos de Mo en la posición de borde de la lámina de cristal de MoS<sub>2</sub>, denotado como  $f_{Mo}$ , se calcula asumiendo que estas láminas de MoS<sub>2</sub> están presentes como perfecto hexágono (Hensen, 2000). La fracción de átomos de Mo en la posición de borde de la lámina de cristales de MoS<sub>2</sub> para cierto tamaño puede ser determinada por la fórmula de Kasztelan (Kasztelan, Toulhoat, Grimblot & Bonnelle, 1984). Dependiendo de  $n$ , el número de átomos de Mo a lo largo de un lado de la lámina de cristales de MoS<sub>2</sub>. La dispersión  $f_{Mo}$  fue estadísticamente evaluada, dividiendo el número total de átomos de Mo en la posición de borde entre el número total de átomos de Mo usando el tamaño de las láminas determinadas de las imágenes HRTEM, empleando la siguiente ecuación:

$$f_{Mo} = \frac{\sum_{i=1}^t (6n_i - 6)}{\sum_{i=1}^t (3n_i^2 - 3n_i + 1)} \quad [\text{Ecuación 8}]$$

Donde,  $n_i$  es el número total de átomos de Mo a lo largo de un lado de la lámina de cristales de MoS<sub>2</sub>, determinada a partir del valor de su longitud de la lámina, cuya ecuación es:

$$(L = 3,2 \cdot (2n_i - 1)) \text{Å} \quad [\text{Ecuación 9}]$$

y siendo  $t$  el número total de láminas mostrada en las imágenes HRTEM. Además, el grado promedio de apilamiento ( $N$ ) por lámina de cristales de MoS<sub>2</sub> se determina, empleando la siguiente ecuación:

$$N = \frac{\sum_{i=1}^t x_i \cdot N_i}{\sum_{i=1}^t x_i} \quad [\text{Ecuación 10}]$$

Donde,  $N_i$  es el grado de apilamiento de una lámina de cristales de MoS<sub>2</sub>, y  $x_i$  es el número de láminas en un rango dado de estudio. Se asume que las capas de cada cristal tienen las mismas dimensiones, es decir, los apilamientos de cada lámina tienen las mismas dimensiones (Hensen, 2000).

El promedio de longitud ( $L_p$ ) de las láminas, se calcula usando la siguiente ecuación:

$$L_p = \frac{\sum_{i=1}^t L_i}{t} \quad [\text{Ecuación 11}]$$

Donde:

$L_i$  es la longitud de una lámina de cristales MoS<sub>2</sub> (Hensen, 2000).

El número de átomos en la posición de borde de la lámina de cristal de MoS<sub>2</sub> por área en la superficie de catalizador, expresado en nanómetro al cuadrado (nm<sup>2</sup>), se calcula haciendo uso de la siguiente ecuación:

$$nro Mo edge = \left( \frac{\%Mo.p}{100} \right) \cdot (m_{cat}) \cdot (f_{Mo}) \cdot \frac{6,022 \cdot 10^{23}}{P.A.Mo \cdot a_{cat}}$$

[Ecuación 12]

Donde:

*nro Mo edge*: número de átomos de Mo en la posición de borde de la lámina de MoS<sub>2</sub>

*% Mo.p.*: porcentaje en peso de Mo del precursor catalítico

*m<sub>cat</sub>*: masa del precursor catalítico, (g).

*f<sub>Mo</sub>*: promedio de la fracción de átomos de Mo en la posición de borde de la lámina MoS<sub>2</sub>

*P.A.Mo*: peso atómico de Mo, (96 g/mol)

*a<sub>cat</sub>*: área de la superficie del precursor catalítico, (nm<sup>2</sup>)

### III.4.-MEDICIÓN DE LAS ACTIVIDADES CATALÍTICAS

#### III.4.1.-Hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno e hidrogenación (HID) de ciclohexeno

Los precursores catalíticos fueron evaluados en las reacciones de HDS de tiofeno e HID de ciclohexeno. Estas reacciones fueron llevadas a cabo en un reactor de flujo continuo trabajando a presión atmosférica. Todos los precursores catalíticos fueron presulfurados *in situ* a 400 °C por 2 horas usando una corriente a 10 mL/h de CS<sub>2</sub> (10 % vol.) /solución de n-heptano vaporizada y mezclada con una corriente de H<sub>2</sub> hidrógeno (100 mL/min) y mantenida en estas condiciones por 2 horas. Entonces, se tomaron 200 mg de precursor catalítico usando una alimentación líquida (2,7x10<sup>-4</sup> cm<sup>3</sup>/s) compuesta por 6 % vol. de tiofeno (33600 ppm S) para la HDS (o ciclohexeno para la HID) en heptano vaporizado y mezclado con una corriente de H<sub>2</sub> (0,25 cm<sup>3</sup>/s) a 325 °C. Todas las líneas de reacción fueron cubiertas con una manta de calentamiento (150 °C) de manera de evitar cualquier condensación de los reactivos o productos de reacción. Los productos de reacción y los reactivos que no reaccionaron fueron analizados con un cromatógrafo de gases, marca Varian 3800(Autosystem XL) equipado con un detector de llama ionizante y una columna capilar (25 m, 0,25 μm i.d., CP-Sil 5CB). Las condiciones del método utilizado en el cromatógrafo fueron las siguientes: Temperatura del puerto de inyección= 50 °C, temperatura de la columna= 200 °C, temperatura del detector= 250 °C, Tiempo de corrida 7 minutos.

La conversión del reactivo (tiofeno o ciclohexeno) en función del tiempo se calculó a partir de los valores de área debajo del pico correspondiente al tiofeno o ciclohexeno observados en los cromatogramas a lo largo de 3 horas de reacción.

Para el cálculo de la conversión de tiofeno o ciclohexeno en un instante de tiempo de reacción t, se utilizó la siguiente ecuación:

$$X_i = (A_{oi} \cdot A_i) \cdot 100 / A_{oi}$$

[Ecuación 13]

Donde:

*X<sub>i</sub>*= Conversión (%) del reactivo i en el tiempo de reacción t (adimensional)

*A<sub>oi</sub>*= Área inicial del reactivo i sin reaccionar (moles de i iniciales)

*A<sub>i</sub>*= Área del reactivo i en el tiempo t a la salida del reactor (moles de i en el tiempo t)

Para la determinación del rendimiento molar de los productos finales de la reacción en el estado estacionario, se empleó la siguiente ecuación:

$$Rm_j = A_j \cdot 100 / A_{oi} \quad [\text{Ecuación 14}]$$

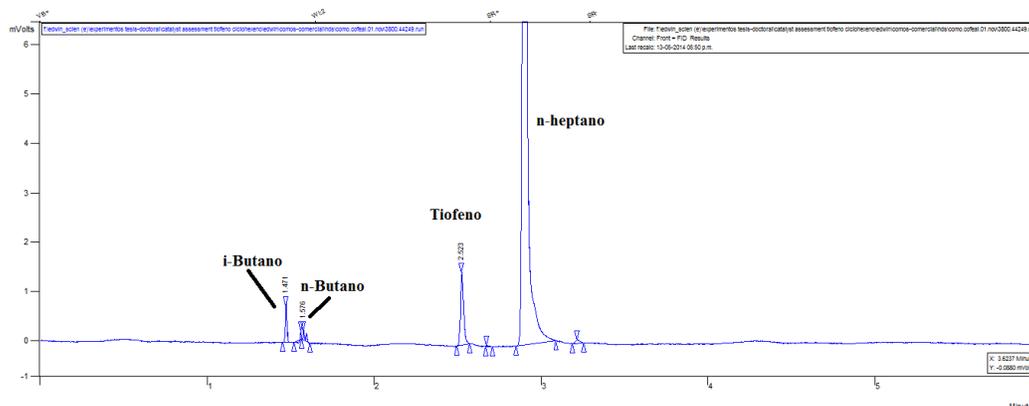
Donde:

$Rm_j$ = Rendimiento molar del producto j en el estado estacionario (adimensional)

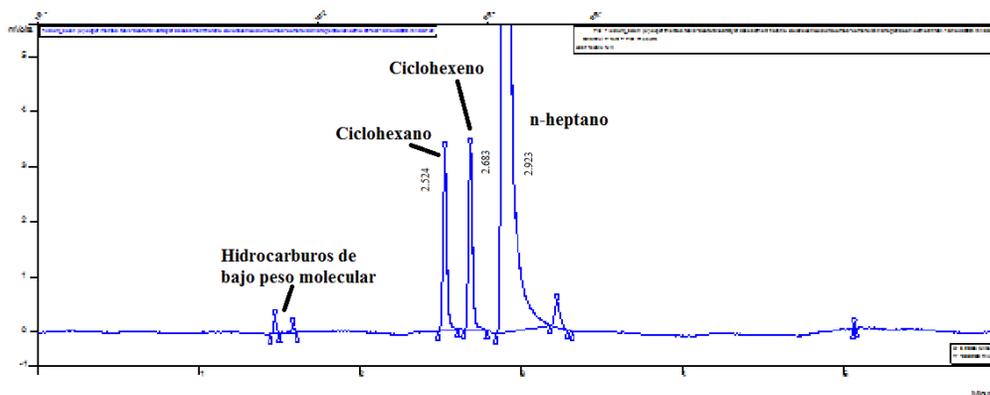
$A_j$ = Área del producto j en el estado estacionario (moles del producto j).

Bajo las condiciones del método utilizado en el cromatógrafo, se observó que el tiofeno apareció para un tiempo de retención cercano a 2,53 minutos, mientras que el pico del área considerablemente más grande se ubicó alrededor de los 3 minutos, el cual corresponde a la n-heptano, los demás picos de menor tamaño corresponden a los productos de reacción, tal como puede ser observado en la Figura 14. En el caso del ciclohexeno, éste apareció en un tiempo de retención de 2,68 minutos (Figura 15). En el Apéndice A y B se muestran los cálculos para la determinación de la actividad catalítica y de la selectividad.

Algunos productos de la reacción, tanto de HDS como de HID, fueron identificados utilizando patrones puros y/o mezclas de ellos, tal como se muestran en las Figuras 14 y 15.



**Figura 14.,** Cromatograma característico que se obtiene de la reacción de HDS de tiofeno



**Figura 15.,** Cromatograma característico que se obtiene de la reacción de HID de ciclohexeno

### III.4.2.-Hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT) e hidrogenación (HID) de bifenilo.

Las medidas de actividad catalítica fueron llevadas a cabo en un reactor fijo a 340 °C, a 4 MPa (o 40 Bar) de presión. Los catalizadores fueron previamente sulfurados en el mismo reactor a 350 °C, 4 MPa por 16 horas usando una solución de dimetil disulfuro (DMDS) al 5,8 % en peso (ALDRICH > 99 %) en un solvente adecuado. Entonces, el reactor fue enfriado a la temperatura deseada. Las condiciones de reacción seleccionada fueron: 340 °C, 4 MPa, y una relación H<sub>2</sub>/alimentación =475. La alimentación usada fue constituida por: dibenzotiofeno (DBT) (500 ppm S, ACROS 99 %) o bifenilo (500 ppm bifenilo, LANCASTER, 98 %) y dimetil disulfuro (9500 ppm S, ALDRICH 98 %) en un solvente adecuado. La sulfuración y las reacciones de HDS de DBT fueron llevadas a cabo usando tolueno (ALDRICH > 99 %) como solvente, mientras que para la reacción de hidrogenación (HID) de bifenilo fueron hechas en heptano (ALDRICH > 99 %) como solvente. La alimentación fue inyectada usando una apropiada bomba. El tiempo de contacto fue variado durante las experiencias en orden de determinar la selectividad de los catalizadores a la misma conversión. Los productos de reacción fueron recogidos en un condensador al final del reactor. Las muestras fueron inyectadas, a través de un equipo de inyección automática (Agilent Technology), a un cromatógrafo de gases, marca 450 Varian, equipado con una columna capilar DB1 (30 m, 0,250 mm de diámetro y 0,25 µm de película) y un detector de llama ionizante. Las condiciones del método utilizado en el cromatógrafo fueron las siguientes: Temperatura del puerto de inyección= 50 °C, temperatura de la columna= 200 °C, temperatura del detector= 250 °C, tiempo de corrida de 30 minutos para la reacción de HDS de DBT y 85 minutos para la reacción de HID de bifenilo. Los productos fueron identificados usando los patrones apropiados. El factor de respuestas fue previamente determinado y fue igual a 1 para todos los casos. Entonces, las áreas determinadas por el cromatógrafo de gases fueron directamente relacionadas a la concentración molar de los componentes.

Los principales productos de la HDS de DBT fueron bifenilo, ciclohexilbenceno y tetrahidrodibenzotiofeno. El bifenilo, es el producto de la ruta de la desulfuración directa (DSD), mientras que los productos de la hidrogenación: tetrahidrodibenzotiofeno y ciclohexilbenceno, fueron llamados los productos de la ruta de hidrogenación (HID). Estas medidas de DSD y HID fueron determinados una vez que se logró el estado estacionario bajo las condiciones de reacción establecidas. La selectividad de la reacción fue determinada como la proporción entre los productos DSD y HID (Apéndice C y D), estas reacciones ocurren en paralelo.

Por otro lado, la reacción de hidrogenación (HID) de bifenilo también fue llevada a cabo de manera de determinar el potencial de hidrogenación de los catalizadores evaluados. Esta reacción produce ciclohexilbenceno y biciclohexil. La selectividad de la reacción fue determinada como la proporción entre los productos biciclohexil/ciclohexilbenceno (Apéndice C y E), estas reacciones ocurren en serie.

En referencia a la reacción de HDS de DBT, para el cálculo de la conversión de dibenzotiofeno en un instante de tiempo de reacción t, se utilizó la siguiente ecuación:

$$X_{DBT} = 100 \cdot (1 - (A_{DBT_s} / (A_{CHB} + A_{BIF} + A_{THDBT} + A_{DBT_s}))) \quad [\text{Ecuación 15}]$$

Donde:

$X_{DBT}$  = Conversión (%) de DBT en el tiempo de reacción t (adimensional)

$A_{DBTs}$  = Área del reactivo DBT sin reaccionar en el tiempo de reacción  $t$ .

$A_{CHB}$  = Área del producto ciclohexilbenceno formado en el tiempo de reacción  $t$ .

$A_{BIF}$  = Área del producto bifenilo formado en el tiempo de reacción  $t$ .

$A_{THDBT}$  = Área del producto tetrahidrodibenzotiofeno formado en el tiempo de reacción  $t$ .

Para el cálculo del rendimiento molar de los productos finales (ciclohexilbenceno, bifenilo y tetrahidrodibenzotiofeno) formados en el tiempo de reacción  $t$ , se utilizó la siguiente ecuación es la siguiente:

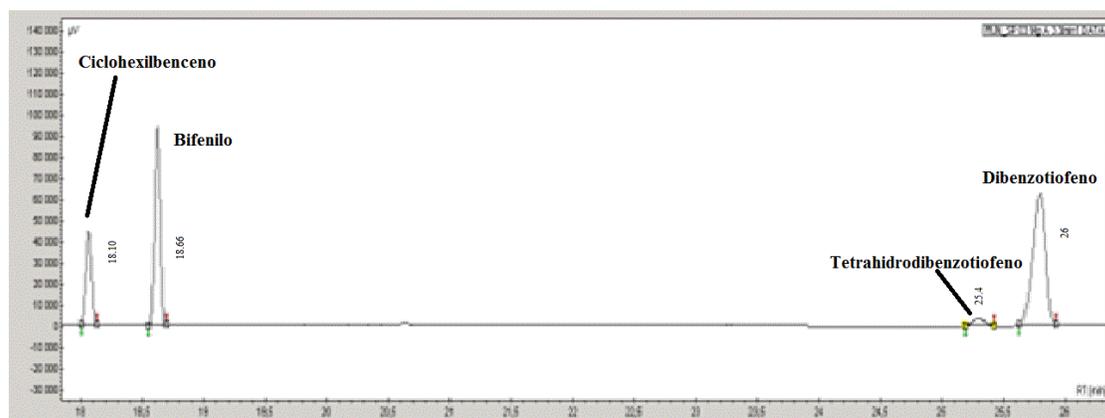
$$Rm_k = 100 \cdot A_k / (A_{CHB} + A_{BIF} + A_{THDBT} + A_{DBTs}) \quad [\text{Ecuación 16}]$$

Donde:

$Rm_k$  = Rendimiento molar (%) del producto  $k$  (ciclohexilbenceno o bifenilo o tetrahidrodibenzotiofeno) en el tiempo de reacción de  $t$  (adimensional).

$A_k$  = Área del producto  $k$  en el tiempo de reacción  $t$ .

Bajo las condiciones del método utilizado en el cromatógrafo, se observó que para 18,10 minutos apareció ciclohexilbenceno y para 18,66 minutos apareció el bifenilo, mientras que para un tiempo cercano a los 25 minutos apareció el tetrahidrodibenzotiofeno, y por último el dibenzotiofeno apareció para un tiempo de retención cercano a los 26 minutos, tal como puede ser observado en la Figura 16. En el Apéndice C y D se muestran los cálculos para la determinación de la actividad catalítica y de la selectividad.



**Figura 16.**, Cromatograma característico que se obtiene de la reacción de HDS de DBT.

En referencia a la reacción de HID de bifenilo, se calculó la conversión de bifenilo en un instante de tiempo de reacción  $t$ , para ello se utilizó la siguiente ecuación:

$$X_{BIF} = 100 \cdot (1 - (A_{BIFs} / (A_{CHB} + A_{BIFs} + A_{BCH}))) \quad [\text{Ecuación 17}]$$

Donde:

$X_{BIF}$  = Conversión (%) de bifenilo en el tiempo de reacción  $t$  (adimensional)

$A_{BIFs}$  = Área del reactivo bifenilo sin reaccionar en el tiempo de reacción  $t$ .

$A_{CHB}$  = Área del producto ciclohexilbenceno formado en el tiempo de reacción  $t$ .

$A_{BCH}$  = Área del producto biciclohexil formado en el tiempo de reacción  $t$ .

Para el cálculo del rendimiento molar de los productos finales (ciclohexilbenceno y biciclohexil) formados en el tiempo de reacción  $t$ , se utilizó la siguiente ecuación:

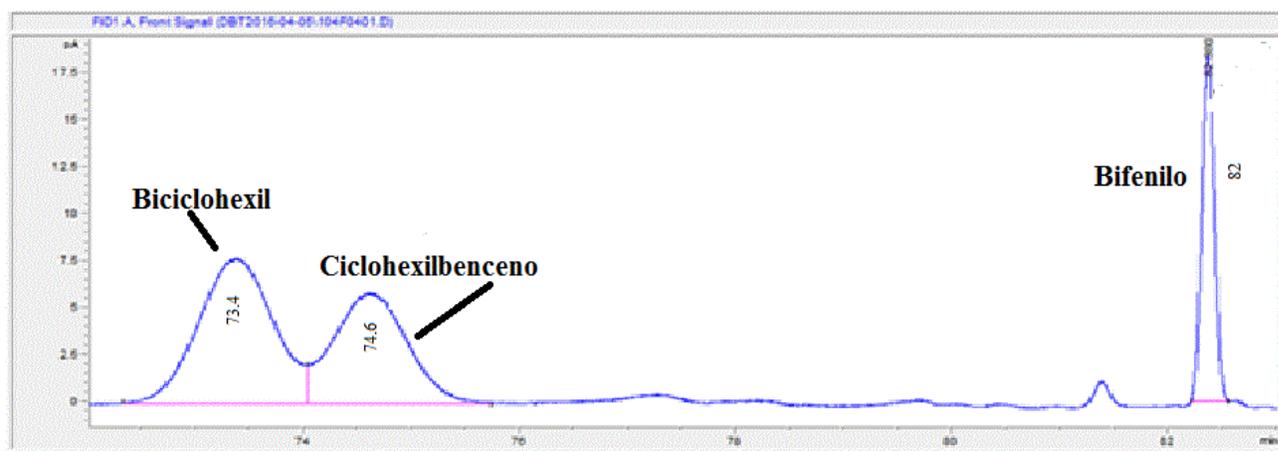
$$Rm_{\nu} = 100 \cdot A_{\nu} / (A_{CHB} + A_{BCH} + A_{BIFs}) \quad [\text{Ecuación 18}]$$

Donde:

$Rm_{\nu}$  = Rendimiento molar (%) del producto  $\nu$  (ciclohexilbenceno o biciclohexil) en el tiempo de reacción de  $t$  (adimensional).

$A_{\nu}$  = Área del producto  $\nu$  en el tiempo de reacción  $t$ .

Bajo las condiciones del método utilizado en el cromatógrafo, se observó que para un tiempo de retención de 73 minutos apareció el biciclohexil, y para 74 minutos apareció ciclohexilbenceno, y por último el bifenilo apareció para un tiempo de retención de 82 minutos tal como puede ser observado en la Figura 17. En el Apéndice C y D se muestran los cálculos para la determinación de la actividad catalítica y de la selectividad.



**Figura 17.**, Cromatograma característico que se obtiene de la reacción de HID de bifenilo.

## CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### IV.1.-CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS OBTENIDOS

#### IV.1.1-Medidas texturales de superficie (área específica BET, volumen y diámetro de poro)

En general, las hidrotalcitas presentaron una muy baja área específica (la mayoría inferiores a 46 m<sup>2</sup>/g) (Tabla 6), esto pudiera ser debido a la temperatura de síntesis (temperatura ambiente); lo cual implica que la estructura porosa no es formada (Amaya *et al.*, 2015).

Como puede ser observado en las Figuras 18 y 19, las hidrotalcitas CoFeAl(0,50) y NiFeAl(0,85) no mostraron las isotermas de adsorción adecuada debido a la muy baja cantidad de puntos adsorción/desorción de N<sub>2</sub> que permitieran la formación de la isoterma correspondiente. Esta baja cantidad de puntos está relacionada con su baja área específica.

Las isotermas mostradas, tanto para el resto de las hidrotalcitas sintetizadas, así como para sus óxidos, son del tipo IV correspondiente a materiales mesoporosos, tal como es esperado para este tipo de sólidos tanto en su forma sintética como para sus óxidos mixtos (Figuras 18-25) (Cocheci, Barvinshi, Pode, Popovici & Seftel, 2010)

En relación al lazo de histéresis, se muestran dos comportamientos distintos: los óxidos de Co y Zn (Figuras 22 y 24), la hidrotalcita de Zn (HTLc ZnFeAl(0,48)) (Figura 20) y la hidrotalcita de Mg (HTLc MgFeAl(0,16)) (Figura 21) señalaron histéresis tipo H1 lo cual indica la presencia de partículas con una distribución de tamaño de poros estrecha y empaquetamiento compacto de partículas esféricas; mientras que para los óxidos de Ni y Mg (Figuras 23 y 25), las hidrotalcitas de HTLc ZnFeAl(0,10) y HTLc ZnFeAl(0,20) (Figura 20), las hidrotalcitas HTLc MgFeAl(0,32) y HTLc MgFeAl(0,47) muestran un lazo de histéresis tipo H2 correspondiente a poros interconectados y de morfología más compleja (Cocheci *et al.*, 2010).

Por otra parte, de acuerdo a los parámetros superficiales, no existe una relación clara entre la composición de la hidrotalcita sintetizada y el área específica obtenida (Tabla 6). Todas la hidrotalcitas sintetizadas tienen una relación  $[M^{3+}/(M^{3+}+M^{2+})] = 0,22$ , la cual está en el intervalo ideal para su síntesis, por lo tanto, ese no sería un factor importante para los resultados obtenidos (Rivera-Ortega, Fetter & Bosh-Giral, 2006). En general, las hidrotalcitas sintetizadas con Zn<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup> muestran áreas específicas superiores (4 a 5 veces) que aquellas sintetizadas con Ni<sup>2+</sup> o Co<sup>2+</sup>, esto quizás es independiente del radio iónico de las especies divalentes involucradas, y quizás tiene mayor influencia la facilidad de formación de especies más densas tales como las espinelas formadas.

Así mismo, tampoco se encontró una relación directa entre el área específica de las muestras seleccionadas de las hidrotalcitas calcinadas y aquellas sin calcinar. Una vez calcinada, las muestras que contienen Co<sup>2+</sup> o Ni<sup>2+</sup>, el área específica aumentó entre 3 y 25 veces; mientras que para las muestras con Mg<sup>2+</sup> o Zn<sup>2+</sup>, el área específica disminuyó a la mitad o cuarta parte, excepto para la HTLc MgFeAl(0,47) (Tabla 6).

**Tabla 6.,** Medidas texturales de superficie: área específica BET, volumen y diámetro de poro, de los sólidos obtenidos

Muestra	Área específica BET(m <sup>2</sup> /g)	Volumen de Poro cm <sup>3</sup> /g P/Po=0,96	Volumen de μporo cm <sup>3</sup> /g t-plot (4,5-7Å)	Diámetro de poro (nm) Absorción BJH	Diámetro de poro (nm) Desorción BJH
CoMo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	204	0,502	0,011	10,12	7,9
Sistema CoFeAl(0,21)					
HTLc	15	0,037	0,002	15,5	14,5
Óxido	44	0,120	0,002	12,5	15,2
Precursor catalítico	38	0,195	0,005	13,5	17,2
Sistema CoFeAl(0,42)					
HTLc	2	ND	ND	ND	ND
Óxido	50	0,204	0	16,3	14,6
Precursor catalítico	43	0,147	0,004	15,8	13,3
Sistema CoFeAl(0,50)					
HTLc	0	ND	ND	ND	ND
Óxido	36	0,124	0	14,7	14,6
Precursor catalítico	31	0,112	0,002	17,6	17
Sistema NiFeAl(0,33)					
HTLc	2	0,004	0	ND	ND
Óxido	55	0,113	0,009	11,9	15,9
Precursor catalítico	26	0,063	0	9,5	12,1
Sistema NiFeAl(0,54)					
HTLc	18	0,052	0,002	16,9	20,9
Óxido	86	0,163	0	7,6	7,1
Precursor catalítico	42	0,117	0,003	12,7	12,6
Sistema NiFeAl(0,85)					
HTLc	0	ND	ND	ND	ND
Óxido	36	0,124	0	14,7	14,6
Precursor catalítico	31	0,112	0,002	17,6	17
Sistema ZnFeAl(0,10)					
HTLc	66	0,141	0,001	9,7	7,8
Óxido	13	0,059	0,001	22,5	19,9
Precursor catalítico	35	0,034	0,001	18,5	16,3
Sistema ZnFeAl(0,20)					
HTLc	15	0,048	0	13,1	5,9
Óxido	13	0,059	0,001	22,2	19,9
Precursor catalítico	10	0,034	0,001	18,5	16,3
Sistema ZnFeAl(0,48)					
HTLc	85	0,212	0,002	11	16,6
Óxido	60	0,105	0,001	7,6	11,1
Precursor catalítico	35	0,097	0,002	13,1	18,4
Sistema MgFeAl(0,16)					
HTLc	73	0,413	0,003	25,5	21,5
Óxido	31	0,111	0,001	15,8	6,7
Precursor catalítico	35	0,100	0,007	16,9	7,1
Sistema MgFeAl(0,32)					
HTLc	41	0,063	0	6,2	6,7
Óxido	35	0,034	0	3,7	3,7
Precursor catalítico	44	0,151	0,009	16,2	9,2
Sistema MgFeAl(0,47)					
HTLc	89	0,138	0,004	7,2	5,2
Óxido	179	0,223	0,018	7,5	5,9
Precursor catalítico	140	0,201	0,017	8,9	6,6

ND: no determinado

Algunos autores argumentan que el incremento de la porosidad, y por ende de la superficie específica, está relacionada con la formación de estructura mesoporosa debido a la expulsión de  $\text{CO}_2$  y del  $\text{H}_2\text{O}$  durante la calcinación de la hidrotalcita (Chelladurai & Rajamanickman, 2014); mientras que una disminución del área específica durante la calcinación de la hidrotalcita es producto de formación de fases densas como espinelas, así como la sinterización de los cristales formados (Chmielarz, Kustrowski, Rafalska-Lasocha & Dziemba, 2002), y al colapso de la estructura hidrotalcita (Qwabe, Friedrich & Singh, 2015). Para la mayoría de los precursores catalíticos, el área específica disminuyó levemente, cuando fueron impregnadas con Co y Mo y posterior calcinación, esto pudiera ser debido a la deposición de los óxidos metálicos sobre la superficie interna de los canales de los poros (Yuan *et al.*, 2014; Bartholomew, 2001).

Las isothermas de adsorción/desorción de  $\text{N}_2$  de los precursores catalíticos son mostradas en las Figuras 26-29., las cuales son clasificadas como isothermas de tipo IV. Este tipo de isoterma es típico de estructuras mesoporosas asociadas a la condensación capilar. La forma de histéresis es diferente dependiendo del precursor catalítico. Los precursores que contienen  $\text{Zn}^{2+}$  o  $\text{Co}^{2+}$  mostraron lazos de histéresis tipo H1, este tipo exhibe divisiones o ramas de adsorción/desorción relativamente angosta y paralelas asociadas a paquetes compactos de esferas homogéneas con distribuciones estrechas de tamaños de poros.

Por otro lado, los precursores que contienen  $\text{Mg}^{2+}$  mostraron histéresis tipo H2. Este último está asociado con poros interconectados de materiales mesoporosos con una morfología compleja (Cochechi *et al.*, 2010). Por último, los precursores que contienen  $\text{Co}^{2+}$ , mostraron lazos de histéresis tipo H3. Este tipo exhibe divisiones casi verticales y paralelas entre sí en la región de condensación capilar, es decir, son completamente angostas con las ramas de adsorción/desorción muy cerradas una de la otra, lo cual está asociada a la compactación de esferas homogéneas (Sing *et al.*, 1985; Yuan *et al.*, 2014).

Para las series de precursores de CoMo/ZnFeAl, CoMo/CoFeAl y CoMo/NiFeAl, el lazo de histéresis finaliza en valores altos de presión relativa ( $P/P_0=0,8$ ), esto sugiere la presencia de poros largos. Estos resultados están acordes con la distribución de tamaños de poros, donde los diámetros de poros están entre 13 y 18 nm, dentro del intervalo de materiales mesoporosos (Villasana *et al.*, 2013).

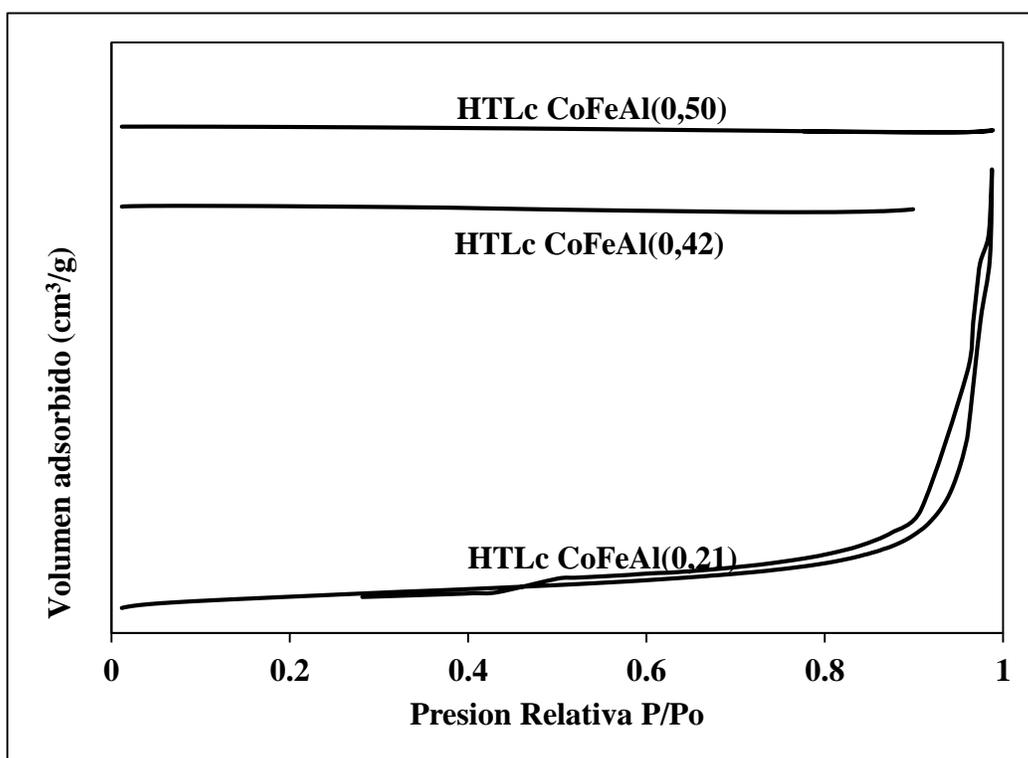
Los resultados de diámetros de poros y volumen de poros para las hidrotalcitas sintetizadas, calcinadas y precursores catalíticos fueron completamente similares a las reportadas previamente (Tabla 6) (Nguyen, Nguyen, Dao & Hoang, 2017). Este tipo de sólidos han sido clasificados como materiales mesoporosos (Sing *et al.*, 1985), y ellos exhibieron un mayor diámetro de poro que el reportado para el catalizador referencia CoMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , lo cual favorece la difusión de los reactivos y el mejoramiento de la resistencia a la coqueificación en las reacciones de hidrotatamiento (Chen *et al.*, 2014), lo cual los hace candidatos para ser usados para el hidrotatamiento de fracciones pesadas de petróleo (Villasana *et al.*, 2013).

Estos materiales de naturaleza mesoporosa pudiera deberse a la sustitución isomórfica de MgO,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , NiO y ZnO, (estas especies son conocidas por la formación de materiales no mesoporosos) en la estructura mesoporosa del  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (no detectado en los difractograma) (Nguyen *et al.*, 2016). Adicional a todo esto, las estructuras mesoporosas se ven favorecidas cuando las síntesis son llevadas a cabo en presencia de sales de nitrato y carbonato de sodio, tal como sucedió en estos casos (Nguyen *et al.*, 2016).

De allí que el propósito de ampliar el diámetro de poro y la distribución de poro de la hidrotalcitas es útil para el mejoramiento en la actividad y selectividad catalítica de los catalizadores (Nguyen *et al.*, 2016).

Para la serie de hidrotalcitas ZnFeAl(0,10), ZnFeAl(0,48), MgFeAl(0,16) y MgFeAl(0,32), el volumen de poro disminuyó después de la calcinación (Tabla 6), esto pudiera estar relacionado con la aglomeración de poros como consecuencia del incremento de la temperatura (Qwabe *et al.*, 2015).

Para la serie de óxidos MgFeAl, se observó que durante la calcinación de la hidrotalcita MgFeAl(0,47) se incrementó en casi dos veces su área específica, esto posiblemente es atribuido, de acuerdo a experiencias anteriores (Fernández, Ulibarri, Labajos & Rives, 1998), donde han trabajado con hidrotalcitas de MgFeAl, al uso de carbonato de sodio y sales de nitrato, el cual produce  $C_6FeN_6^{4-}$  dentro de la estructura hidrotalcita actuando como agentes “hinchable” (Fernández *et al.*, 1998), lo que facilita la inserción de nitrógeno en el espacio interlaminar, mientras que para los otros dos óxidos, el área específica disminuye, eso significa, que durante la calcinación de las hidrotalcitas MgFeAl(0,16) y MgFeAl(0,32) se produjo un colapso de la estructura, por lo que las moléculas de nitrógeno, durante el ensayo de área específica BET, no pudieron entrar en el espacio interlaminar de esta hidrotalcitas, midiéndose un área específica significativamente menor (Fernández *et al.*, 1998). Adicionalmente, un incremento en la incorporación de Fe en la estructura laminar de la hidrotalcita, aumenta la interacción electrostática entre las especies interlaminares y las láminas, por lo que permite una mayor presencia de agua fisisorbida y de especies interlaminares, lo cual balancea las cargas, que, al calcinarse, genera la expulsión de este exceso de agua, formando mayor porosidad, y, por consiguiente, un incremento del área específica (Ortiz *et al.*, 2005).



**Figura 18.** Isotermas de adsorción/desorción de  $N_2$  de las hidrotalcitas CoFeAl

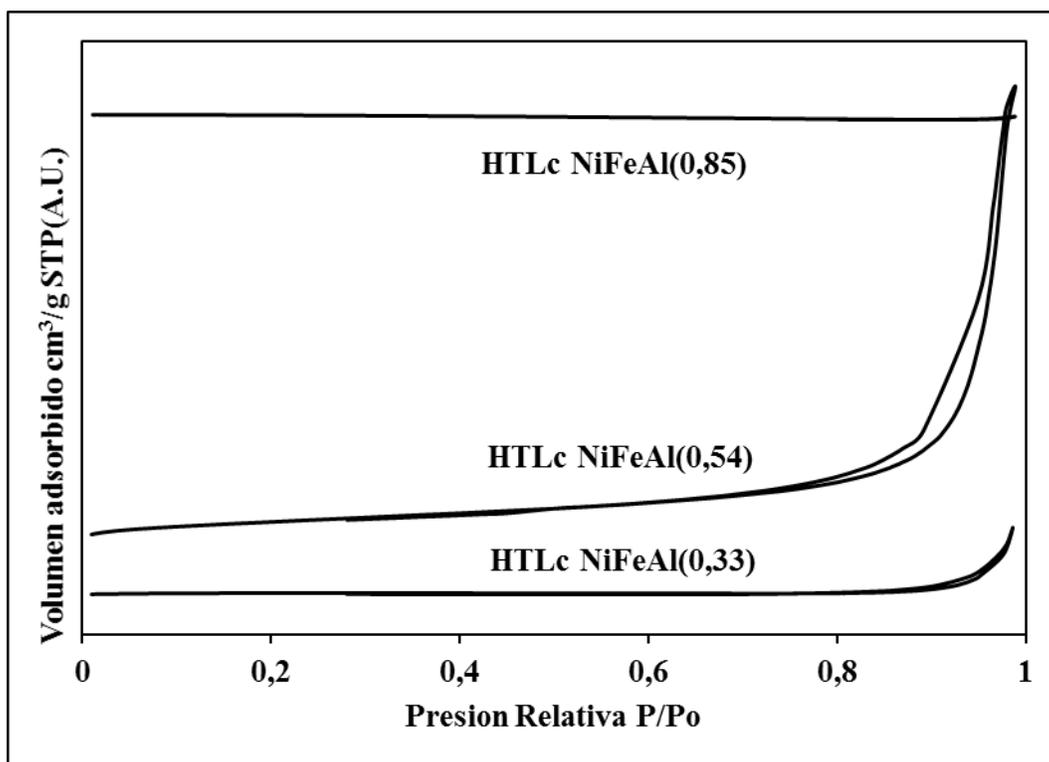


Figura 19., Isotermas de adsorción/desorción de  $\text{N}_2$  de las hidrotalcitas NiFeAl.

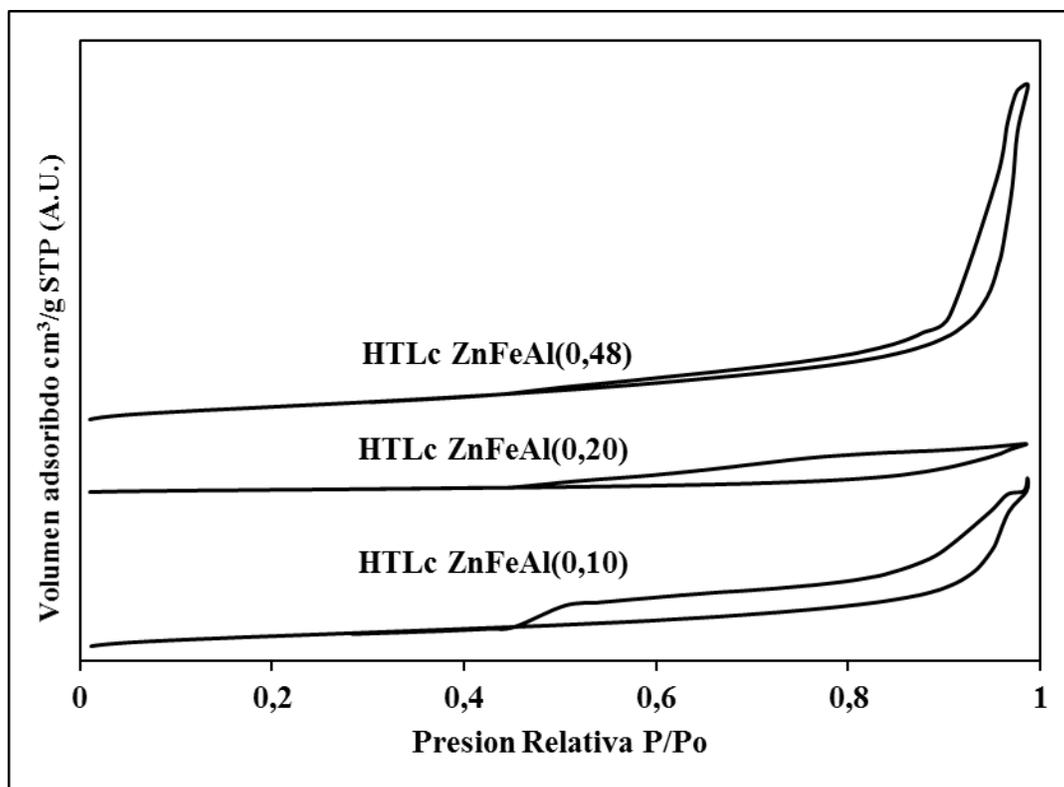


Figura 20., Isotermas de adsorción/desorción de  $\text{N}_2$  de las hidrotalcitas ZnFeAl.

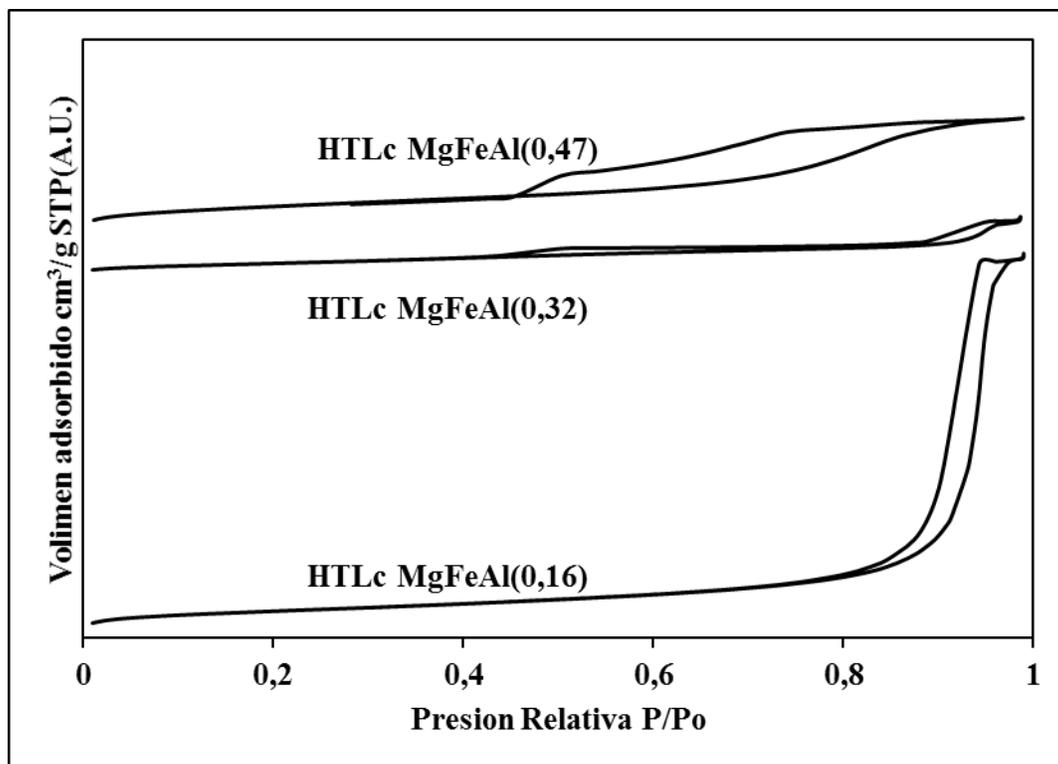


Figura 21., Isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> de las hidrotalcitas MgFeAl.

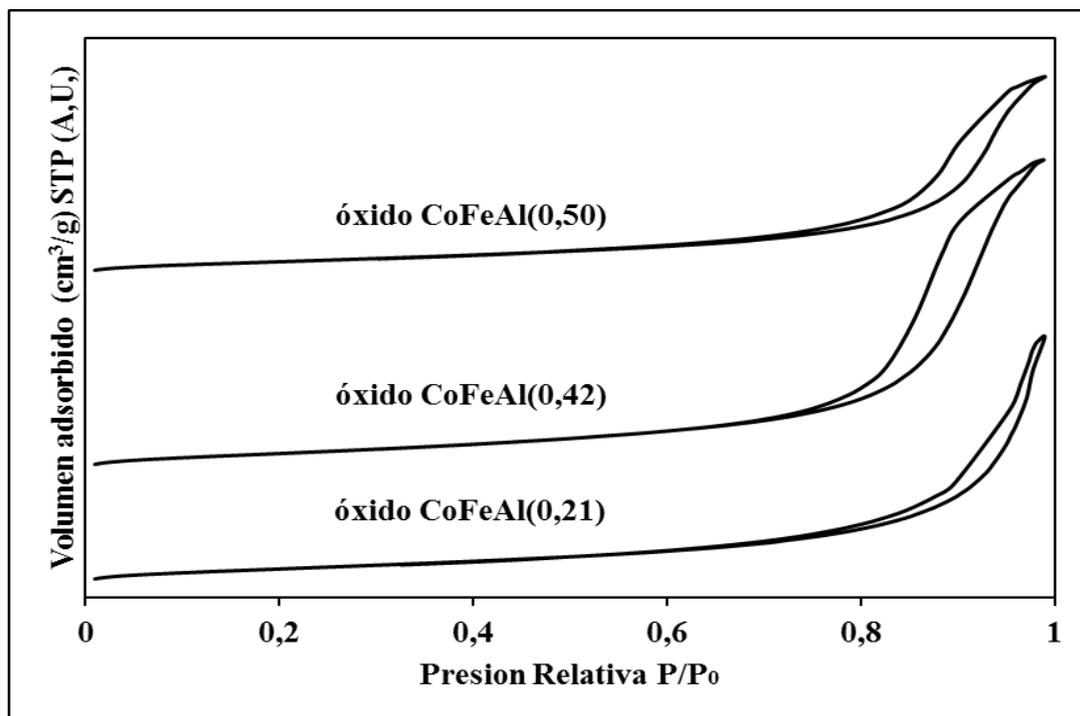
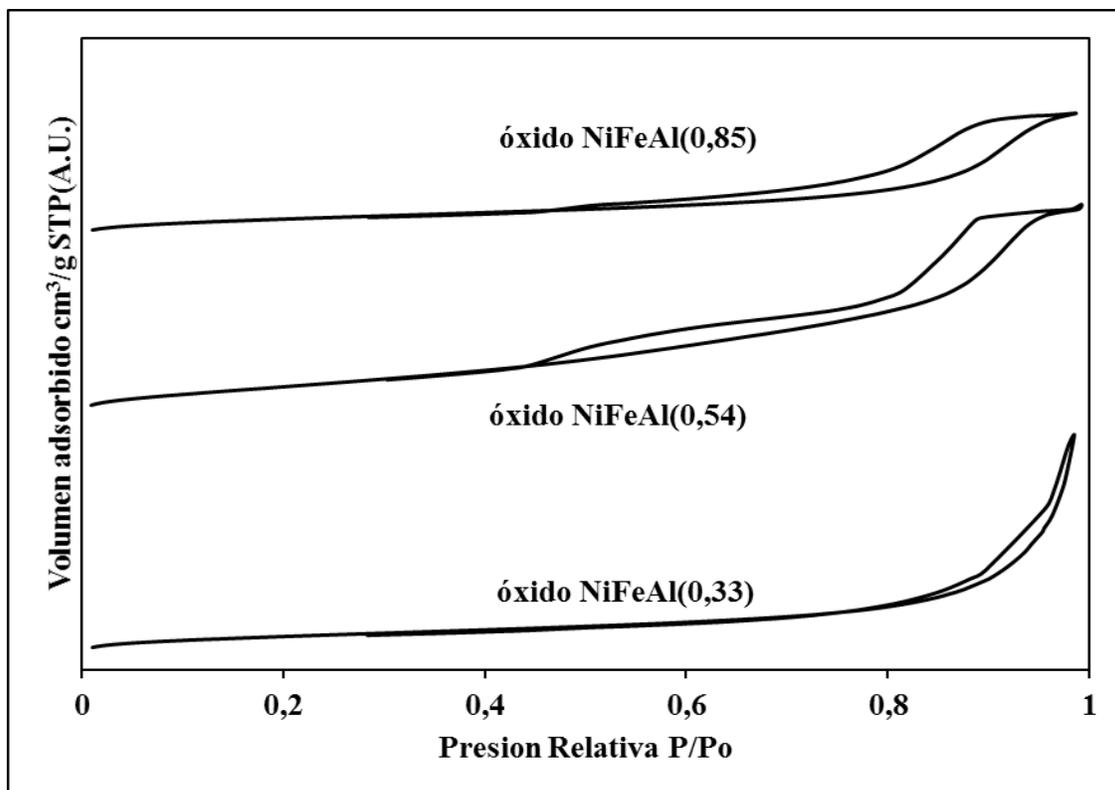
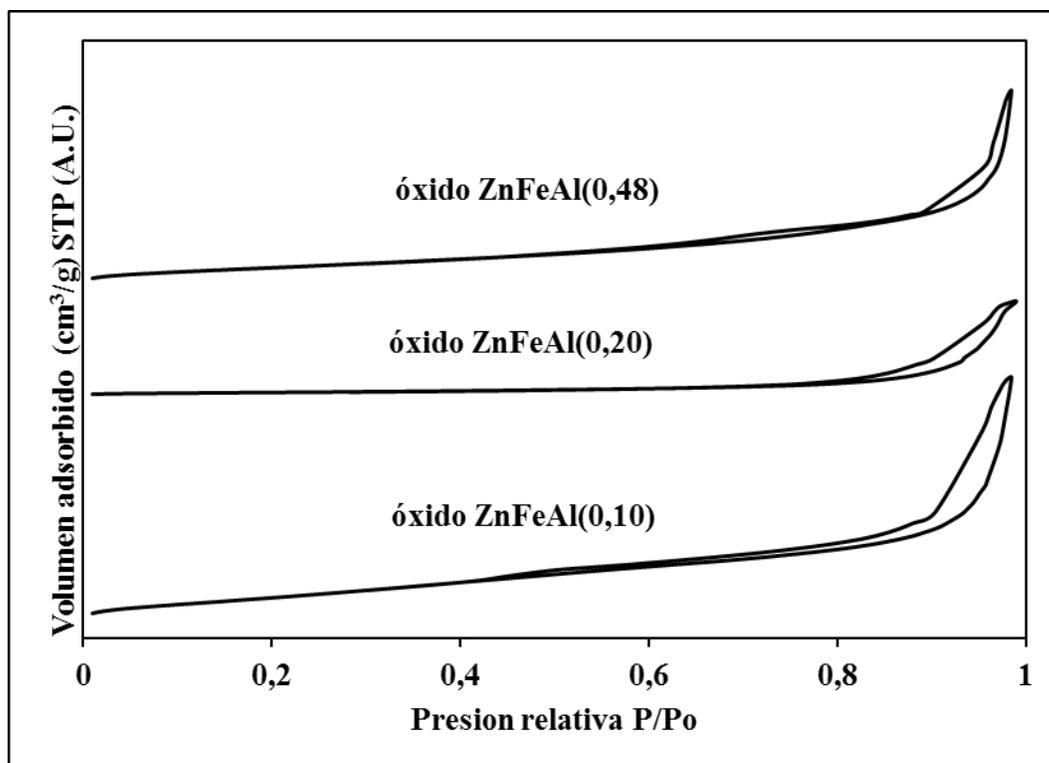


Figura 22., Isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> de los óxidos mixtos CoFeAl



**Figura 23.** Isothermas de adsorción/desorción de  $\text{N}_2$  de los óxidos mixtos NiFeAl



**Figura 24.** Isothermas de adsorción/desorción de  $\text{N}_2$  de los óxidos mixtos de ZnFeAl

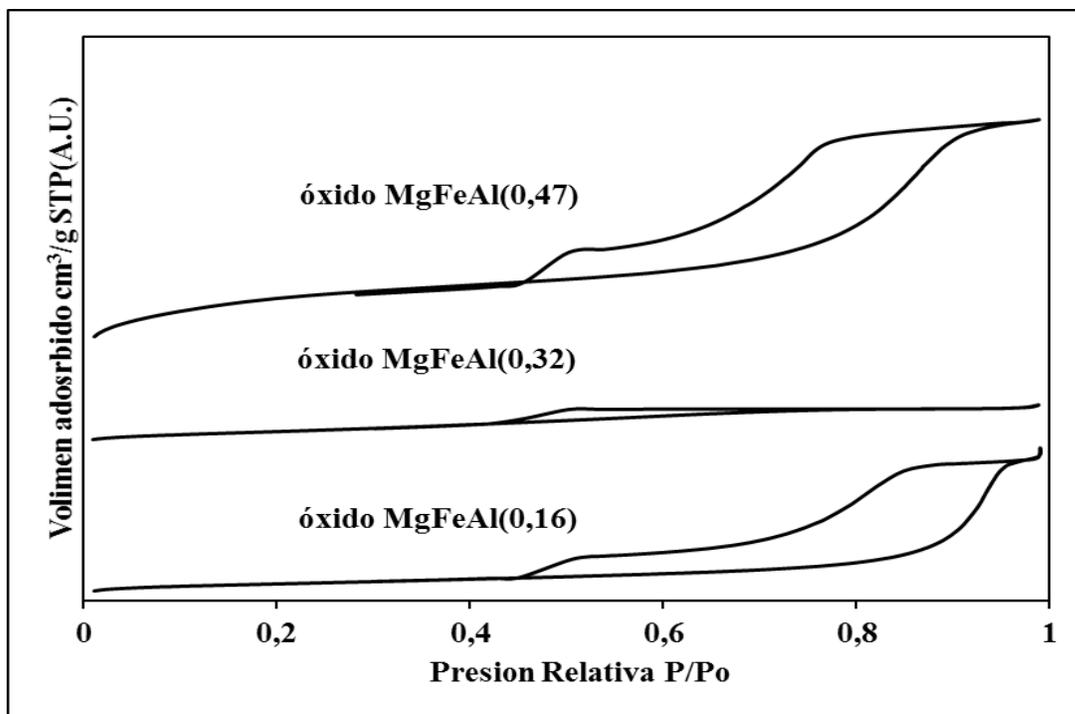


Figura 25., Isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> de los óxidos mixtos de MgFeAl

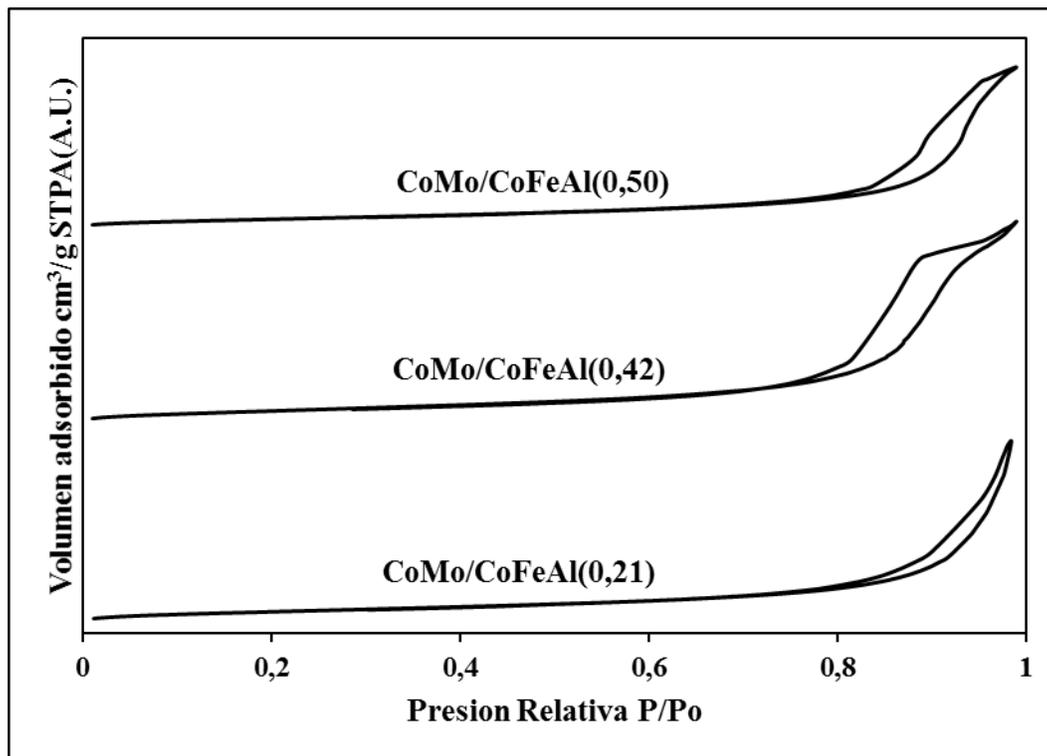


Figura 26., Isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> de los precursores catalíticos CoMo/CoFeAl

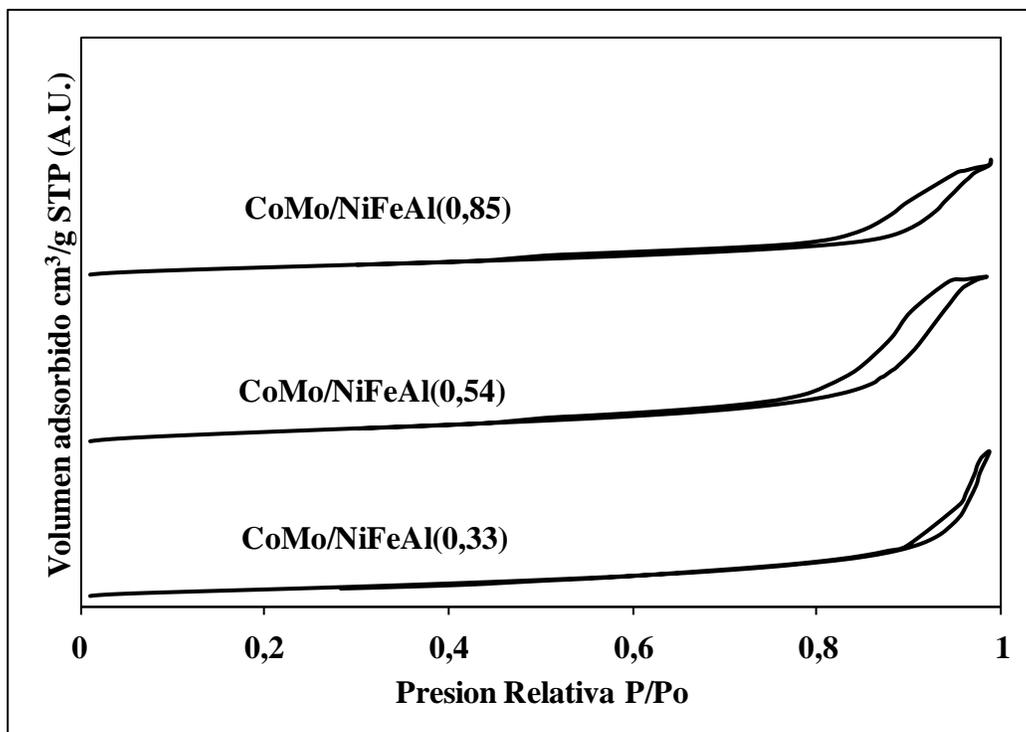


Figura 27., Isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> de los precursores catalíticos CoMo/NiFeAl

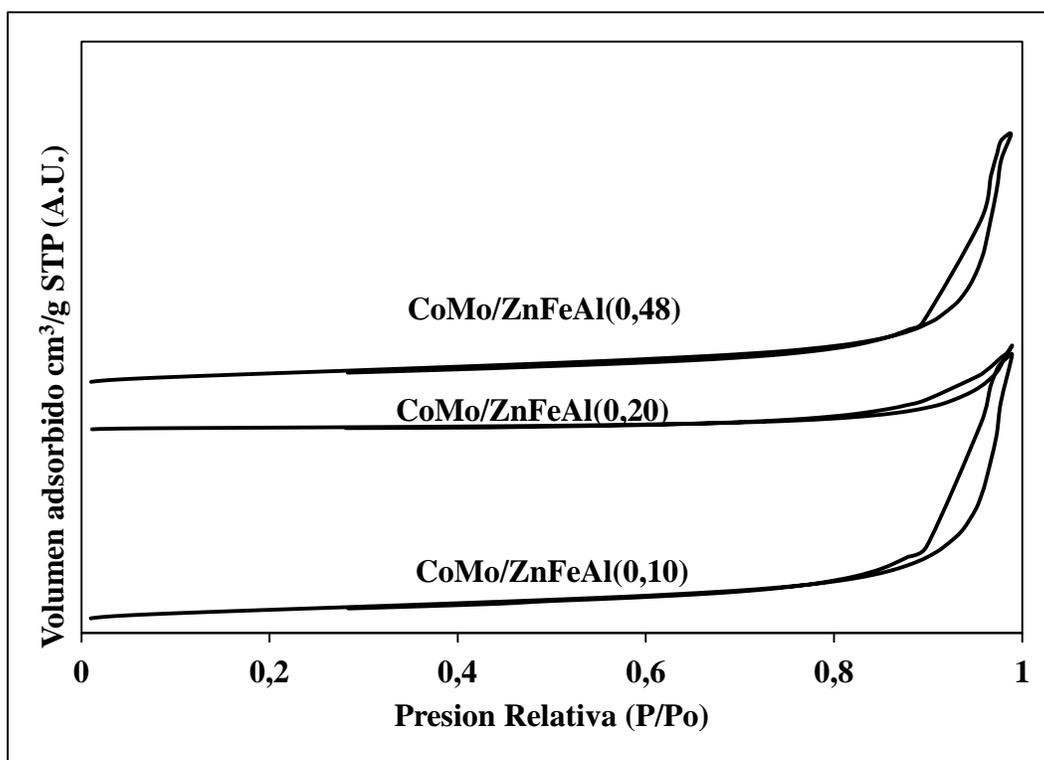
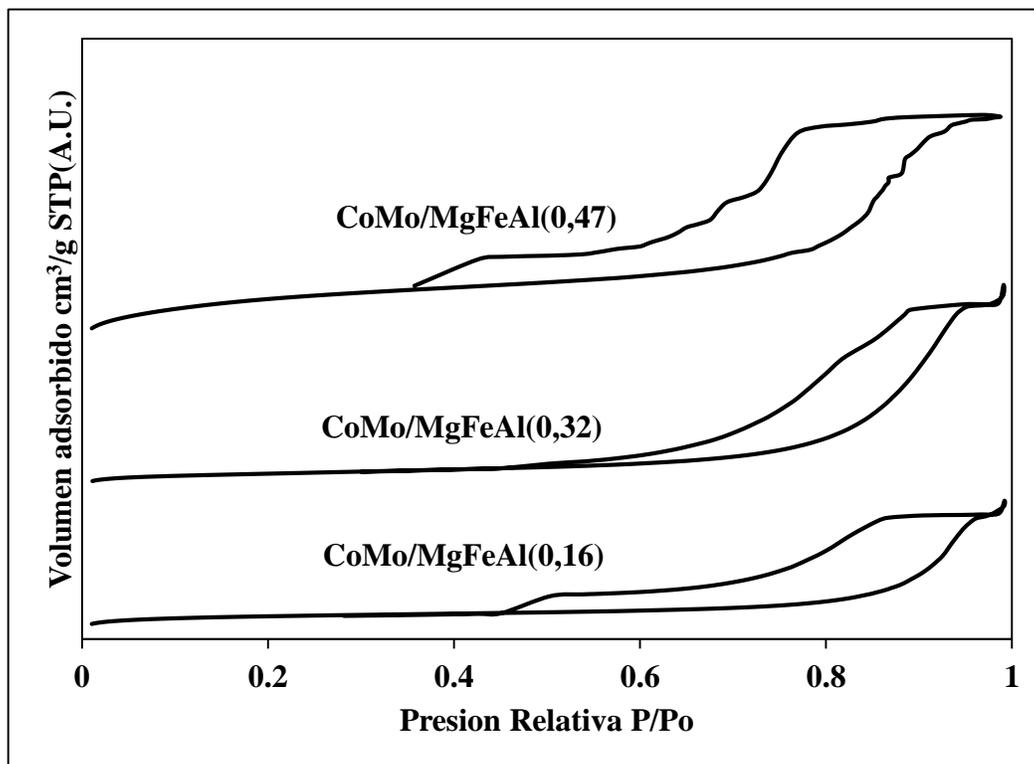


Figura 28., Isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> de los precursores catalíticos CoMo/ZnFeAl



**Figura 29.**, Isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> de los precursores catalíticos CoMo/MgFeAl

#### IV.1.2.-Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

Las Figuras 30-37 muestran los espectros de FT-IR de las hidrotalcitas sintetizadas y sus óxidos mixtos obtenidos por calcinación. En general, los espectros de FT-IR no son una herramienta diagnóstica para las hidrotalcitas, pero éstos pueden ser usados para identificar la presencia de aniones en las intercapas de la hidrotalcita o la formación de óxidos correspondientes.

En el caso, de las hidrotalcitas, todas ellas presentaron espectros muy similares. Una banda ancha ubicada entre 3700 y 3200 cm<sup>-1</sup> con un máximo alrededor de 3400 cm<sup>-1</sup> se debe a las vibraciones de estiramiento de los grupos hidróxilos asignados a las capas de la hidrotalcita y a moléculas de agua localizadas en el espacio interlaminar, es conocido, que la incorporación de hierro en la estructura laminar doble de las hidrotalcitas, incrementa el contenido de agua fisisorbida, ya que aumenta la interacción electrostática entre las especies interlaminares y las láminas (Ortiz *et al.*, 2005).

El hombro entre 3000 y 3100 cm<sup>-1</sup> es atribuido a las interacciones entre los aniones carbonatos y las moléculas de agua entre las láminas de la hidrotalcita (HOH-CO<sub>3</sub>).

Todos los espectros señalan una banda alrededor de 1630 cm<sup>-1</sup> la cual ha sido relacionada con la deformación angular de las moléculas de agua adsorbidas en los sólidos. La banda a 2350 cm<sup>-1</sup> se debe a moléculas de agua entre las capas de la hidrotalcita; mientras que la señal cerca de 1350 cm<sup>-1</sup> es atribuida a las vibraciones de estiramiento de las moléculas de carbonato. Esta señal está ligeramente desplazada a bajas frecuencias cuando existe un mayor contenido de aluminio y de carbonato. Esta banda, también, alrededor de 1350 cm<sup>-1</sup> podría estar solapada con bandas correspondientes a los iones nitratos que de igual forma se

incorporan en las láminas de la hidrotalcita junto con los iones carbonatos (Comelli *et al.*, 2013). Estos iones nitratos proceden de los reactivos usados durante la síntesis de estos materiales.

Las bandas por debajo de  $783\text{ cm}^{-1}$  son adjudicadas a enlaces vibracionales metal-oxígeno o metal-oxígeno-metal en las capas de la hidrotalcita (Coheci *et al.*, 2010; Ghosal, Gupta & Ayoob, 2015; Oviedo *et al.*, 2017).

Para las muestras calcinadas (Figuras 34-37), los espectros lucen diferentes de las muestras de hidrotalcita original. En la mayoría de los casos, las bandas correspondientes al agua (alrededor de  $3400$  y  $1630\text{ cm}^{-1}$ ) desaparece o su absorbancia es bastante disminuida. De igual manera, las bandas correspondientes a los iones carbonato y nitrato (alrededor de los  $1350\text{ cm}^{-1}$ ) tienden a desaparecer. Estos cambios son originados por la calcinación, proceso donde los grupos hidróxilos son deshidratados, los aniones nitrato y carbonato son expulsados de las láminas de la hidrotalcita y ocurre el colapso del material. En algunos casos, estas bandas permanecen, y son el producto del “efecto memoria”, proceso donde se recupera la estructura inicial de la hidrotalcita o quizás pueda deberse a que el tiempo y temperatura de calcinación no fue suficiente para la formación de los óxidos deseados (Prikhod'ko *et al.*, 2001).

Las bandas intensas y menores a  $1012\text{ cm}^{-1}$  son producto de la formación de enlaces metal-oxígeno durante la calcinación de las muestras (Ma, Zhao, Yang, Tian & Wang, 2011).

Los precursores catalíticos mostraron una marcada diferencia respecto a las hidrotalcitas sintetizadas (Figuras 38-41). La mayoría de las bandas corresponden a las moléculas del agua o los aniones interlaminares desaparecieron o fueron notablemente disminuidas. Sin embargo, las bandas más anchas centradas alrededor de  $3400\text{ cm}^{-1}$  fueron observadas en todos los espectros. Esta banda corresponde a los grupos  $\text{OH}^-$  de las moléculas de agua absorbida en la superficie de la hidrotalcita calcinada. La presencia de agua fisisorbida puede ser corroborada por pequeñas bandas alrededor de  $1650\text{ cm}^{-1}$ , la cual ha sido adjudicada a las deformaciones angulares de las moléculas de agua absorbida en los sólidos.

La presencia de la banda alrededor de  $1400\text{ cm}^{-1}$ , especialmente incrementada para los precursores  $\text{CoMo/MgFeAl}(0,16)$  y  $\text{CoMo/MgFeAl}(0,32)$ , pudiera corresponder a los aniones nitrato y carbonato, los cuales no fueron posible de eliminarlos completamente durante el proceso de calcinación. Resultados similares han sido señalados por otros autores (Vaccari, 1999).

El agua fisisorbida o los aniones carbonato/nitrato pudieran ser incorporado a la estructura hidrotalcita calcinada por el “efecto memoria”, el cual ha sido mencionado para estos tipos de materiales. El “efecto memoria” surge o aparece particularmente en presencia de hidrotalcitas básicas como aquellas que contienen magnesio en su estructura. Otras bandas, como aquellas mostradas entre  $800$  y  $500\text{ cm}^{-1}$ , corresponden a vibraciones de estiramiento de  $\text{M}^{2+(3+)}$  ( $\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$  o  $\text{Al}^{3+}$ ) de los óxidos mixtos de hidrotalcitas calcinadas. Una banda más ancha próxima a  $900\text{ cm}^{-1}$  ha sido atribuida a enlaces  $\text{Mo}=\text{O}$  de las fases de molibdeno o a vibraciones  $\text{Mo-O-Mo}$  (Ma *et al.*, 2011). Para los espectros FT-IR de  $\text{CoMo/CoFeAl}$ , dos bandas intensas alrededor  $660$  y  $560\text{ cm}^{-1}$ , han sido atribuidas a las vibraciones  $\text{Co-O}$  de la fase espinela  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , el cual pudiera ser originada durante la calcinación de las muestras.

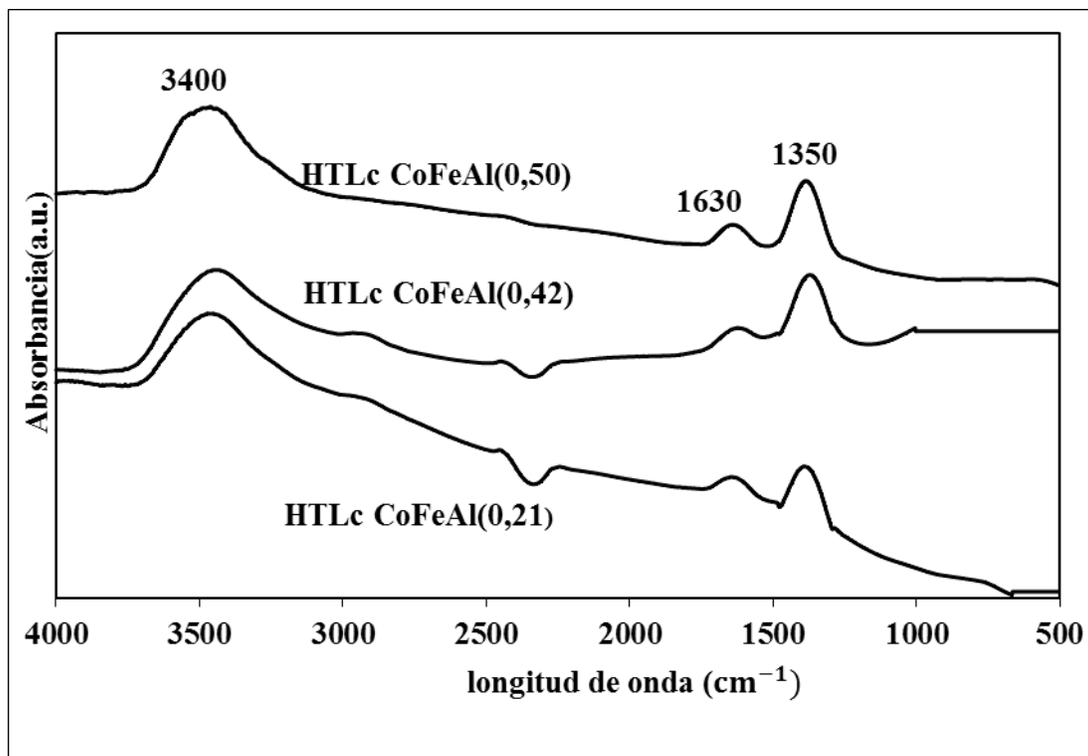


Figura 30., Espectro de FT-IR de las HTLc CoFeAl

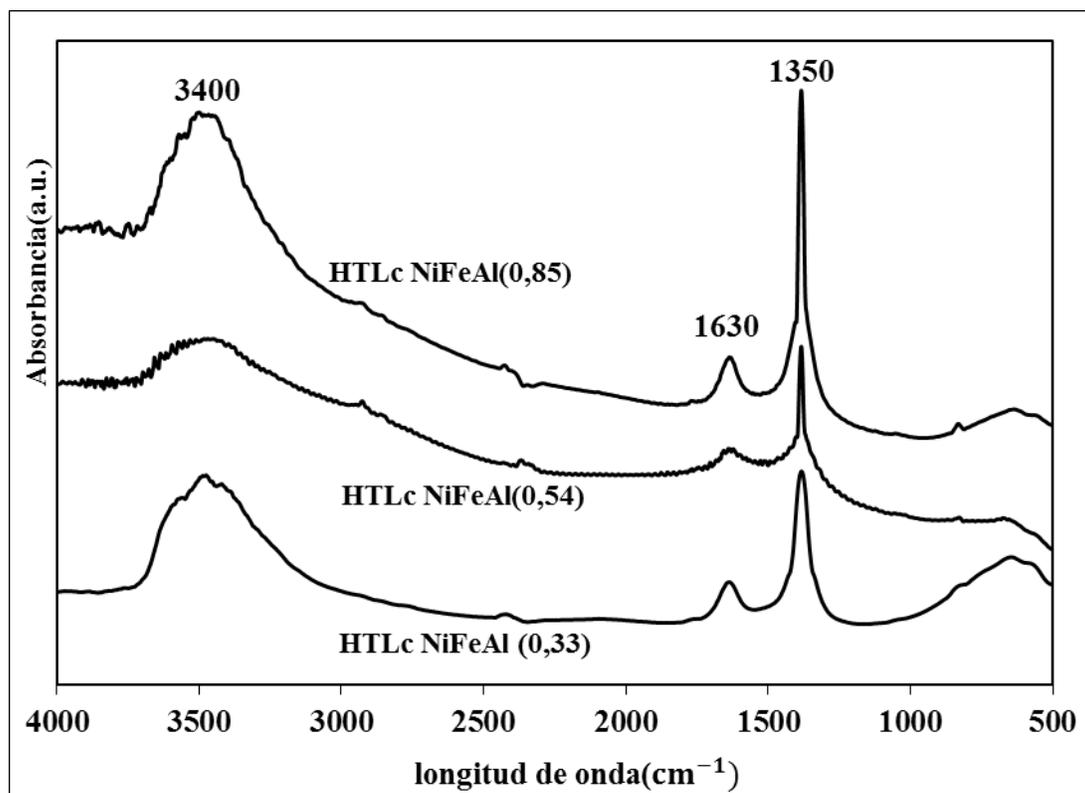


Figura 31., Espectro de FT-IR de las HTLc NiFeAl

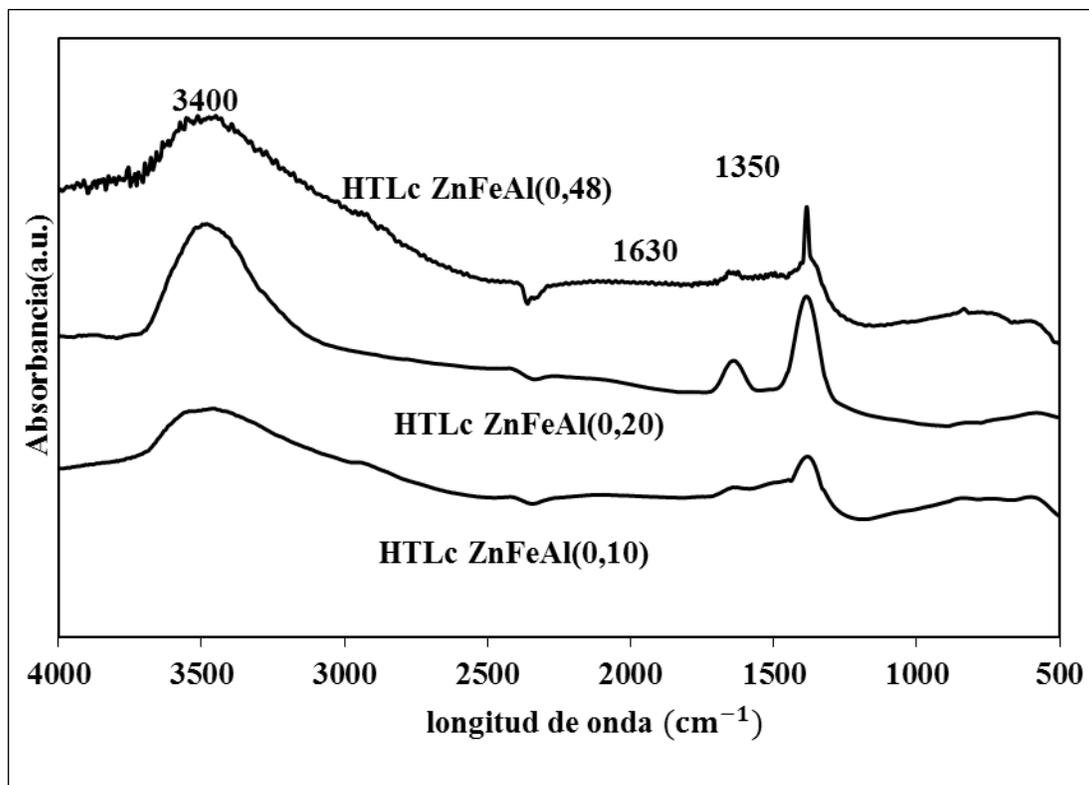


Figura 32., Espectro FT-IR de las HTLc ZnFeAl

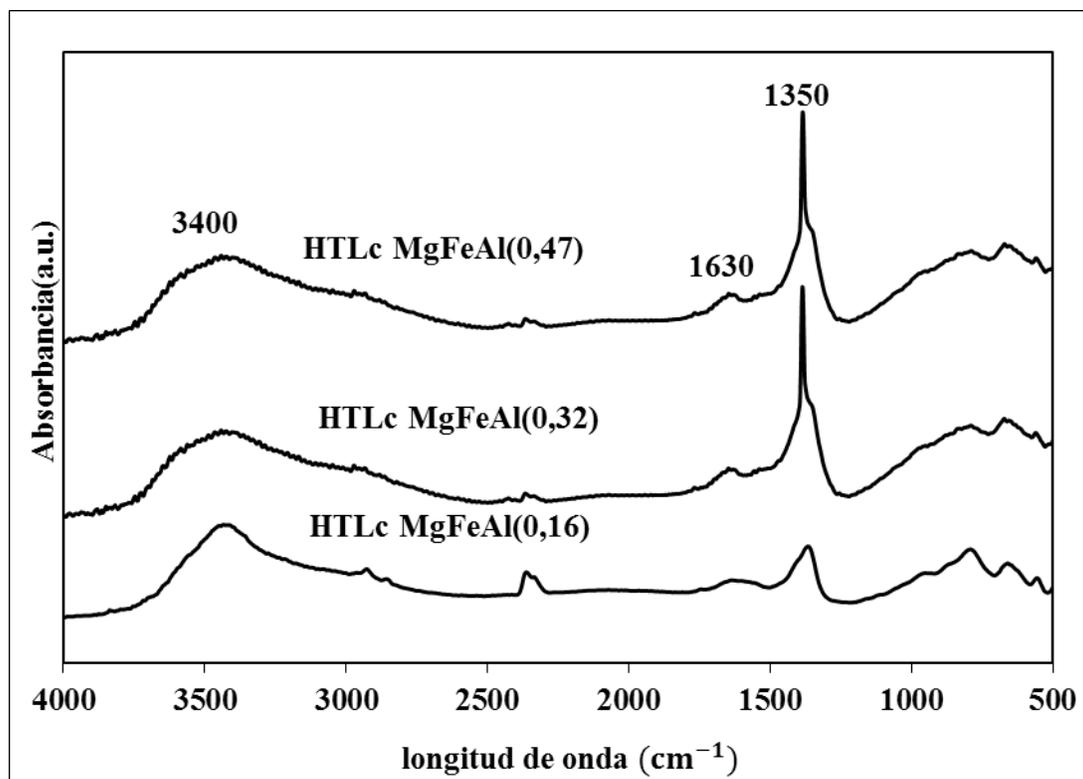


Figura 33., Espectro FT-IR de las HTLc MgFeAl

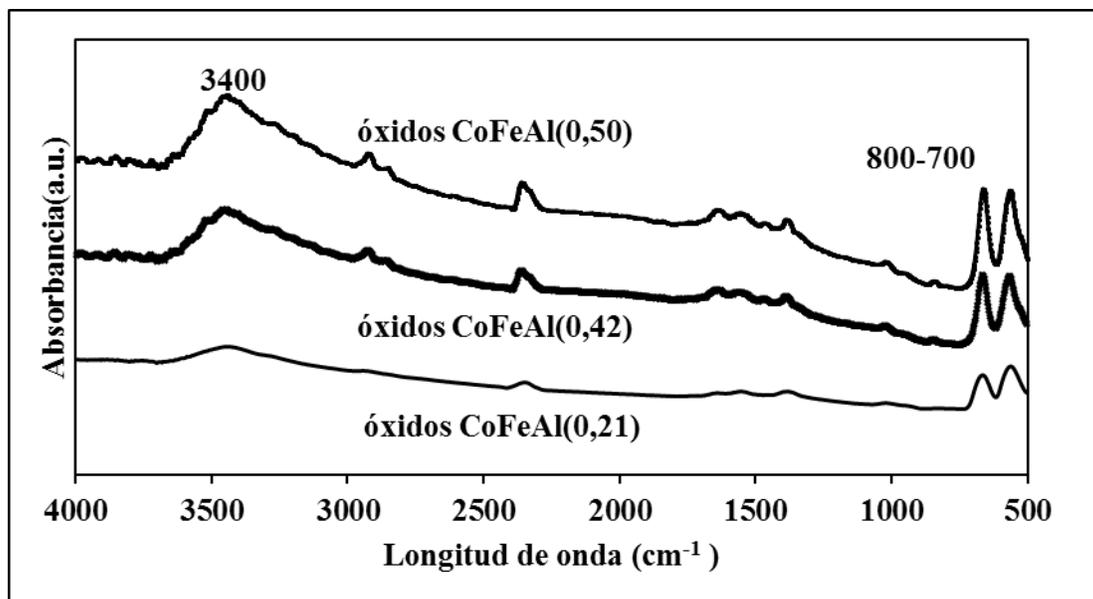


Figura 34., Espectro de FT-IR de los óxidos mixtos CoFeAl

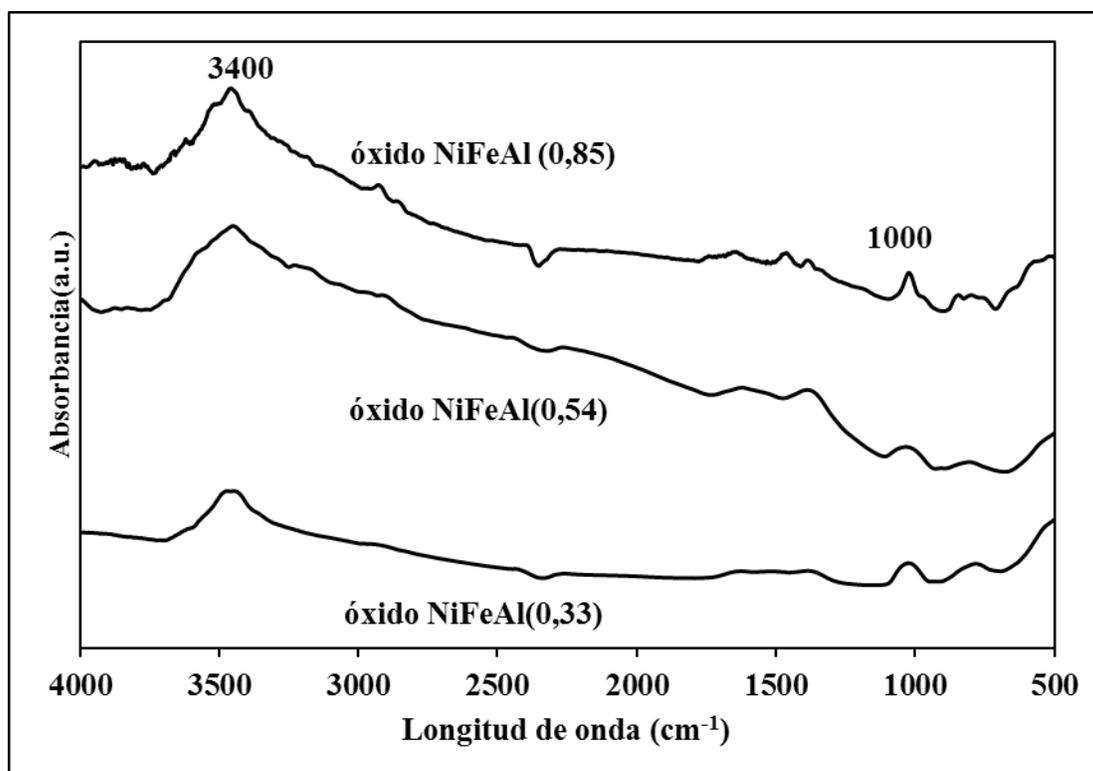


Figura 35., Espectro de FT-IR de los óxidos mixtos NiFeAl

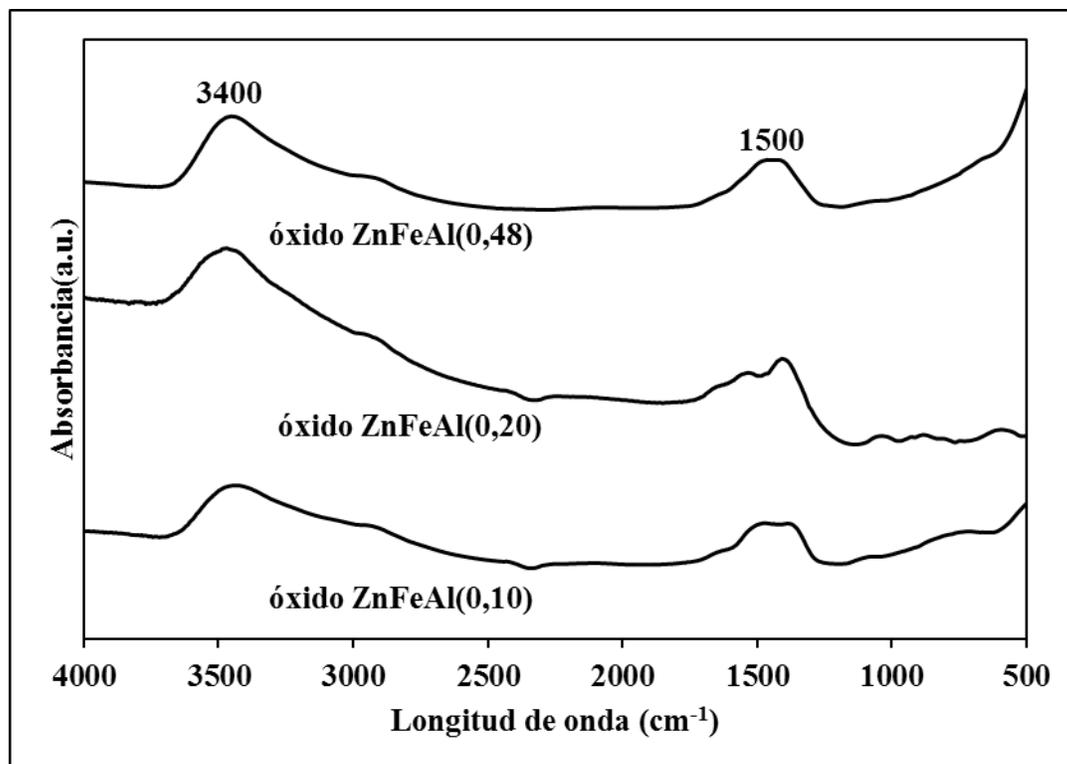


Figura 36., Espectro de FT-IR de los óxidos mixtos ZnFeAl

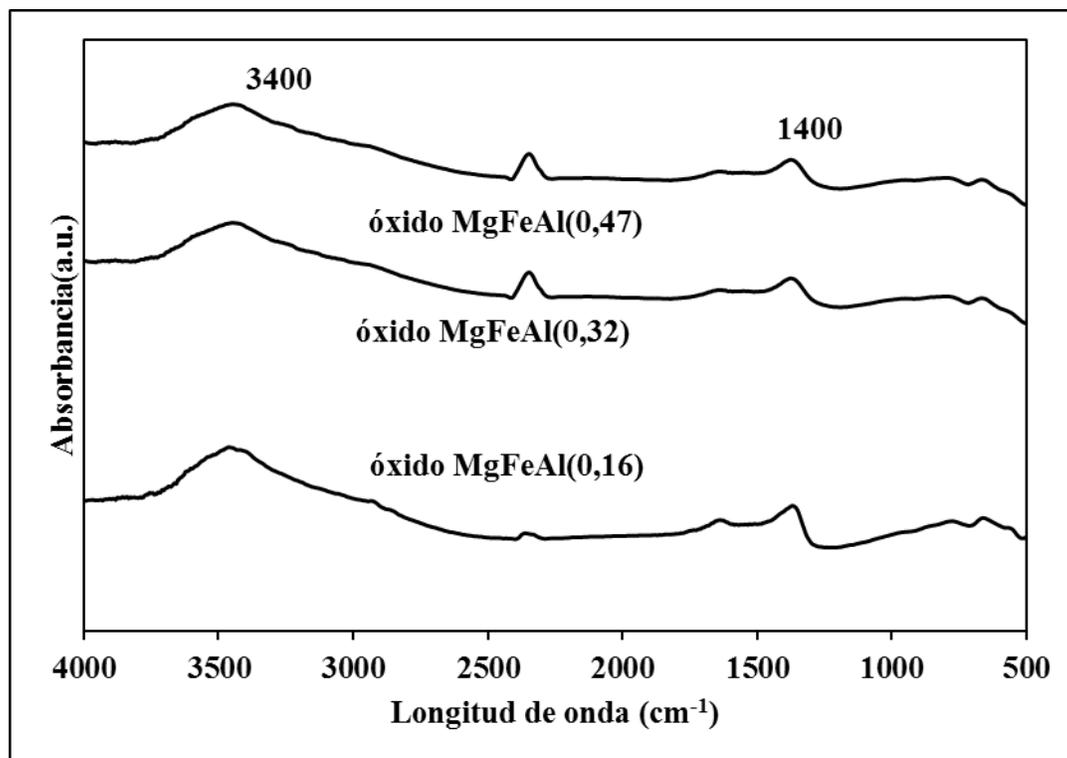


Figura 37., Espectro FT-IR de los óxidos mixtos MgFeAl

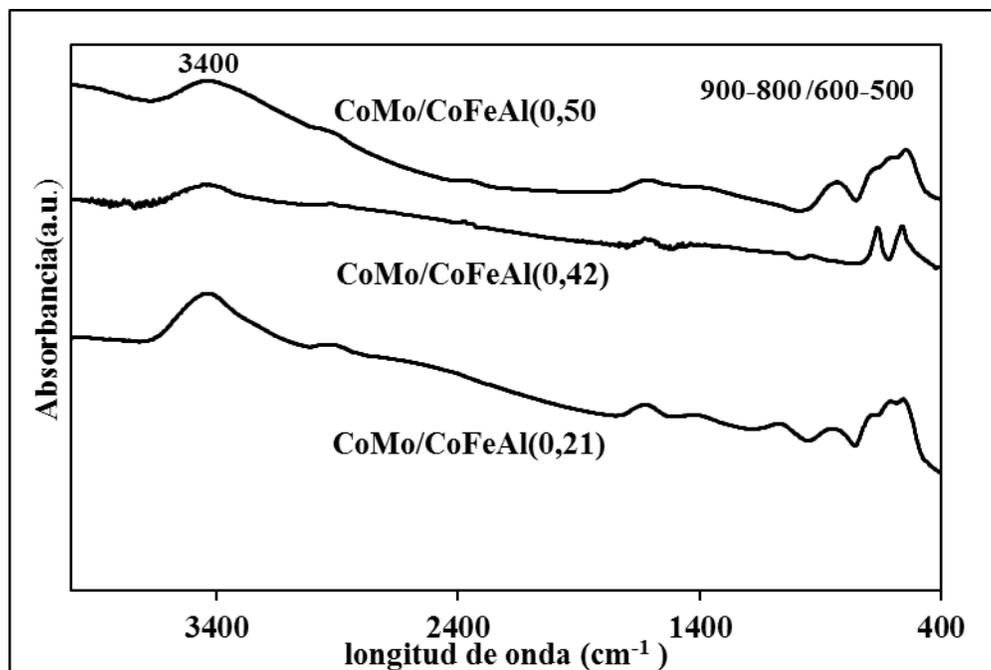


Figura 38.-, Espectro de FT-IR de los precursores catalíticos CoMo/CoFeAl

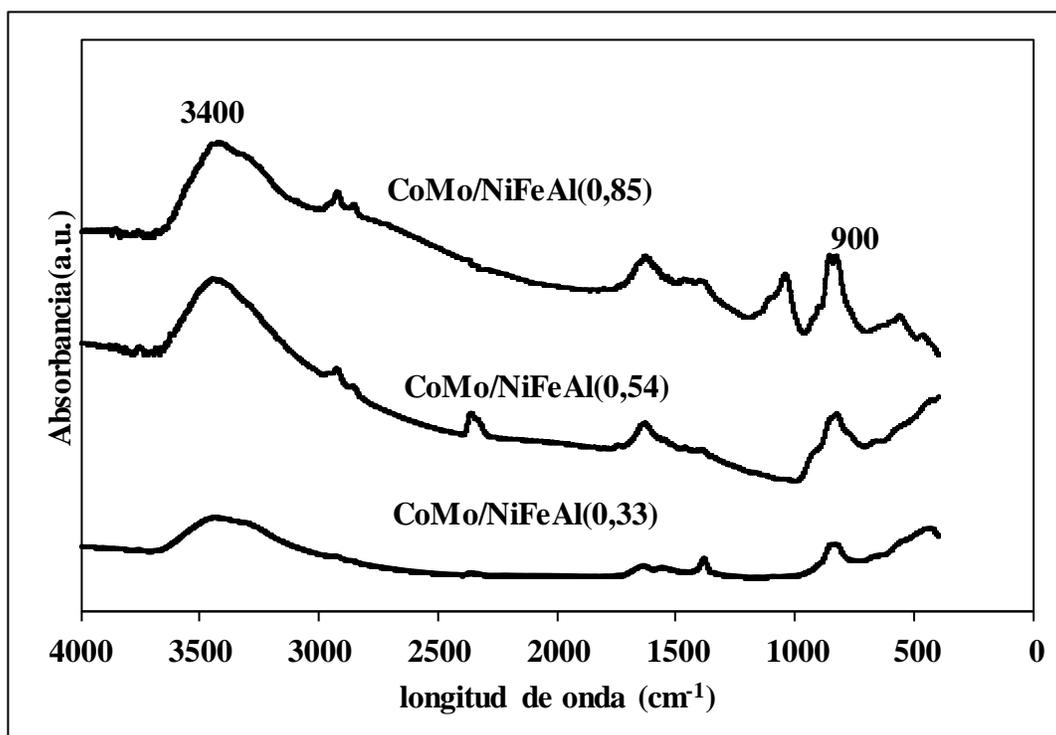
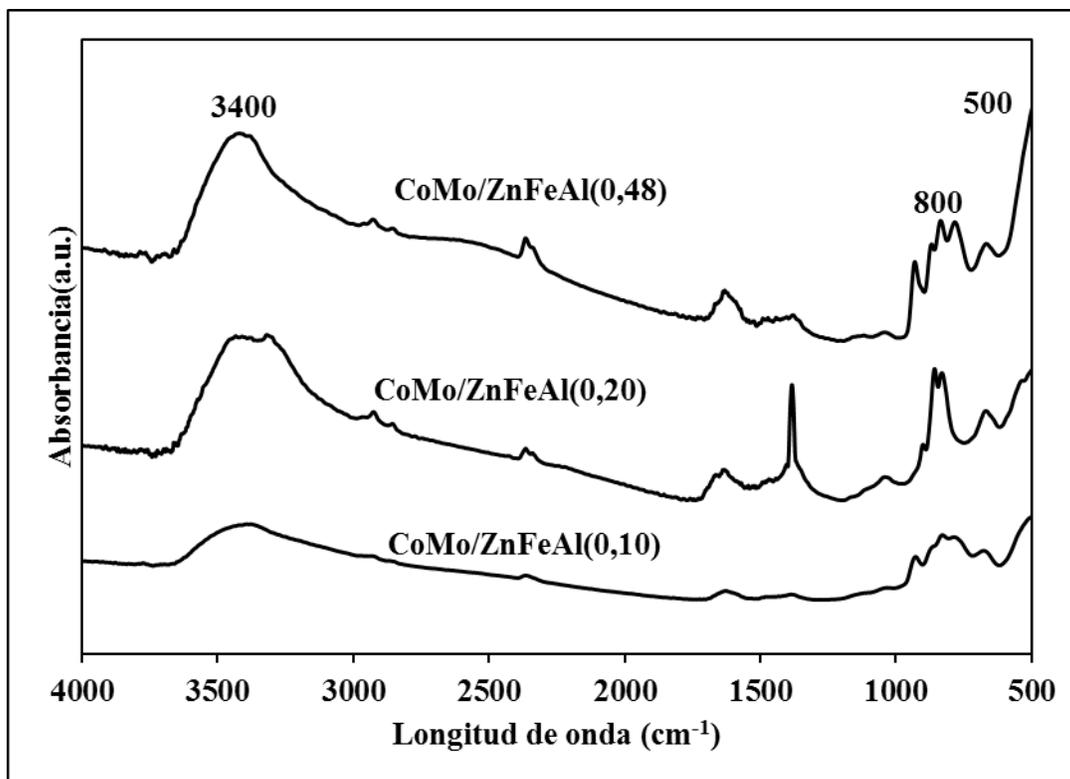
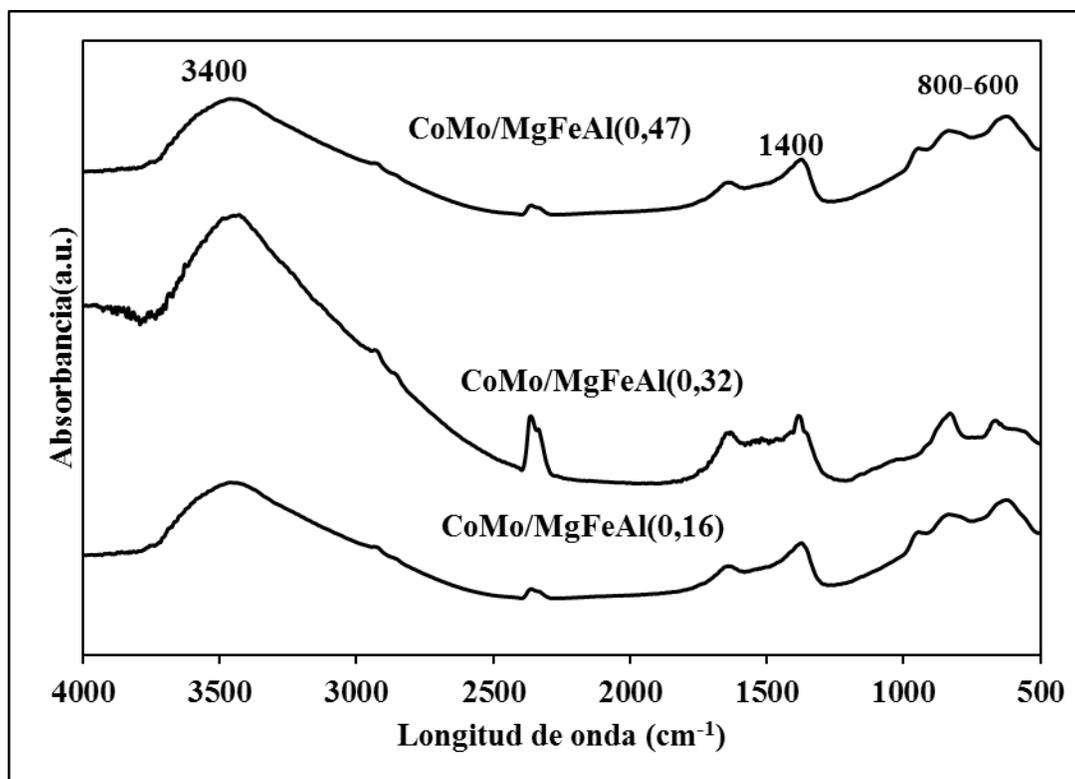


Figura 39.- Espectro de FT-IR de los precursores catalíticos CoMo/NiFeAl



**Figura 40.-** Espectro de FT-IR de los precursores catalíticos CoMo/ZnFeAl



**Figura 41.-** Espectro de FT-IR de los precursores catalíticos CoMo/MgFeAl

#### IV.1.3.-Difracción de rayos-X (XRD)

De acuerdo a los resultados observados en los difractogramas de rayos X de las hidrotalcitas sintetizadas (Figuras 42-45), los patrones de difracción, son en general, muy parecidos entre ellos.

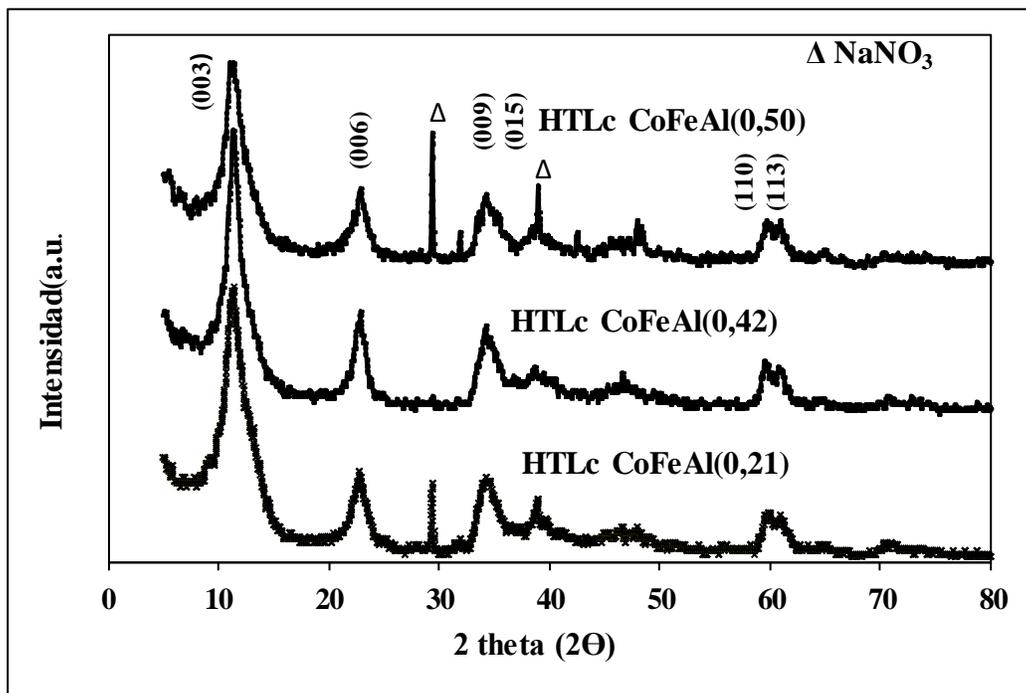


Figura 42.- Difractograma de rayos X de las HTLc CoFeAl

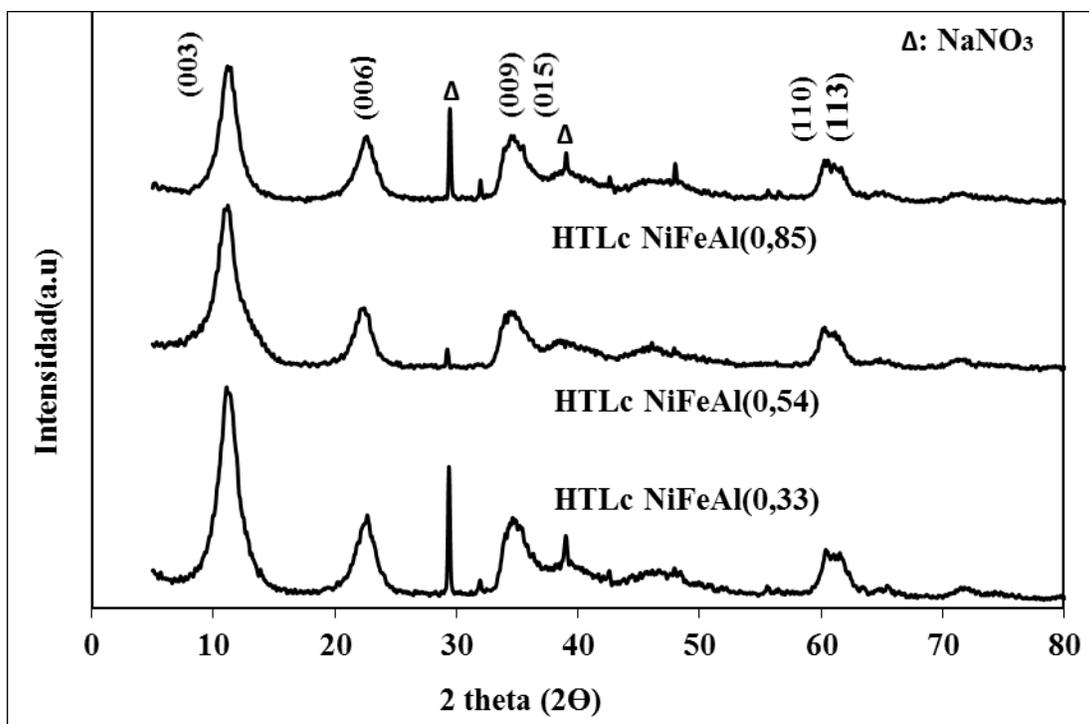


Figura 43., Difractograma de rayos X de las HTLc NiFeAl

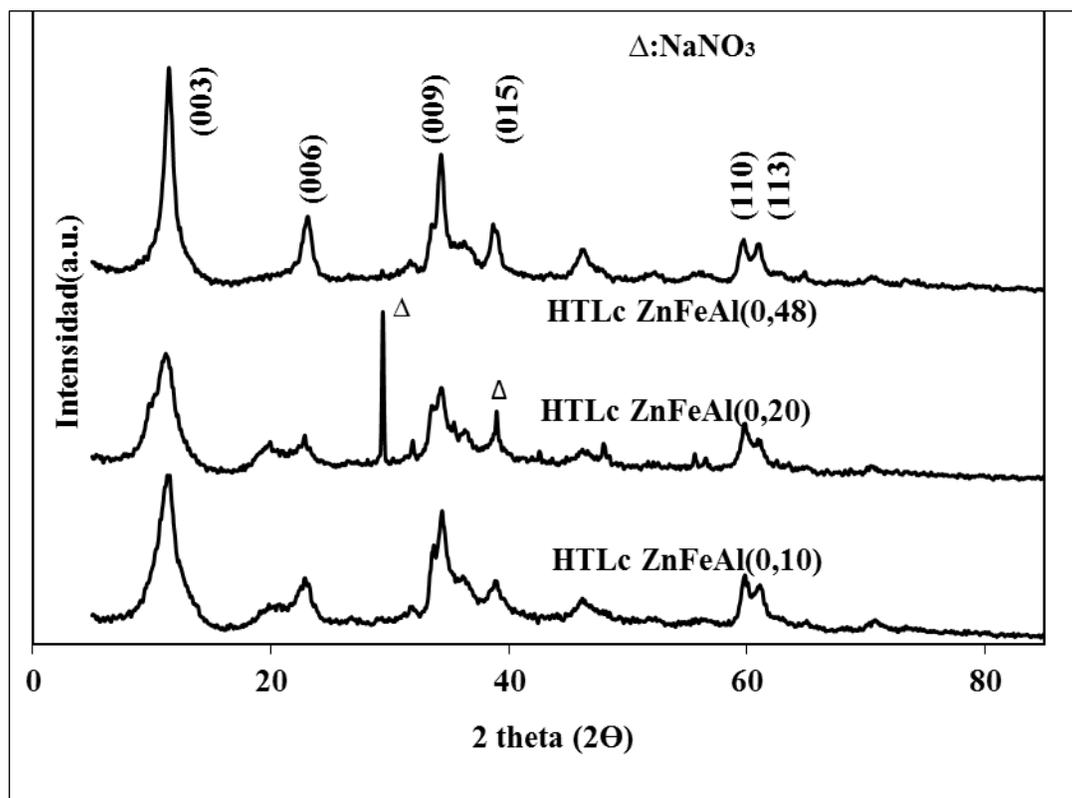
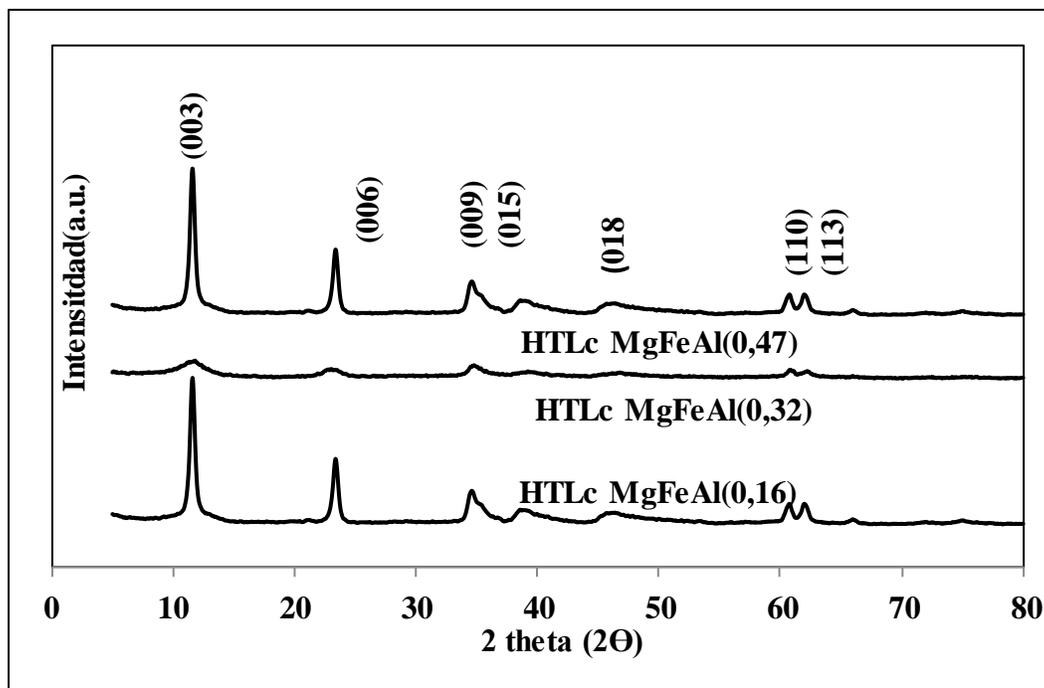


Figura 44.-, Difractograma de rayos X de las HTLc ZnFeAl



**Figura 45.**, Difractograma de rayos X de las HTLc MgFeAl

En todo caso se pueden observar picos agudos y simétricos correspondientes a los planos: (003), (006), (110) y (113), acompañados con picos más anchos y asimétricos en los planos (009) y (015) respectivamente. Estos picos corresponden con la fase de arcillas con estructura laminar (PDF- 22700). Estos picos no son iguales ni en intensidad ni en ancho, lo cual sugiere diferentes tipos de cristalinidad. En algunos casos, junto con esta fase de hidrotalcita, aparecen otros picos correspondientes a la sal de nitrato de sodio (PDF- Nro.85-1461). La presencia de esta fase, resiste, en algunos casos, a los lavados exhaustivos durante la filtración del sólido. Esta sal pudo haberse formado a través de la combinación del anión nitrato de los reactivos de los cationes di o trivalentes, y el sodio procedente del hidróxido de sodio y/o el carbonato de sodio respectivamente.

Un análisis en profundidad de estos difractogramas debe hacerse en función del contenido de los metales trivalentes ( $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$ ), y la naturaleza del radio iónico de los metales tri y divalentes respectivamente. Así, se tiene el siguiente orden decreciente del radio atómico cristalino en función del catión:  $\text{Co}^{2+}(88,5) > \text{Zn}^{2+}(88) > \text{Mg}^{2+}(86) > \text{Ni}^{2+}(83) > \text{Fe}^{3+}(69) > \text{Al}^{3+}(67)$  pm (Shannon, 1976). La relación atómica  $[\text{M}^{3+}/(\text{M}^{3+}+\text{M}^{2+})]$  se mantuvo constante en 0,22 durante todas las síntesis, por lo tanto, los desplazamientos y anchos de los picos se ven poco afectados por este parámetro; inclusive cuando se varía la relación  $\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$  también se varía, en igual proporción, la concentración del metal divalente originando que se mantenga la relación  $[\text{M}^{3+}/(\text{M}^{3+}+\text{M}^{2+})]$  antes mencionada.

Mayor importancia tiene la diferencia entre el radio atómico del catión divalente:  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , y el catión trivalente:  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$ . Por lo tanto, mayores diferencias en las intensidades de los picos deberían encontrarse entre las hidrotalcitas que contienen  $\text{Mg}^{2+}$  y aquellas hidrotalcitas que contienen  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Ni}^{2+}$  en su estructura. La inserción de  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Ni}^{2+}$ , de radio atómico diferente al  $\text{Mg}^{2+}$  propician la distorsión de la red de la hidrotalcita inducida por la sustitución del  $\text{Mg}^{2+}$  por cationes de mayor o menor tamaño, de

allí la diferencia en las intensidades de los difractogramas de XRD entre los cationes  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  o  $Ni^{2+}$  y  $Mg^{2+}$ .

Los cálculos de los parámetros de la unidad de celda se realizaron por los picos indexados en el sistema cristalino hexagonal considerando un polimorfismo 3R (Tabla 7) (Bookin & Drits, 1993).

El parámetro  $a$  puede ser examinado como la sustitución de iones  $Mg^{2+}$  por  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  o  $Ni^{2+}$  en la red cristalina de la hidrotalcita. El parámetro  $a$  para las hidrotalcitas  $MgFeAl(0,16)$  y  $MgFeAl(0,32)$  fueron casi 3,05 Å, el cual es cercano al reportado por la literatura de (3,076 Å) (Valente, Hernández-Cortez, Cantú, Ferrat & López-Salinas, 2010). La incorporación de cationes de mayor radio atómico que el  $Mg^{2+}$ , como el  $Co^{2+}$  o el  $Zn^{2+}$  originan mayores cambios en el parámetro  $a$  (3,08 Å para la hidrotalcita de cobalto y 3,09 Å para la hidrotalcita de cinc); en cambio un radio iónico más pequeño como el  $Ni^{2+}$ , de tamaño comparable al ion  $Mg^{2+}$ , genera pocos cambios en el parámetro  $a$  (3,06 Å para la hidrotalcita de  $Ni^{2+}$ ). Las variaciones molares del catión divalente en la hidrotalcita  $Fe^{3+}/Al^{3+}$  no perturban en gran medida el parámetro  $a$ .

Por su parte, los parámetros  $c$  y  $c'$  relacionados con las distancias entre las láminas de la hidrotalcita están íntimamente acorde con el anión entre las láminas. Los parámetros  $c$  de las hidrotalcitas sintetizadas presentan valores cercanos a los 23 Å, los cuales se ajustan a los valores reportados para el anión carbonato (22,95 Å) (Cavani *et al.*, 1991).

Por otra parte, los valores del tamaño de cristal determinados para la orientación  $c'$  ( $d_{003}$ ) estuvieron comprendidos entre 4 y 11 nm, que son valores propios para este tipo de sólidos. En el caso de la hidrotalcita  $MgFeAl(0,16)$ , el valor determinado de cristal fue de unos 20 nm, lo que da cuenta de la alta cristalinidad.

**Tabla 7.,** Parámetros de red:  $a$ ,  $c$  y  $c'$  de las hidrotalcitas terciarias sintetizadas.

HTLc	$d_{110}$ (Å) ( $\pm 0,002\text{Å}$ )	$a$ (Å) ( $\pm 0,02\text{Å}$ )	$d_{003}$ (Å) ( $\pm 0,01\text{Å}$ )	$c$ (Å) ( $\pm 0,01\text{Å}$ )	$c'$ (Å) ( $\pm 0,01\text{Å}$ )
CoFeAl(0,21)	1,545	3,09	7,82	23,46	7,82
CoFeAl(0,42)	1,547	3,09	7,80	23,40	7,80
CoFeAl(0,50)	1,546	3,09	7,90	23,70	7,90
NiFeAl(0,30)	1,539	3,08	7,92	23,76	7,92
NiFeAl(0,54)	1,535	3,06	7,95	23,85	7,95
NiFeAl(0,85)	1,530	3,06	7,84	23,51	7,83
ZnFeAl(0,10)	1,546	3,09	7,76	23,27	7,76
ZnFeAl(0,20)	1,545	3,09	7,90	23,70	7,90
ZnFeAl(0,48)	1,549	3,10	7,74	23,21	7,74
MgFeAl(0,16)	1,524	3,05	7,62	22,87	7,62
MgFeAl(0,32)	1,520	3,04	7,53	22,60	7,53
MgFeAl(0,47)	1,540	3,08	7,90	23,70	7,90

La calcinación de las hidrotalcitas terciarias y su posterior impregnación con molibdeno y cobalto en la proporción antes mencionada (Mo:Co=3) condujo a la formación de los precursores catalíticos. Sus patrones de difracción de rayos X son mostrados en las Figuras 46-49.

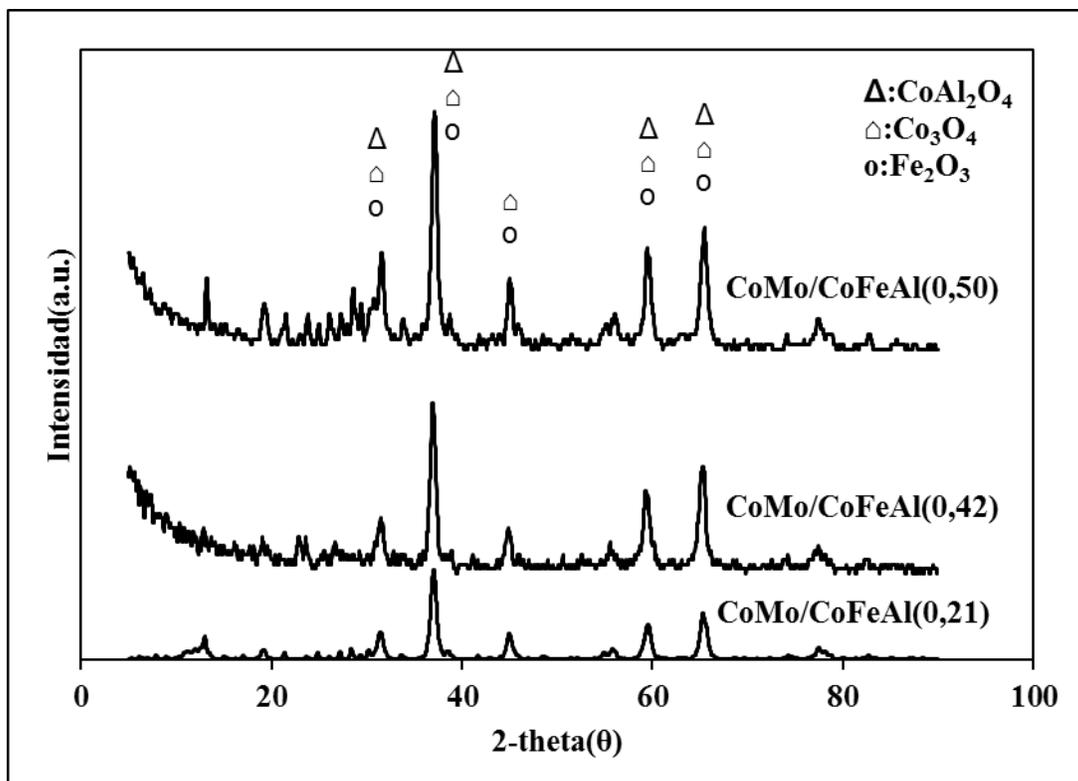


Figura 46., Difractograma de rayos X de los precursores catalíticos CoMo/CoFeAl

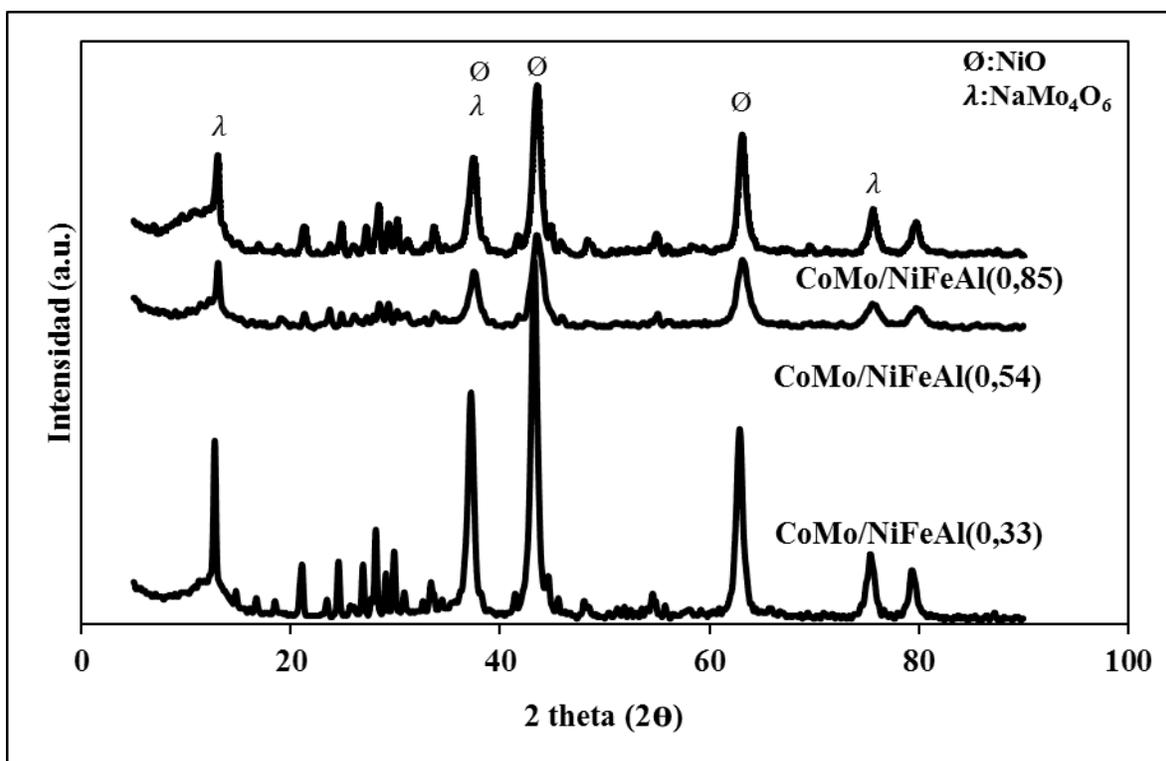


Figura 47., Difractograma de rayos X de los precursores catalíticos CoMo/NiFeAl

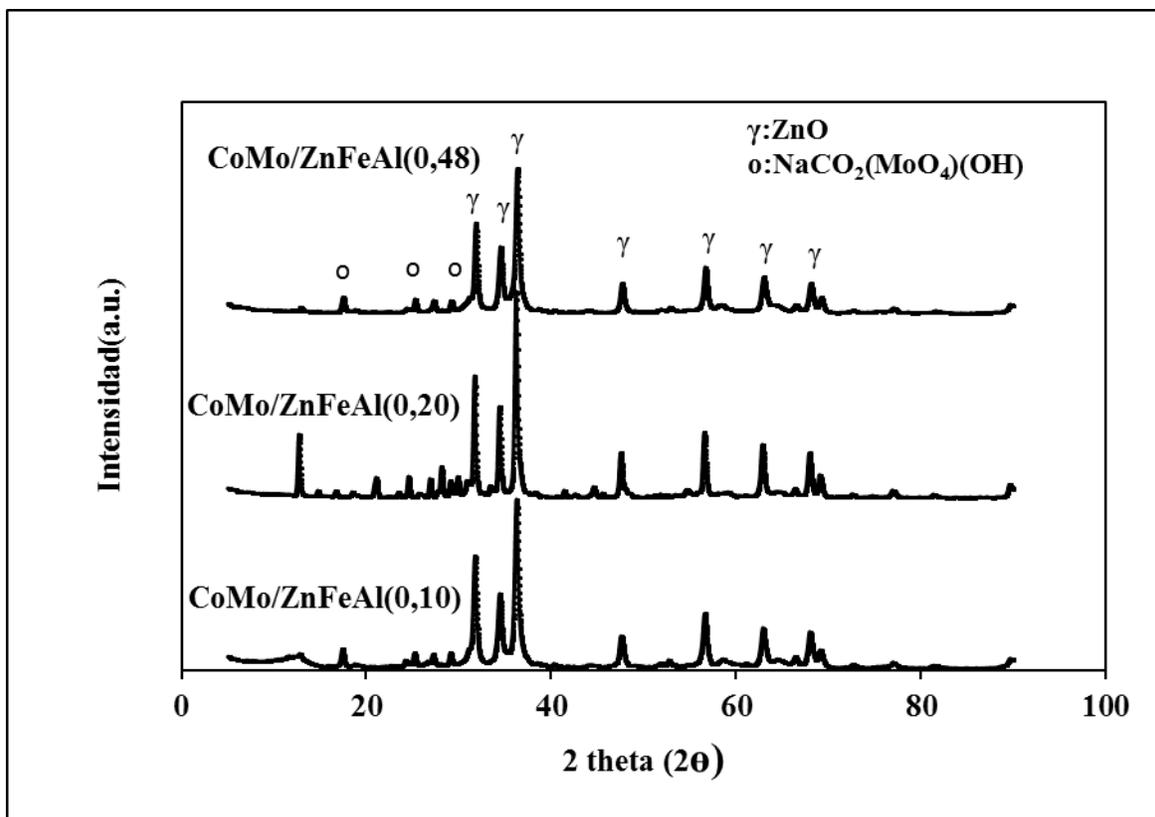


Figura 48., Difractograma de rayos X de los precursores catalíticos CoMo/ZnFeAl

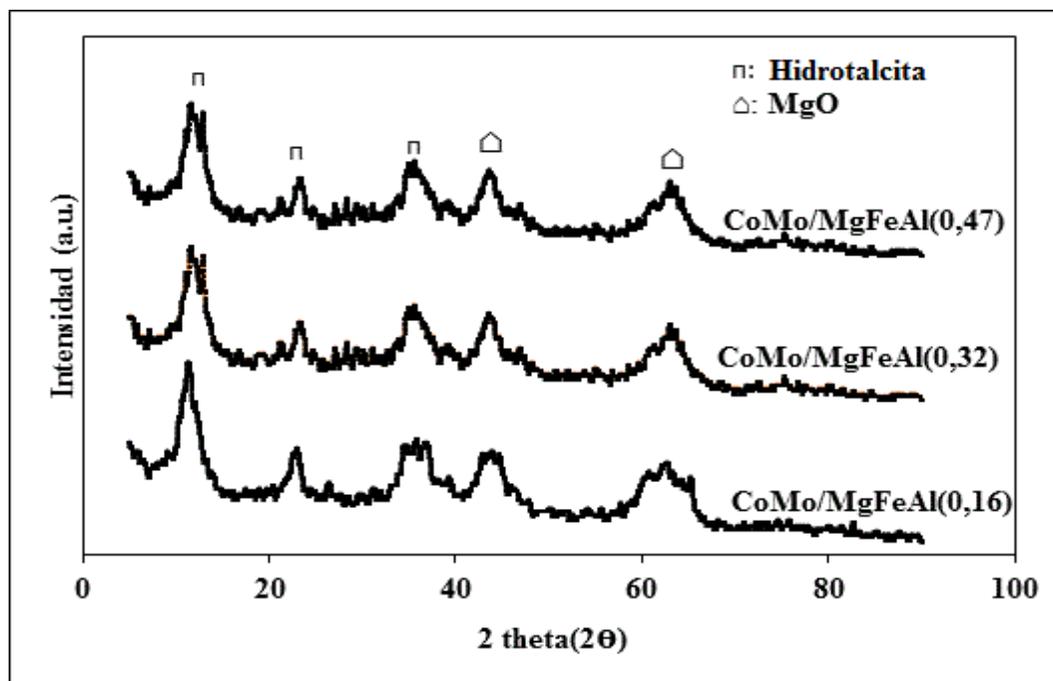


Figura 49., Difractograma de rayos X de los precursores catalíticos CoMo/MgFeAl

Como puede ser visto, los patrones de los precursores catalíticos fueron cambiados. Básicamente, la estructura hidrotalcita colapsó durante la calcinación y otras fases aparecen tales como óxidos y fases del tipo espinelas. La presencia de diferentes fases depende del componente metálico de la hidrotalcita terciaria. Para los precursores CoMo/MgFeAl, fue principalmente encontrado la fase MgO alrededor de 43,5 y 63° (periclasa, PDF Nro. 02-1395) producto de la descomposición de la hidrotalcita. La presencia de la fase hidrotalcita después de la calcinación es debido al “efecto memoria”, el cual permite la reconstrucción de este material. La reconstrucción es más fácil si el sólido presenta propiedades básicas como las que ocurren cuando el magnesio es encontrado en este tipo hidrotalcita.

Para los precursores CoMo/CoFeAl, tres fases fueron determinadas:  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (PDF Nro.73-1701), la fase espinela  $\text{Al}_2\text{CoO}_4$  (PDF Nro.10-0458) alrededor: 19, 31, 37, 57, 66 y 78° ( $2\theta$ ), y por último la fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (PDF Nro.84-0307) alrededor: 31, 37, 57, 66 y 78° ( $2\theta$ ).

Los precursores CoMo/NiFeAl mostraron señales correspondientes al óxido NiO (PDF Nro. 01-1239) alrededor de: 36, 44, 64, 75 y 79° ( $2\theta$ ); mientras que los precursores CoMo/ZnFeAl presentaron picos correspondientes al óxido de ZnO (PDF Nro. 74-0534) alrededor 33, 35, 37, 49, 57, 64, 68 y 69° ( $2\theta$ ).

En la mayoría de los casos los óxidos o espinelas que contienen hierro no fueron encontrados. Esto pudiera ser atribuido a la buena dispersión de estas fases o a su carácter amorfo. Por otra parte, no se detectaron los óxidos de molibdenos ( $\text{Mo}_x\text{O}_y$ ) u óxidos de cobalto ( $\text{Co}_x\text{O}_y$ ) excepto para los precursores CoMo/CoFeAl, esto pudiera deberse a que estas especies son muy pequeñas, están muy bien dispersas o tienen un carácter amorfo, el cual inhibió la difracción.

## IV.2.-EVALUACIONES CATALÍTICAS USANDO MOLÉCULAS MODELOS LIVIANAS

### IV.2.1.-Hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno e hidrogenación (HID) de ciclohexeno

Antes de iniciar esta sección, es importante destacar que la actividad catalítica para la reacción de HDS de tiofeno e HID de ciclohexeno están relacionada con la dispersión de Mo, adicionalmente la HID de ciclohexeno también está influenciada por la acidez del catalizador. También es conocido, que el soporte juega un rol vital en el desempeño catalítico, ya sea por dispersar los componentes activos y/o por su influencia en las propiedades de la fase activa (Chen *et al.*, 2016). En todos los casos, se observó una alta influencia del soporte en la actividad catalítica, ya sea aumentando o disminuyendo la actividad, esto implica una alta interacción soporte-metal activo (Mo, Co). Por otro lado, para cada serie CoMo/MFeAl, donde M=Co, Ni, Zn o Mg, se observó en la mayoría de los casos, una marcada influencia del comportamiento catalítico cuando se varió el contenido de hierro en el soporte, indicativo de que el hierro juega un rol vital en el desempeño catalítico. La influencia del soporte en la actividad es un hecho y tal como trabajos previos lo han discutido, las fases activas de sulfuro de molibdeno dependen fuertemente de la naturaleza y composición del soporte (Caloch, Mohan, Rana & Ancheyta, 2004).

#### IV.2.1.1.-Catalizadores CoMo/CoFeAl

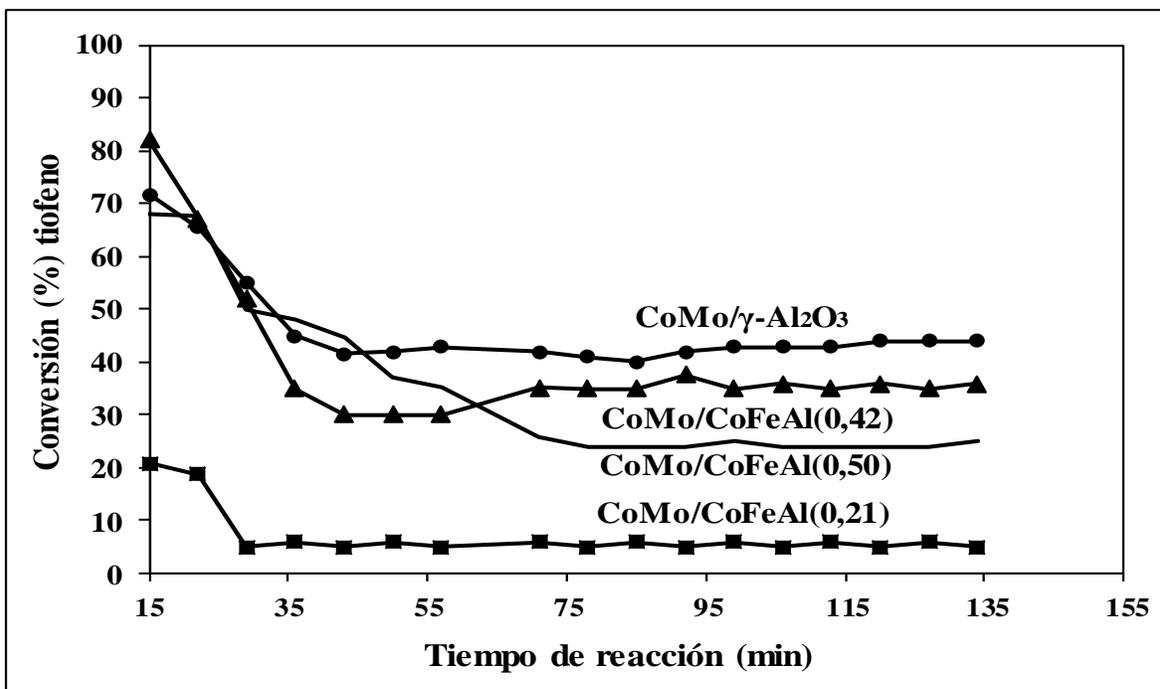
El catalizador referencia CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, presentó la más alta conversión tanto para la reacción de HDS de tiofeno como para la reacción de HID de ciclohexeno (Figura 50 y 51) (Tabla 8), esto pudiera ser atribuido a su mayor área específica y a su mayor volumen de poro comparado con los catalizadores CoMo/CoFeAl, lo cual conduce a una mejor accesibilidad a los sitios activos (Wang *et al.*, 2015).

Los catalizadores CoMo/CoFeAl exhibieron una actividad catalítica por superficie de HDS de tiofeno superior al catalizador referencia CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, posiblemente debido a una mayor cantidad de sitios activos por superficie (Tabla 9). En relación a la HID de ciclohexeno, fueron pobremente activo, posiblemente debido a la presencia de cobalto en el soporte, ya que el cobalto es conocido por ser fuertemente promotor de las reacciones de HDS en vez de HID (Hatanaka, 2005).

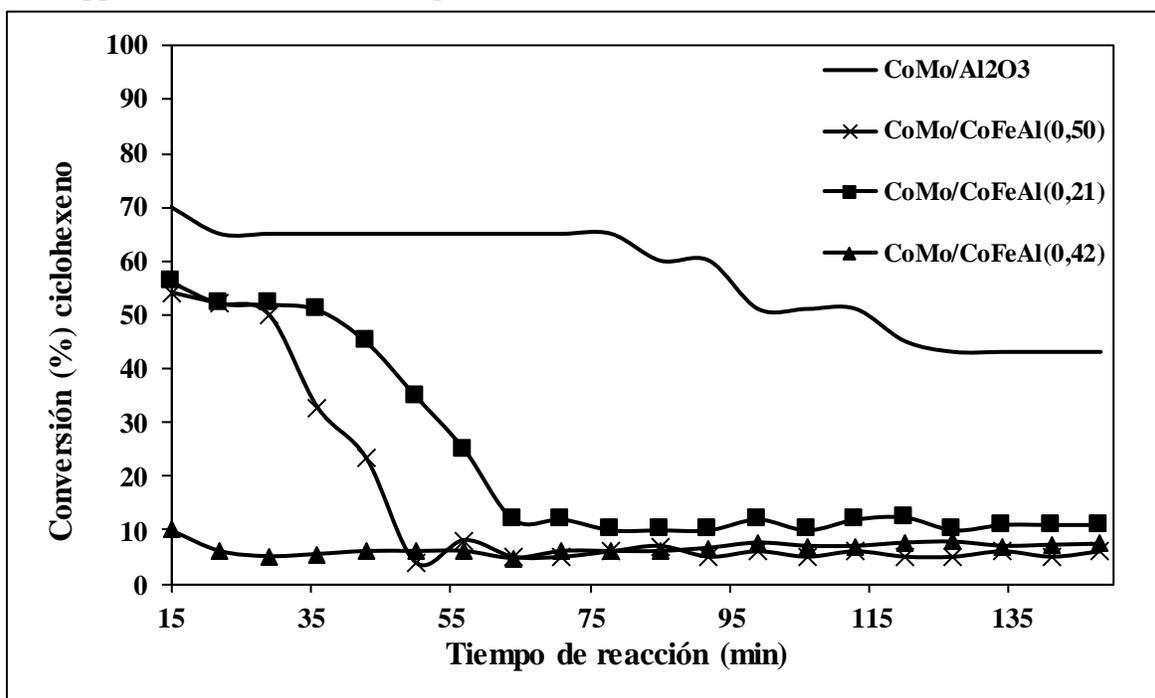
La selectividad HDS/HID se incrementó a medida que aumentó la relación molar Fe/Al. Esto es una ventaja, cuando el octanaje de la gasolina debe ser mantenido. Los catalizadores CoMo/CoFeAl(0,42) y CoMo/CoFeAl(0,50) mostraron ser de 6 a 8 veces mucho más selectivo a la reacción HDS de tiofeno sobre la HID de ciclohexeno. Las caracterizaciones hechas a estos precursores relacionadas con medidas de superficie (Figura 26), FT-IR (Figura 38) y XRD (Figura 46) no exhiben diferencia apreciable entre ellos. Por lo tanto, se pudiera suponer, que estos catalizadores poseen un mayor número de sitios activos selectivos a la reacción de HDS y pocos sitios activos hacia la reacción de HID.

Adicionalmente, basándonos en el trabajo de Coelho, estos catalizadores de CoMo/CoFeAl, pudieran ser más ricos en partículas sulfuradas tipo II, los cuales fueron propuestos por ser más selectivo a las reacciones de HDS que las partículas sulfurados tipo I (Coelho *et al.*, 2015), es decir, probablemente se deba a una mayor proporción de especies CoMoS tipo II en estos catalizadores comparado con el catalizador tradicional CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para ello se requiere profundizar en las técnicas de caracterización que permitan una adecuada respuesta a este hecho. Esta diferencia de actividades catalíticas en las reacciones de HDS y HID, pudiera deberse, de acuerdo a investigaciones previas (Nikulshin, Ishutenko, Anashkin, Mozhaev & Pimerzin, 2016), al número de sitios CoMo en el borde de las láminas CoMoS en estos catalizadores. Adicionalmente, pudo ocurrir un incremento de la longitud promedio de las láminas de los cristales de la fase activa, así como un aumento de la proporción (Co/Mo) en la posición de borde de la lámina, el cual conducen a un incremento significativo de la selectividad HDS/HID.

Estos catalizadores mostraron estabilidad a partir de los 35 minutos y la conversión se mantuvo constante a partir de ese momento hasta el final de las 3 horas, esto pudiera deberse a la presencia del Fe y Co en el soporte, lo cual otorga una alta estabilidad y alta resistencia mecánica y térmica al catalizador (Castaño *et al.*, 2009b; Oviedo *et al.*, 2018).



**Figura 50.-** Conversión de tiofeno versus tiempo de reacción para la serie de catalizadores CoMo/CoFeAl. Condiciones de reacción: T= 325 °C, P= 1 Bar, H<sub>2</sub>/alimentación=1800, 33939 ppm S/tiofeno, solvente: heptano



**Figura 51.-** Conversión de ciclohexeno versus tiempo de reacción para la serie de catalizadores CoMo/CoFeAl. Condiciones de reacción: T= 325 °C, P= 1 Bar, H<sub>2</sub>/alimentación=1800, 7 % en peso de ciclohexeno, solvente: n-heptano

**Tabla 8.,** Conversión de tiofeno y ciclohexeno usando catalizadores CoMo/CoFeAl en estado estacionario

Catalizador	Conversión de tiofeno (%)	Conversión de ciclohexeno (%)
CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43	40
CoMo/CoFeAl(0,21)	5	6
CoMo/CoFeAl(0,42)	35	5
CoMo/CoFeAl(0,50)	25	5

**Tabla 9.-** Actividades catalíticas y selectividad (HDS/HID) para la serie de catalizadores CoMo/CoFeAl tanto para la HDS de tiofeno como para la HID de ciclohexeno. Condiciones de reacción: T=325 °C, P=1 Bar, H<sub>2</sub>/alimentación=1800, 33939 ppm S/tiofeno, 7 % en peso de ciclohexeno, solvente: heptano

Catalizador	Actividad HDS de tiofeno (mmol/h/g) ( $\pm 1$ )	Actividad HDS de tiofeno (mmol/h/m <sup>2</sup> ) ( $\pm 0,4$ )	Actividad HID de ciclohexeno (mmol/h/g) ( $\pm 1$ )	Actividad HID de ciclohexeno (mmol/h/m <sup>2</sup> ) ( $\pm 0,4$ )	Selectividad HDS/HID S <sub>LT</sub> ( $\pm 0,02$ )
CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1565	7,7	1153	5,7	1,36
CoMo/CoFeAl(0,21)	182	4,8	173	4,6	1,05
CoMo/CoFeAl(0,42)	1273	29,6	144	3,3	8,85
CoMo/CoFeAl(0,50)	909	29,3	144	4,6	6,32

#### IV.2.1.2.- Catalizadores CoMo/NiFeAl

El catalizador CoMo/NiFeAl(0,54) presentó la mayor conversión de tiofeno (100 %), incluso superior al valor reportado por el catalizador referencia CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (Figura 52) (Tabla 10); asimismo, también presentó la mayor selectividad (HDS tiofeno)/(HID ciclohexeno) comparado con el resto de los catalizadores CoMo/NiFeAl y CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tabla 11).

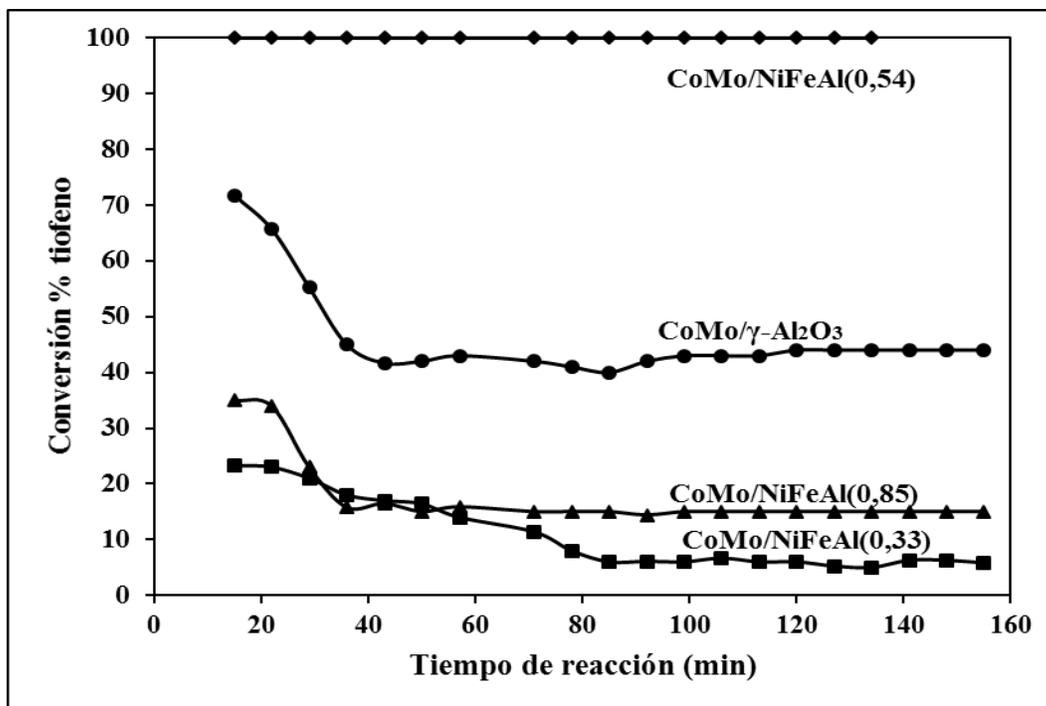
En relación a la conversión de ciclohexeno, el catalizador CoMo/NiFeAl(0,33) presentó la mayor conversión (100 %) de todos los catalizadores, incluyendo el catalizador referencia (Figura 53) (Tabla 10). Las caracterizaciones hechas a estos precursores catalíticos

(medidas texturales de superficie, XRD, y FT-IR) muestran características similares, por lo que no se observa diferencia entre ellos. Se detectó la presencia de NiO en los difractogramas en todos los precursores catalíticos. Se pudiera suponer que las hidrotalcitas Ni-Fe, presentan características específicas que promueven las propiedades catalíticas. La introducción de hierro conduce a la formación, después de la calcinación, de una mezcla de Ni(Fe)O<sub>x</sub> y la fase espinela, lo cual resulta en variaciones estructurales de sus propiedades catalíticas (Bolshak, Abello & Montané, 2013).

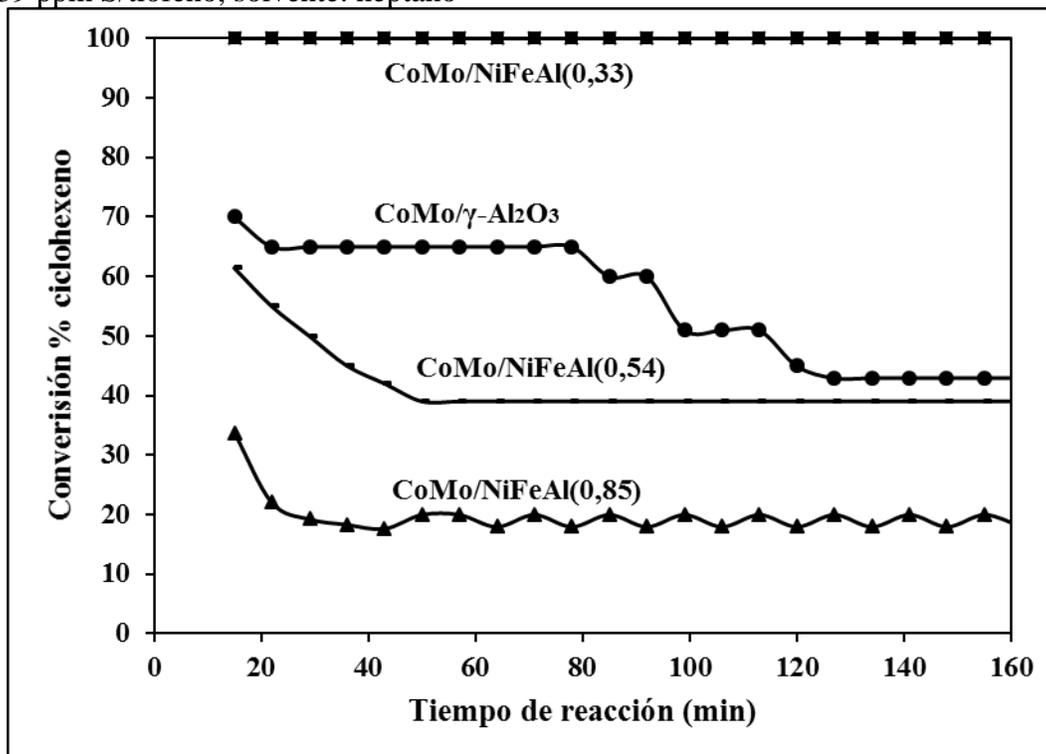
Para una determinada relación molar Ni/Fe, se puede generar un mejoramiento observable en las actividades catalíticas, así como su selectividad, tal como sucedió con el catalizador CoMo/NiFeAl(0,54). Esto pudiera ser debido al mejoramiento de la dispersión del Co y Mo. Esto es una prueba de la alta sinergia del Ni y Fe presentes en el soporte con los metales activos impregnados Co-Mo. Sin embargo, un mayor incremento del contenido de hierro conduce a una mayor formación de la espinela NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, lo cual resulta en una menor actividad y mayor desactivación en la reacción por la sinterización de Ni<sup>0</sup> (Bezverkhyy, Schneefeld, Skrzypski & Bellat, 2009; Bolshak *et al.*, 2013); esto pudiera explicar el comportamiento catalítico del catalizador CoMo/NiFeAl(0,85). La alta interacción de los metales (Mo, Co) con el soporte de NiFeAl, y la posterior sulfuración, pudo crear las condiciones para la formación de partículas bimetálicas Ni y Co, el cual pudiera dar origen, a las fases sulfuradas activas NiS, NiS<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> y Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, y Ni<sub>3</sub>Co<sub>6</sub>S<sub>8</sub> (pentlandita) (Bezverkhlyy *et al.*, 2009).

De acuerdo a estudios previos relacionados con las especies de níquel sulfuradas, estas fases de níquel pudieran ayudar a adsorber y disociar las moléculas de hidrógeno. Las especies de hidrógeno resultantes pudieran reducir la fase de MoS<sub>2</sub> y formar sitios coordinadamente insaturados en los bordes de las láminas de MoS<sub>2</sub> favoreciendo la actividad catalítica (Amaya *et al.*, 2015). En general, probablemente después de la sulfuración, hubo una mayor interacción entre los sulfuros de metales activos (Mo, Co, Ni y Fe), resultando en una alta actividad a la HDS, como sugieren trabajos anteriores (Chen *et al.*, 2014). La alta capacidad de hidrogenación del CoMo/NiFeAl(0,33) pudiera estar relacionada a la mayor formación de la especie sulfurada de níquel NiS<sub>2</sub>, que promueve las reacciones de hidrogenación (Amaya *et al.*, 2015). La conversión de ciclohexeno disminuyó, a medida que la proporción de Fe aumentó, pudiera estar asociada al hecho del aumento de basicidad por el incremento del contenido debido a la formación del enlace FeO-OH (Parkinson, 2016). La basicidad disminuye la capacidad de hidrogenación de los catalizadores soportados sobre hidrotalcitas constituidos por metales de transición (Wang *et al.*, 2015).

El catalizador CoMo/NiFeAl (0,54) presentó una mayor actividad catalítica en la reacción de HDS de tiofeno tanto por masa como por superficie en comparación con el catalizador convencional CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo cual pudiera ser atractivo para el hidrotratamiento de FCC gasolina.



**Figura 52.-** Conversión de tiofeno versus tiempo de reacción para la serie de catalizadores CoMo/NiFeAl. Condiciones de reacción: T= 325 °C, P= 1 Bar, H<sub>2</sub>/alimentación=1800, 33939 ppm S/tiofeno, solvente: heptano



**Figura 53.-** Conversión de ciclohexeno versus tiempo de reacción para la serie de catalizadores CoMo/NiFeAl. Condiciones de reacción: T= 325 °C, P= 1 Bar, H<sub>2</sub>/alimentación=1800, 7 % en peso de ciclohexeno, solvente: n-heptano.

**Tabla 10.**, Conversión de tiofeno y ciclohexeno usando catalizadores CoMo/NiFeAl en estado estacionario

Catalizador	Conversión de tiofeno (%)	Conversión de ciclohexeno (%)
CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43	40
CoMo/NiFeAl(0,33)	6	100
CoMo/NiFeAl(0,54)	100	39
CoMo/NiFeAl(0,85)	15	19

**Tabla 11.-** Actividades catalíticas y selectividad (HDS/HID) para la serie de catalizadores CoMo/NiFeAl tanto para la HDS de tiofeno como para la HID de ciclohexeno. Condiciones de reacción: T=325 °C, P=1 Bar, H<sub>2</sub>/alimentación=1800, 33939 ppm S/tiofeno, 7 % en peso de ciclohexeno, solvente: heptano.

Catalizador	Actividad HDS de tiofeno (mmol/h/g) ( $\pm 1$ )	Actividad HDS de tiofeno (mmol/h/m <sup>2</sup> ) ( $\pm 0,5$ )	Actividad HID de ciclohexeno (mmol/h/g) ( $\pm 1$ )	Actividad HID de ciclohexeno (mmol/h/m <sup>2</sup> ) ( $\pm 0,5$ )	Selectividad HDS/HID S <sub>LT</sub> ( $\pm 0,03$ )
CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1565	7,7	1153	5,6	1,36
CoMo/NiFeAl(0,33)	216	8,3	2800	121,7	0,077
CoMo/NiFeAl(0,54)	3640	86,7	1092	26	3,33
CoMo/NiFeAl(0,85)	546	18,2	532	17,7	1,03

#### IV.2.1.3.-Catalizadores CoMo/ZnFeAl

En general, esta serie de precursores catalíticos CoMo/ZnFeAl exhibieron un pobre rendimiento catalítico, y no presentaron diferencias significativas en sus caracterizaciones físico-químicas (medidas texturales de superficie, XRD y FT-IR). En todos los difractogramas de XRD se detectó la presencia de ZnO para todos los precursores catalíticos.

En referencia a la reacción de HDS de tiofeno, la serie de catalizadores CoMo/ZnFeAl exhibieron una muy baja conversión entre 0 y 9% (Figura 54) (Tabla 12) y también una muy baja actividad catalítica por masa, 6 a 8 veces menor que el catalizador referencia

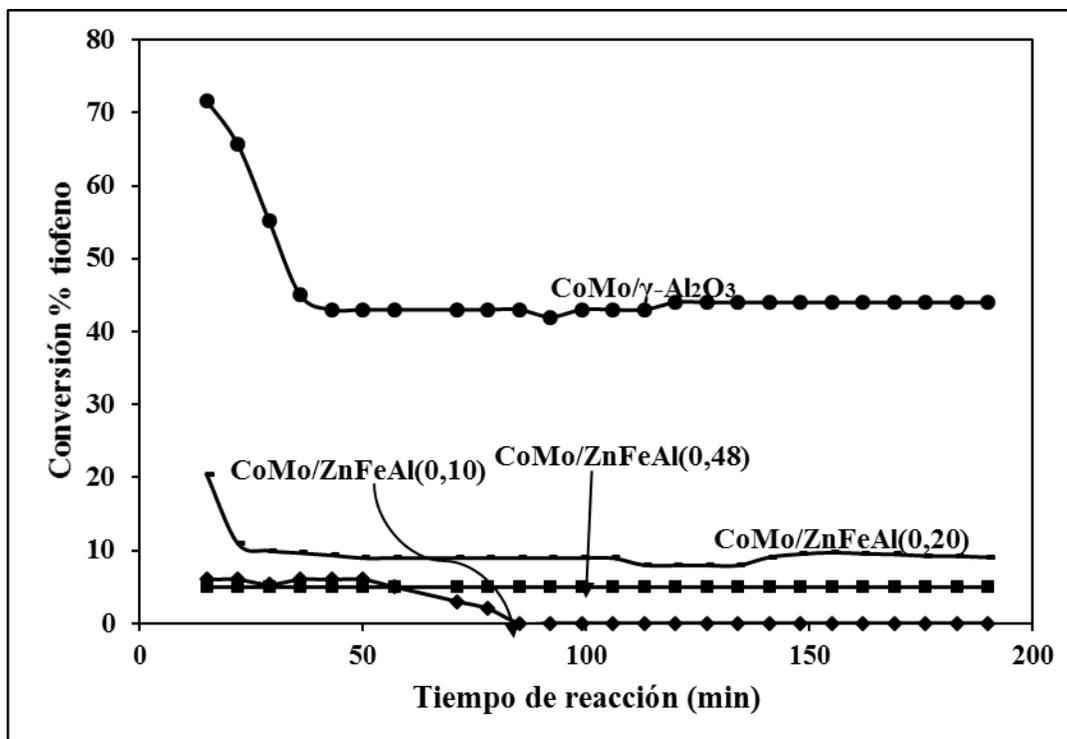
CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tabla 13). Esto pudiera deberse a la calcinación de las hidrotalcitas de Zn que conducen a la formación de ZnO y no la esperada fase espinela ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Es conocida que la presencia de espinelas de Zn en los catalizadores basado en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> evitan la formación de espinelas Co-Al mejorando la actividad catalítica en estos catalizadores de HDT. La fase ZnO ha sido señalada como absorbente de H<sub>2</sub>S transformándolo en una fase ZnS, pero cuando el S es saturado, su actividad disminuye enormemente (Huang *et al.*, 2010).

Otra razón pudiera ser, la relación  $x = [M^{3+}] / ([M^{2+}] + [M^{3+}]) = 0,22$  de síntesis de estas hidrotalcitas. De acuerdo a trabajos previos (Álvarez *et al.*, 2010), para este valor de síntesis de hidrotalcitas Zn/Al, el correspondiente catalizador CoMo soportado sobre hidrotalcita calcinada Zn/Al, presentó una baja conversión inferior a 10 % para la reacción de HDS de tiofeno.

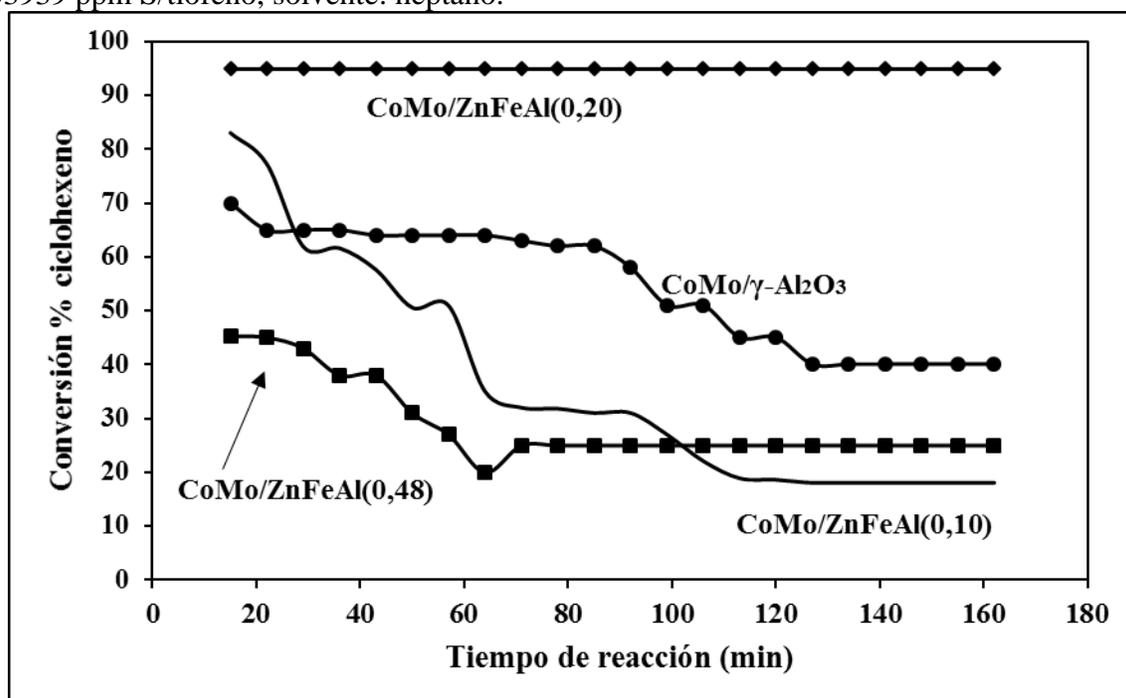
Sin embargo, el catalizador CoMo/ZnFeAl(0,20) mostró la mayor actividad catalítica por superficie, debido a su muy baja área específica de 10 m<sup>2</sup>/g, alrededor de 20 veces menor que el catalizador CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cuya área específica es de 204 m<sup>2</sup>/g.

En referencia a la reacción de HID de ciclohexeno (Figura 55), es conocido que las propiedades ácidas de los catalizadores influyen en la hidrogenación de olefinas, ya que las olefinas básicas, están sujetas a la adsorción sobre sitios ácidos de Lewis (Wang *et al.*, 2015). En este caso, los catalizadores CoMo/ZnFeAl(0,10) y CoMo/ZnFeAl(0,48) exhibieron una baja conversión (Tabla 12), (Wang *et al.*, 2015). No así el CoMo/ZnFeAl(0,20), el cual presentó una alta conversión de 95% de ciclohexeno. Esto posiblemente debido a que este catalizador pudo presentar una mayor acidez de Lewis (mayor presencia de sitios ácidos Lewis), ya que, como se mencionó anteriormente, este tipo de sitios promueven la hidrogenación. De acuerdo a estudios previos usando catalizadores sulfurados CoMo soportados sobre hidrotalcitas calcinadas Zn/Al, este tipo de catalizadores son susceptibles de presentar diferentes tipos de acidez de Brønsted y Lewis, de fuerza débil y media, dependiendo de la relación Zn/Al en la estructura hidrotalcita (Wang *et al.*, 2015).

La selectividad (HDS tiofeno)/(HID ciclohexeno) de estos catalizadores fueron muy inferiores a la selectividad del CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tabla 13), lo cual los hacen inapropiado para el hidrotratamiento de FCC gasolina, ya que promueven la pérdida o caída del octanaje.



**Figura 54.-** Conversión de tiofeno versus tiempo de reacción para la serie de catalizadores CoMo/ZnFeAl. Condiciones de reacción: T= 325 °C, P= 1 Bar, H<sub>2</sub>/alimentación=1800, 33939 ppm S/tiofeno, solvente: heptano.



**Figura 55.-** Conversión de ciclohexeno versus tiempo de reacción para la serie de catalizadores CoMo/ZnFeAl. Condiciones de reacción: T= 325 °C, P= 1 Bar, H<sub>2</sub>/alimentación=1800, 7 % en peso de ciclohexeno, solvente: n-heptano

**Tabla 12.,** Conversión de tiofeno y ciclohexeno usando catalizadores CoMo/ZnFeAl en estado estacionario

Catalizador	Conversión de tiofeno (%)	Conversión de ciclohexeno (%)
CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43	40
CoMo/ZnFeAl(0,10)	0	18
CoMo/ZnFeAl(0,20)	9	95
CoMo/ZnFeAl(0,48)	5	25

**Tabla 13.-** Actividades catalíticas y selectividad (HDS/HID) para la serie de catalizadores CoMo/ZnFeAl tanto para la HDS de tiofeno como para la HID de ciclohexeno. Condiciones de reacción: T=325 °C, P=1 Bar, H<sub>2</sub>/alimentación=1800, 33939 ppm S/tiofeno, 7 % en peso de ciclohexeno, solvente: heptano

Catalizador	Actividad HDS de tiofeno (mmol/h/g) ( $\pm 1$ )	Actividad HDS de tiofeno (mmol/h/m <sup>2</sup> ) ( $\pm 0,4$ )	Actividad HID de ciclohexeno (mmol/h/g) ( $\pm 1$ )	Actividad HID de ciclohexeno (mmol/h/m <sup>2</sup> ) ( $\pm 0,4$ )	Selectividad HDS/HID S <sub>LT</sub> (0,02)
CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1565	7,7	1153	5,7	1,36
CoMo/ZnFeAl(0,10)	0	0	504	14,4	0
CoMo/ZnFeAl(0,20)	324	32,4	2660	266	0,12
CoMo/ZnFeAl(0,48)	180	5,1	700	20	0,26

#### IV.2.1.4.-Catalizadores CoMo/MgFeAl

El catalizador referencia presentó la mayor conversión de tiofeno (Figura 56), mientras que para la reacción de hidrogenación de ciclohexeno, los catalizadores CoMo/MgFeAl(0,16) y CoMoMgFeAl(0,32) presentaron la mayores conversiones de ciclohexeno (Figura 57).

En general, no se observó correspondencia entre la conversión, la actividad catalítica y el área específica. Respecto a las otras dos técnicas de caracterización empleada: XRD e FT-IR, no se observaron diferencias apreciables entre ellas. Se detectó la presencia de MgO en todos los difractogramas de estos precursores catalíticos.

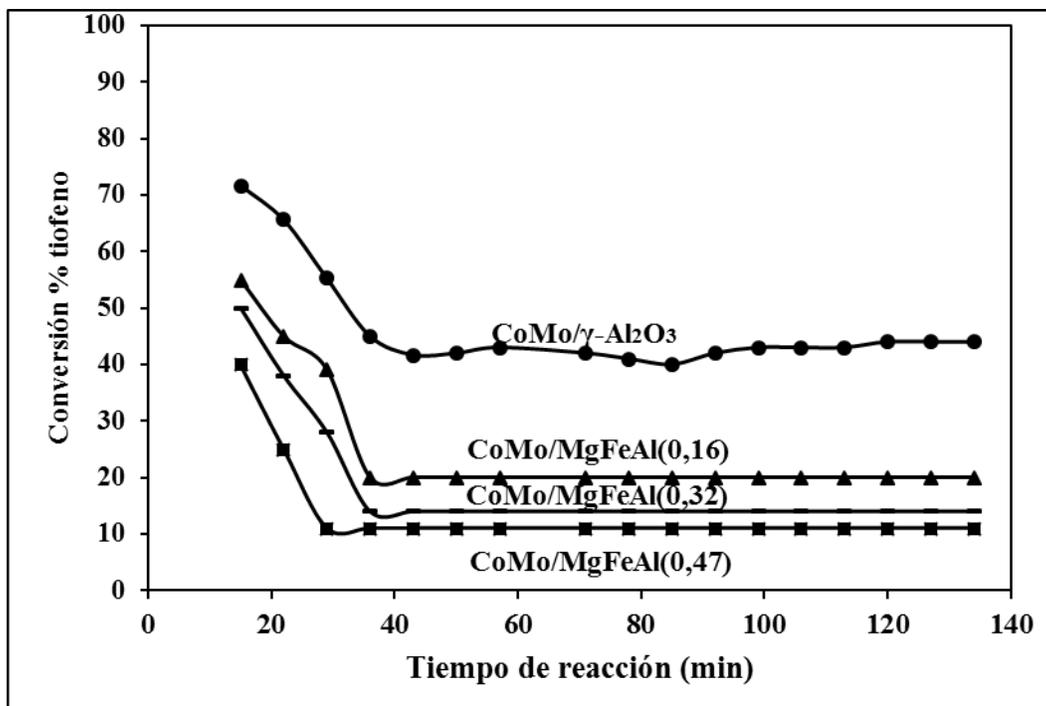
En referencia a la HDS de tiofeno, estos catalizadores presentaron una menor conversión de tiofeno (Tabla 14) y menor actividad catalítica por masa (Tabla 15) que el catalizador CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, posiblemente debido a la mayor área específica del catalizador CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; pero se observó una clara correspondencia entre la disminución de la actividad y el incremento de la relación molar Fe<sup>3+</sup>/Al<sup>3+</sup>, lo que pudiera decirse que la introducción del hierro en la estructura de la hidrotalcita tiene un efecto adverso sobre la actividad de HDS de tiofeno, posiblemente atribuido al efecto que tiene el Fe<sup>3+</sup> con el incremento de la basicidad por la formación de la estructura FeO-OH (no detectado en los espectros FT-IR) (Parkinson, 2016); promoviendo una disminución de la actividad de HDS, de acuerdo a la literatura (Mey *et al.*, 2004; Wang *et al.*, 2015) .

Sin embargo, los catalizadores CoMo/MgFeAl(0,16) y CoMo/MgFeAl(0,32) presentaron mayor actividad catalítica por superficie que el catalizador referencia CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, esto pudiera deberse en parte, a un mayor número de sitios activos por superficie como consecuencia de una mayor dispersión y morfología de los componentes activos, debido a la presencia de MgO (Chen *et al.*, 2016). Es probable que los iones Mo pudieran fácilmente reaccionar con las sub-capas de MgO, para formar especies MgMoO<sub>4</sub> (no detectado en los difractogramas), el cual pudiera ser fácilmente convertida en MoS<sub>2</sub> durante la sulfuración (Chen *et al.*, 2016). Adicionalmente a lo mencionado, la presencia de MgO, detectado en los difractogramas de XRD, otorga al catalizador una mayor dispersión y actividad del MoS<sub>2</sub>, alta sinergia en la fase CoMoS y alta resistencia a la formación de coque (Kaluza, Gulkova, Vit & Zdrzil, 2015).

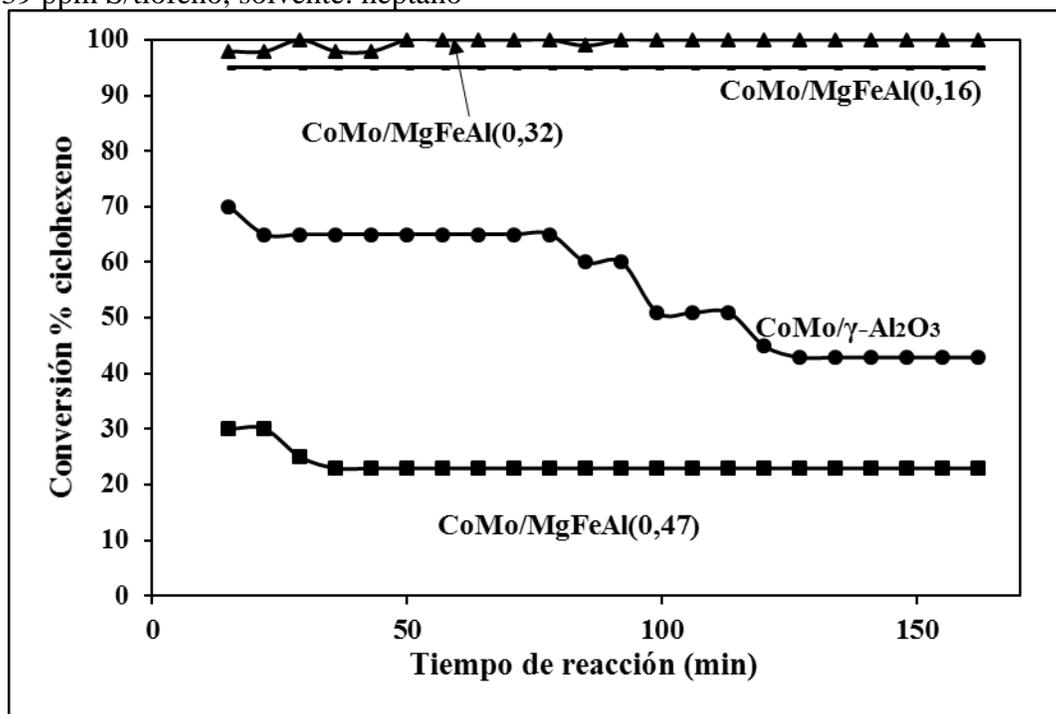
En referencia a la HID de ciclohexeno, los catalizadores CoMo/MgFeAl(0,16) y CoMo/MgFeAl(0,32) exhibieron alta conversión (95-100 %). No es claro este comportamiento tomando en cuenta la alta basicidad exhibida por estos precursores según los valores de TPD-CO<sub>2</sub> de 23,8  $\mu$ mol/g y 34,0  $\mu$ mol/g para el CoMo/MgFeAl(0,16) y CoMo/MgFeAl(0,32) respectivamente, superiores a 4  $\mu$ mol/g del CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ya que es conocido que la basicidad disminuye la capacidad de hidrogenación (Mey *et al.*, 2004).

Sin embargo, algunos trabajos anteriores (Chen *et al.*, 2016) muestran que la presencia de MgO en el soporte mejora la capacidad de hidrogenación de los catalizadores sulfurados altamente básicos, probablemente debido a la activación del hidrógeno molecular sobre el MgO, es decir el H<sub>2</sub> puede reaccionar con MgO por disociación heterolítica de la molécula de hidrógeno, formando enlaces Mg-H y O-H. En referencia a la activación de hidrógeno durante la reacción de hidrotratamiento, eso significa que el átomo de hidrógeno es usualmente formado por disociación heterolítica de la molécula de hidrógeno sobre el metal o los iones sulfuro, donde puede tomar parte en las reacciones de hidrogenación (Chen *et al.*, 2016). Este mejoramiento de la capacidad de hidrogenación por introducción del Mg, ocurre únicamente para una capa muy delgada de óxido de magnesio. Cuando la capa de óxido se hace gruesa y compacta, se ve reducida la capacidad de hidrogenación del magnesio, ya que a éste ha bloqueado total o parcialmente su accesibilidad a las moléculas de hidrógeno (Chen *et al.*, 2016). Esto pudiera explicar la caída abrupta de la capacidad de hidrogenación del catalizador CoMo/MgFeAl(0,47).

Adicionalmente, según Castaño *et al.*, 2009b, la presencia de hierro en el soporte otorga al catalizador propiedades hidrogenantes. La selectividad (HDS tiofeno)/(HID ciclohexeno) de esta serie catalizadores CoMo/MFeAl fueron inferiores al valor reportado por el CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo cual los hacen inapropiados para el hidrotratamiento de FCC gasolina.



**Figura 56.-** Conversión de tiofeno versus tiempo de reacción para la serie de catalizadores CoMo/MgFeAl. Condiciones de reacción: T= 325 °C, P= 1 Bar, H<sub>2</sub>/alimentación=1800, 33939 ppm S/tiofeno, solvente: heptano



**Figura 57.-** Conversión de ciclohexeno versus tiempo de reacción para la serie de catalizadores CoMo/MgFeAl. Condiciones de reacción: T=325 °C, P=1 Bar, H<sub>2</sub>/alimentación=1800, 7 % en peso de ciclohexeno, solvente: n-heptano

**Tabla 14.,** Conversión de tiofeno y ciclohexeno usando catalizadores CoMo/MgFeAl en estado estacionario.

Catalizador	Conversión de tiofeno (%)	Conversión de ciclohexeno (%)
CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43	40
CoMo/MgFeAl(0,16)	20	95
CoMo/MgFeAl(0,32)	14	100
CoMo/MgFeAl(0,47)	11	23

**Tabla 15.-** Actividades catalíticas y selectividad (HDS/HID) para la serie de catalizadores CoMo/MgFeAl tanto para la HDS de tiofeno como para la HID de ciclohexeno a T=325 °C, P=1 Bar, H<sub>2</sub>/alimentación=1800, 33939 ppm S/tiofeno, 7 % en peso de ciclohexeno, solvente: heptano

Catalizador	Actividad HDS de tiofeno (mmol/h/g) ( $\pm 1$ )	Actividad HDS de tiofeno (mmol/h/m <sup>2</sup> ) ( $\pm 0,5$ )	Actividad HID de ciclohexeno (mmol/h/g) ( $\pm 1$ )	Actividad HID de ciclohexeno (mmol/h/m <sup>2</sup> ) ( $\pm 0,05$ )	Selectividad HDS/HID S <sub>LT</sub> ( $\pm 0,03$ )
CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1565	7,7	1153	5,65	1,36
CoMo/MgFeAl(0,16)	728	18,2	2660	66,5	0,27
CoMo/MgFeAl(0,32)	510	17	2800	93,3	0,18
CoMo/MgFeAl(0,47)	400	2,9	644	4,6	0,62

#### IV.3.- CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS SELECCIONADOS PARA LAS REACCIONES A ALTA PRESIÓN DE HDS E HID DE MOLÉCULAS MODELOS DE CORTES DE DESTILADO MEDIO: DIBENZOTIOFENO (DBT) Y BIFENILO.

De acuerdo al rendimiento catalítico de los 12 precursores catalíticos en las reacciones de HDS de tiofeno e hidrogenación de ciclohexeno a presión atmosférica y tomando en cuenta la conversión, la actividad catalítica tanto por masa como por superficie y la selectividad HDS/HID, se seleccionaron los siguientes precursores catalíticos: CoMo/MgFeAl(0,16), CoMo/MgFeAl(0,32), CoMo/NiFeAl(0,54), CoMo/CoFeAl(0,42) y CoMo/ZnFeAl(0,48). Estos materiales: hidrotalcita sintetizadas, sus óxidos, precursores catalíticos y catalizadores sulfurados, fueron caracterizados por algunas de las siguientes técnicas físico-químicas: análisis químico por fluorescencia de rayos X, desorción de dióxido de carbono a temperatura programada (TPD-CO<sub>2</sub>), reducción con hidrógeno a temperatura programada (TPR-H<sub>2</sub>), espectrofotometría de rayos-X (XPS) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). Las condiciones de sulfuración fueron las empleadas previas a las reacciones de HDS de DBT e HID de bifenilo, que se detallará en secciones posteriores.

### IV.3.1.-Análisis químico por fluorescencia de rayos-X

Este análisis se realizó a los precursores catalíticos (Tabla 16). Este análisis mostró que la proporción molar experimental  $[M^{3+}/(M^{3+}+M^{2+})]$  fue próxima a la composición teórica para las hidrotalcitas de Zn y Ni, mientras que, para las hidrotalcitas de Mg, esta proporción fue más alta que la proporción teórica. Según trabajos previos (Sato, Fujita & Endo, 1988) esto muestra que la solubilidad de los compuestos, como la hidrotalcita, disminuye considerablemente cuando el  $Mg^{2+}$  es reemplazado por  $Ni^{2+}$  o  $Co^{2+}$ , en otras palabras, cuando la diferencia del tamaño iónico entre el metal divalente y el metal trivalente decrece, la solubilidad de la hidrotalcita (ejemplo, la hidrotalcita de Mg) se incrementa. Sin embargo, no se encontró una diferencia apreciable cuando el ión metálico trivalente (ejemplo,  $Fe^{3+}$  o  $Al^{3+}$ ) es intercambiado en la matriz de la hidrotalcita. De manera similar, estudios termodinámicos previos (Bravo-Suárez, Páez-Moto & Oyama, 2004) señalaron que la energía libre total de disolución de  $M^{2+}$  disminuye en el siguiente orden  $Mg^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$ . Este orden está basado en el hecho que, a mayores valores negativo de la energía libre de la reacción de disolución, más soluble es la hidrotalcita. En este sentido, estos resultados pudieran explicar la baja incorporación de  $Mg^{2+}$  en el gel para formar el material tipo hidrotalcita. Sin embargo, la incorporación de metales trivalentes ( $Fe^{3+}$  y  $Al^{3+}$ ) no fue afectada por la solubilidad de la hidrotalcita; en ello, la proporción  $[Fe^{3+}/Al^{3+}]$  experimental fue similar a la proporción teórica. Este comportamiento es observado, inclusive, duplicando el contenido de hierro en la matriz de hidrotalcita. Una excepción fue observada para la hidrotalcita de Ni, donde esta proporción  $[Fe^{3+}/Al^{3+}]$  fue más alta en comparación con el valor teórico.

**Tabla 16.,** Análisis químico mediante fluorescencia de rayos X expresado en porcentaje en peso de los precursores catalíticos.

Precursor catalítico	% Co (±0,1)	% Mo (±0,1)	Relación molar Co/Mo (±0,02)	%Al	% Fe	% Mg	% Ni	% Zn
				(±0,1)	(±0,1)	(±0,1)	(±0,1)	(±0,1)
CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,9	11,1	0,43	-	-	-	-	-
CoMo/CoFeAl(0,42)	50	9,6	8,41	2,8	3,8	0	0	0
CoMo/NiFeAl(0,54)	2,5	11,8	0,34	1,8	4,1	0	31	0
CoMo/ZnFeAl(0,48)	1,9	8,6	0,36	3,2	4,4	0	0	49,9
CoMo/MgFeAl(0,16)	2,4	12,7	0,31	5,7	7,9	12,4	0	0
CoMo/MgFeAl(0,32)	2	10	0,34	5,8	14,8	10,6	0	0

### IV.3.2.-Desorción de dióxido de carbono a temperatura programada (TPD-CO<sub>2</sub>)

Las medidas de TPD-CO<sub>2</sub> muestran el comportamiento esperado considerando la formación de los óxidos de cationes divalentes producto de la calcinación de la hidrotalcita, tales como: MgO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO y ZnO (Tabla 17). El carácter ácido se ve marcado en los precursores CoMo/CoFeAl, CoMo/ZnFeAl y CoMo/NiFeAl, debido a la mayor presencia del catión divalente ( $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  y  $Ni^{2+}$ ), los cuales presentan un marcado carácter electronegativo, tal como es observado por su posición en la tabla periódica.

Por otro lado, se observó un incremento de la basicidad para los precursores CoMo/MgFeAl(0,32) comparado con la muestra CoMo/MgFeAl(0,16), lo cual pudiera estar asociado al contenido de Fe. De hecho, los precursores catalíticos basados en MgFeAl poseen las más altas composiciones en peso de hierro (7-14 %) que el resto de los precursores (alrededor de 2-4 %). El Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, detectado en las técnicas de caracterización: XRD, FT-IR y TPR-H<sub>2</sub>, promueve la disociación de las moléculas de agua presente en la estructura laminar, formando el enlace FeO-OH (Parkinson, 2016) que incrementa la basicidad. También, la presencia de MgO contribuye al incremento de la basicidad (Balasamy *et al.*, 2011). Por lo tanto, la adición de Mg incrementa gradualmente la concentración de sitios básicos OH<sup>-</sup> y O<sup>2-</sup>, debido a la adsorción de CO<sub>2</sub>, el cual forma las especies carbonato y carbonato de hidrógeno (Chen *et al.*, 2016).

**Tabla 17.**, Basicidad de los precursores CoMo soportados sobre hidrotalcitas terciarias calcinadas

Precursor catalítico	TPD-CO <sub>2</sub> (mL/g) (±0,001)	TPD-CO <sub>2</sub> (µmol/g) (±0,1)
CoMo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,100	4,0
CoMo/CoFeAl(0,42)	0,042	1,7
CoMo/NiFeAl(0,54)	0,071	2,6
CoMo/ZnFeAl(0,48)	0,065	2,6
CoMo/MgFeAl(0,16)	0,589	23,8
CoMo/MgFeAl(0,32)	0,754	34,0

#### IV.3.3.- Reducción con hidrógeno a temperatura programada (TPR-H<sub>2</sub>)

Las hidrotalcitas calcinadas fueron analizadas por la técnica de TPR-H<sub>2</sub> de manera de determinar las especies reducibles y su contribución en los ensayos de las reacciones catalíticas (Figura 58). En general, todos los reductogramas mostraron al menos dos picos bien marcados. El primer pico a muy baja temperatura (400-500 °C) es complejo debido a las diversas especies de óxido de hierro, las cuales pudieran ser reducidas. Inicialmente, el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es reducido a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, y luego reducido a FeO (Jablonska, Palomares & Chmielarz, 2013). Es posible que el pico alrededor de 750 °C también pudiera estar asociado a la reducción de FeO a Fe metálico (Qwabe *et al.*, 2015). Aunque la presencia de especies de hierro pudo ser detectada por TPR, estas especies no fueron observadas por XRD. Por lo tanto, un carácter amorfo pudiera estar asociado a estas especies de hierro. Estos picos de hierro mencionados previamente son especialmente importante para los soportes de MgFeAl(0,16) y MgFeAl(0,32) debido a la baja posibilidad de reducción del Al o Mg, inclusive a altas temperaturas, (Yu, Jiang, Zhu, Hao & Xu, 2006).

Por otro lado, la presencia de Al<sup>3+</sup> en todos los soportes pudiera incrementar a temperatura más altas los picos de reducción de los otros cationes presentes en la síntesis de estos

soportes. Esto pudiera estar asociado a la alta interacción  $\text{Al}^{3+}\text{-M}^{2+}$ . El segundo pico observado a temperaturas más altas en el resto de los reductogramas ha sido asignado a la reducción de especies de Zn, Ni o Co.

Para el soporte ZnFeAl, no fue observado este pico adicional, o fue débilmente formado a la temperatura cercana de 1000 °C. La incorporación de especies de  $\text{Zn}^{2+}$  en las capas brucita de la hidrotalcita produce, por el efecto de la calcinación a baja temperatura, la presencia de ZnO puro, el cual es fácilmente detectado en los difractogramas XRD (Figura 48). Sin embargo, estas especies de ZnO son difíciles de reducir a especies metálicas en presencia de una atmósfera de  $\text{H}_2$  (Benito, Labajos & Rives, 2006).

En comparación, se observó un segundo pico a 600 °C para la muestra de NiFeAl. Este pico pudiera corresponder a especies de óxido de níquel, el cual también fue determinado en el difractograma de XRD. Usualmente, los picos de reducción de NiO se muestran como un único pico ancho alrededor de 340 y 400 °C. Sin embargo, la presencia de aluminio en las hidrotalcitas que contienen hierro desplaza el pico de reducción NiO hacia temperaturas más altas. Este cambio en la temperatura de reducción para las especies de óxido de Ni pudiera mostrar una importante interacción del níquel con el aluminio. La formación de espinelas Ni-Al no está descartada (Chmielarz *et al.*, 2002; Blanch-Raga *et al.*, 2014).

También se encontró un segundo pico muy bien definido para las hidrotalcitas calcinadas que contienen Co. Este pico está asociado a la reducción de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y la espinela  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . Ha sido señalado que, en la misma manera que las hidrotalcitas de Ni, la presencia de aluminio desplaza los picos de reducción de Co y las espinelas de Co-Al a temperaturas más altas (Chmielarz *et al.*, 2002; Blanch-Raga *et al.*, 2014).

La presencia de aluminio evita la reducción de los átomos de cobalto y níquel, probablemente debido a que los iones  $\text{Al}^{3+}$  interactúa con los enlaces Co(Ni)-O polarizando e incrementando la carga efectiva de los iones Co(Ni) y por lo tanto aumentando la temperatura de reducción (Al-Mashta, Sheppard, Lorenzelli & Busca, 1982; Gabrovská *et al.*, 2011; Blanch-Raga *et al.*, 2014).

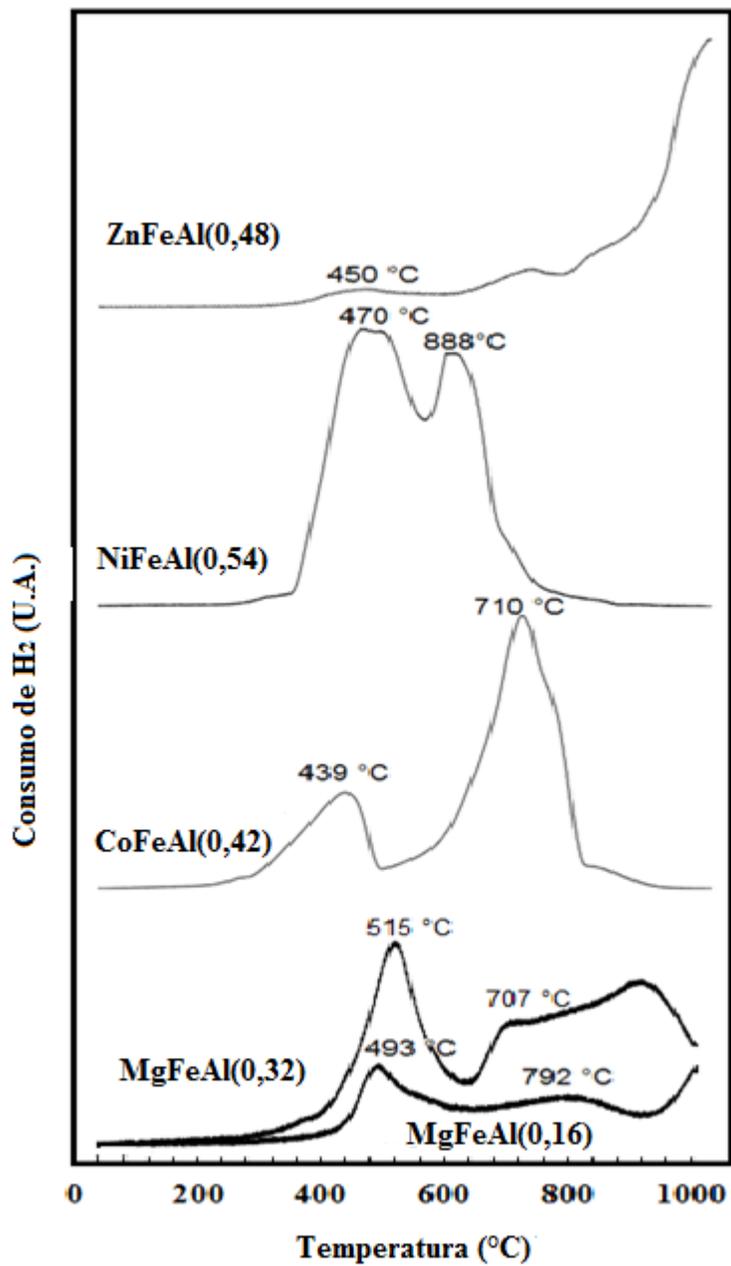


Figura 58., Perfiles de TPR-H<sub>2</sub> de las hidrotalcitas calcinadas

#### IV.3.4-Análisis elemental

Los catalizadores sulfurados, antes de la reacción de HDS de DBT o HID de bifenilo, fueron sometidos al análisis elemental. Los resultados son mostrados en la Tabla 18. Como puede ser visto, el porcentaje en peso de azufre presente en casi todos los precursores catalíticos basados en hidrotalcitas terciaria calcinadas es más alto que el determinado para el catalizador referencia (CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), lo cual pudiera indicar que otras especies diferentes a los óxidos de cobalto y molibdeno, tales como: óxidos de hierro, níquel o cinc, pudieron ser igualmente sulfurados. Por lo tanto, se procedió determinar el grado de sulfuración de estos catalizadores. Para ello, fueron consideradas las siguientes especies como las especies sulfuradas más probables: ZnS, NiS, FeS<sub>2</sub> (pirita), Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> y MoS<sub>2</sub>; en referencia al Mg, es conocido que no se sulfura. Sin embargo, otras especies sulfuradas de hierro y níquel pudieron igualmente ser formados durante el paso de sulfuración, tales como NiS<sub>x</sub> (Kumbhar, Sanchez-Valente, Millet & Figueras, 2000; Benito *et al.*, 2006; Amaya *et al.*, 2015).

Tomando en cuenta lo anterior, se encontraron los siguientes resultados: las hidrotalcitas de Mg fueron las de mayor grado de sulfuración en comparación con el resto de los catalizadores, esto posiblemente es debido a que los iones Mo pudieron fácilmente reaccionar con las sub-capas de MgO para formar especies de MgMoO<sub>4</sub>, el cual puede fácilmente ser convertidos a MoS<sub>2</sub> durante la sulfuración (Chen *et al.*, 2016). El catalizador CoMo/MgFeAl(0,32), con alto contenido de hierro, mostró un menor grado de sulfuración en comparación con el catalizador CoMo/MgFeAl(0,16) de menor contenido de hierro.

Por otro lado, la muestra que contiene cinc también mostró un alto grado de sulfuración. El cinc, fácilmente reacciona con compuestos de azufre (Benito *et al.*, 2006), mientras que las muestras de Co y Ni fueron menos susceptible a la sulfuración, probablemente debido a la interacción de los óxidos de Co y Ni con aluminio y hierro, que con-lleva a la formación de fases tipo espinelas las cuales son muy estables. Estos resultados están en concordancia con los análisis de TPR-H<sub>2</sub>. Las especies de Ni y Co fueron más difícil de reducir debido a la interacción con la alúmina.

Por otro lado, probablemente, para las muestras con Co en el soporte, la sulfuración ocurre únicamente sobre los óxidos de cobalto y molibdeno en la superficie del soporte de cobalto, debido al bajo grado de sulfuración mostrado para estos catalizadores.

**Tabla 18.-** Análisis elemental de los catalizadores sulfurados CoMo soportados sobre hidrotalcitas terciarias calcinadas, antes de la reacción de HDS de DBT o HID de bifenilo.

<b>Catalizador Sulfurado</b>	<b>% N en peso (<math>\pm 0,01</math>)</b>	<b>% C en peso (<math>\pm 0,01</math>)</b>	<b>% H en peso (<math>\pm 0,01</math>)</b>	<b>% S en peso (<math>\pm 0,01</math>)</b>	<b>Grado de sulfuración (%)</b>
CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,96	1,69	6,22	70
CoMo/CoFeAl(0,42)	0,00	0,66	0,83	3,11	9
CoMo/NiFeAl(0,54)	0,00	4,11	1,23	12,20	49
CoMo/ZnFeAl(0,48)	0,00	0,60	0,12	25,87	71
CoMo/MgFeAl(0,16)	0,00	0,86	0,23	18,94	101
CoMo/MgFeAl(0,32)	0,00	0,93	0,13	21,05	86

#### IV.3.5.-Espectrofotometría de rayos-X (XPS)

Las hidrotalcitas calcinadas, los precursores catalíticos y los catalizadores sulfurados fueron caracterizados por la técnica de espectrofotometría de rayos X. Los espectros obtenidos fueron realmente complicados para su interpretación. La evaluación de las energías del fotoelectrón del mismo nivel de energía para diferentes óxidos mixtos es compleja por el hecho que la data de análisis es a menudo ambigua. Adicionalmente y tomando en cuenta la presencia de casi cinco óxidos mixtos por cada muestra, la interpretación de los espectros es muy difícil.

Por otro lado, los espectros XPS de los catalizadores sulfurados son aún más complejos y más difíciles de interpretar. En este sentido, se optó por explicar estos resultados tomando en cuenta la caracterización por otras técnicas.

#### IV.3.6.- Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Usando las imágenes de HRTEM de los catalizadores sulfurados es posible determinar la morfología de las especies sulfuradas de molibdeno, las cuales son responsables de las características típicas de los catalizadores de hidrotratamiento tales como actividad y selectividad.

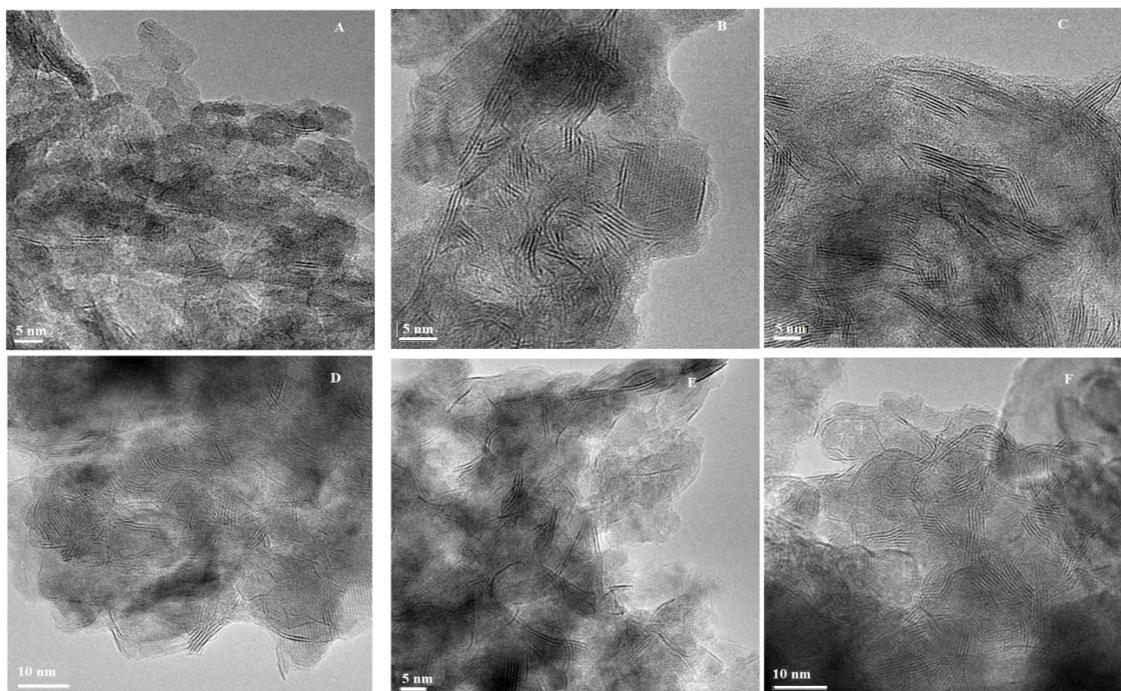
Los soportes juegan un factor clave en la dispersión de las especies sulfuradas de molibdeno y para estos catalizadores constituidos por diferentes óxidos metálicos, se observaron cambios significativos en la morfología de las especies sulfuradas de molibdeno. Las micrografías muestran la huella típica de los cristales MoS<sub>2</sub> con distancia interplanares de 6,2 Å para todos los catalizadores como es mostrado en la Figura 59. (Valencia & Klimova, 2011). La longitud promedio de las láminas, grado promedio de apilamiento y fracción estimada de átomos de Mo en la posición de borde,  $f_{Mo}$ , de los cristales MoS<sub>2</sub>, obtenido de las imágenes de HRTEM, son presentadas en la Tabla 19., así

como los histogramas en las Figuras 60 y 61. El catalizador referencia mostró una dispersión de cristales de  $\text{MoS}_2$  más homogéneos que los otros catalizadores basados en óxidos mixtos de hidrotalcitas calcinadas (Figura 59). También, se observaron longitudes de las láminas entre 2 y 80 nm (Figura 60), y en referencia al grado de apilamiento, estuvo entre uno a cuatro capas (Figura 61). En cambio, se observó un aumento de la longitud de láminas y del grado de apilamiento en los cristales  $\text{MoS}_2$  soportados sobre óxidos mixtos de hidrotalcitas calcinadas comparado con los valores reportados para el catalizador referencia. Esto pudiera estar asociado a que el catalizador referencia presentó la mayor área específica y el mayor volumen de poro que todos los catalizadores, el cual pudiera promover la dispersión de la fase activa (Chen *et al.*, 2014). Una buena dispersión de los metales activos genera un alto número de sitios activos accesibles (menor longitud de lámina, implica un mayor valor de  $f_{\text{Mo}}$ ) (Hao *et al.*, 2016).

Adicionalmente, ambas variables: longitud de láminas y grado de apilamiento parecen menos homogéneos que aquellos encontrados para el catalizador referencia. Estos parámetros fueron influenciados por la naturaleza de los cationes:  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Zn}^{2+}$ . La presencia del Mg en los óxidos de Fe y Al mostró una menor dispersión de los cristales  $\text{MoS}_2$  en comparación del resto de los óxidos mixtos, los cuales incorporaron los cationes  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Zn}^{2+}$ . Los cationes de  $\text{Mg}^{2+}$  producen una longitud de láminas entre 2 y 18 nm y un grado de apilamiento entre 1 y 7 capas. La longitud de láminas fue superior para los óxidos mixtos que contuvieron los cationes divalentes:  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Zn}^{2+}$ , los cuales alcanzaron los 22 nm (Figura 60). Estos resultados pudieron mostrar una débil interacción entre estos óxidos mixtos y la fase activa en comparación con la alúmina como soporte (Qu, Zhang, Kooyman & Prins, 2003).

La naturaleza del soporte pudiera también ser un factor clave en la longitud de las láminas y el grado de apilamiento. Siendo estos óxidos mixtos una mezcla de diferentes óxidos, incluyendo óxidos de aluminio, estos soportes pudieran tener un comportamiento de islas de óxidos metálicos. El  $\text{MoS}_2$  está preferencialmente situado en esta isla de alúmina, el cual produce pequeñas láminas. El resto de los cristales de  $\text{MoS}_2$  están situados sobre otros óxidos metálicos donde la interacción soporte-fase activa es más débil produciendo una mayor longitud de láminas y un mayor grado de apilamiento. Resultados similares han sido reportado por (Hensen *et al.*, 2001) con  $\text{MoS}_2$  soportado sobre sílica-alúmina amorfos.

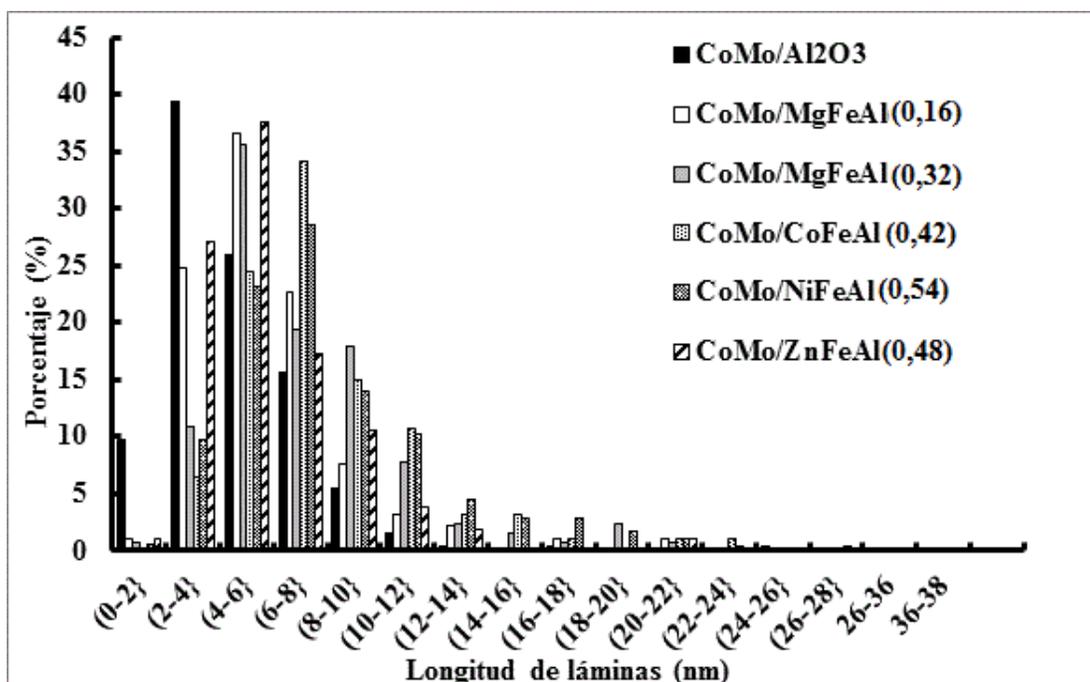
Por otro lado, la fracción estimada  $f_{\text{Mo}}$  de los cristales de  $\text{MoS}_2$  fue determinado para todos los catalizadores sulfurado (Tabla 19). Se puede observar que el catalizador referencia mostró la más alta fracción  $f_{\text{Mo}}$  el cual está asociado a la corta longitud de sus láminas. Por lo demás, el contenido de hierro también tuvo una influencia en la longitud de la láminas y el grado de apilamiento de los catalizadores  $\text{CoMo/MgFeAl}(0,16)$  y  $\text{CoMo/MgFeAl}(0,32)$ . Un alto contenido de hierro incrementa ambos parámetros, el cual pudiera estar asociado a una menor interacción de los cristales  $\text{MoS}_2$  sobre los óxidos aislados de hierro.



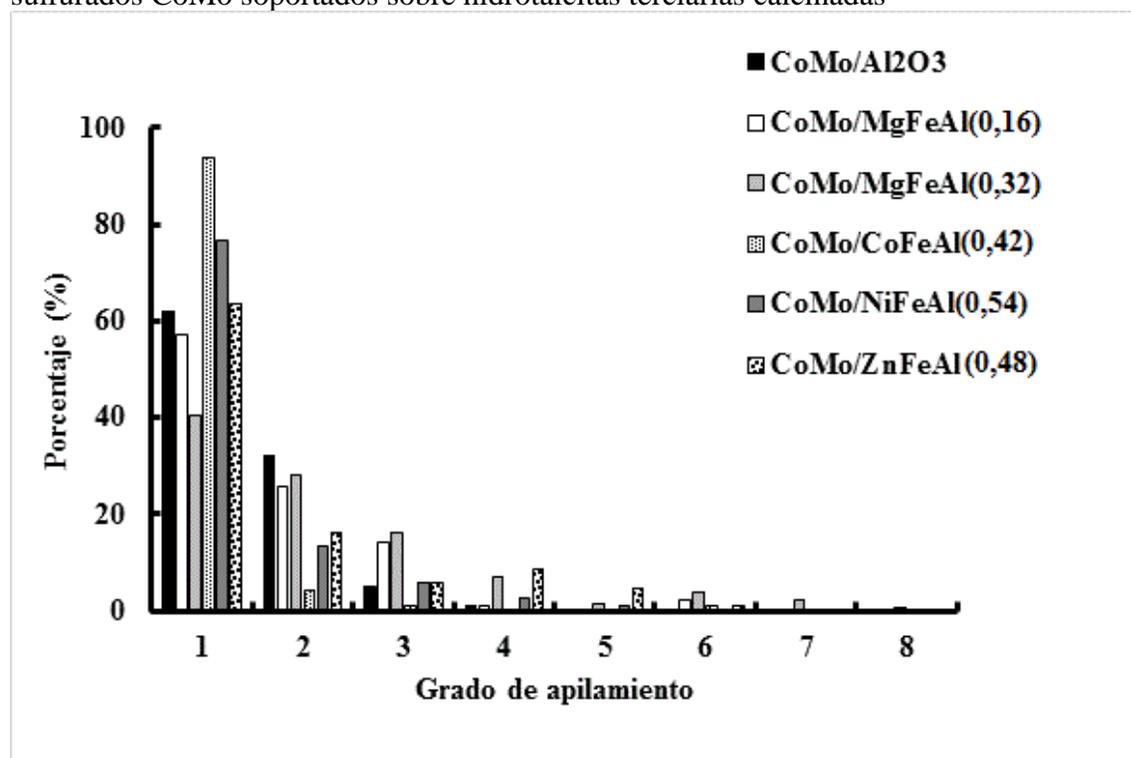
**Figura 59.-** Micrografía HRTEM de los catalizadores sulfurados: (a) CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) CoMo/MgFeAl(0,16), (c) CoMo/MgFeAl(0,32), (d) CoMo/CoFeAl(0,42), (e) CoMo/NiFeAl(0,54), y (f) CoMo/ZnFeAl(0,48).

**Tabla 19.-** Promedio de longitud de lámina, grado de apilamiento y frecuencia de fracción Mo ( $f_{Mo}$ ) de los cristales de MoS<sub>2</sub> sobre los catalizadores sulfurados CoMo soportados sobre hidrotalcitas terciarias calcinadas

Catalizador sulfurado	Longitud promedio de la lámina ( $\pm 0,01$ nm)	Grado promedio de apilamiento ( $\pm 0,02$ )	Frecuencia de fracción Mo ( $\pm 0,01$ )	Átomos Mo posicionados en el borde de la lámina MoS <sub>2</sub> /área ( $\pm 0,01$ /nm <sup>2</sup> )
CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,03	1,46	0,25	0,85
CoMo/CoFeAl(0,42)	7,89	1,12	0,17	2,38
CoMo/NiFeAl(0,54)	8,14	1,38	0,15	2,65
CoMo/ZnFeAl(0,48)	5,80	1,77	0,22	3,40
CoMo/MgFeAl(0,16)	5,95	1,68	0,20	4,56
CoMo/MgFeAl(0,32)	7,22	2,26	0,18	2,48



**Figura 60.** Distribución de longitud de láminas de los cristales MoS<sub>2</sub> en los catalizadores sulfurados CoMo soportados sobre hidrotalcitas terciarias calcinadas

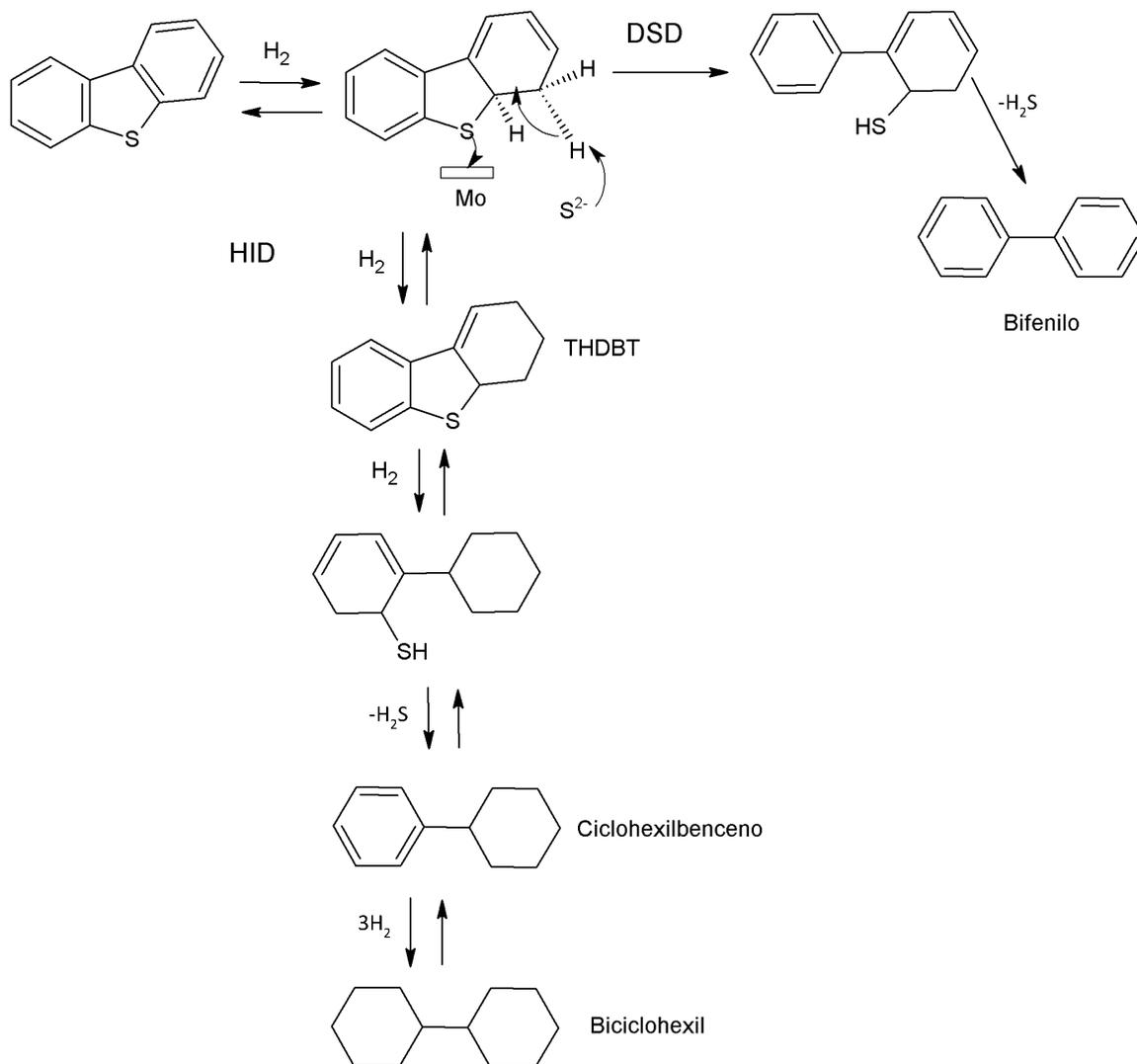


**Figura 61.-** Distribución del grado de apilamiento de los cristales MoS<sub>2</sub> en los catalizadores sulfurados CoMo soportados sobre hidrotalcitas terciarias calcinadas

## IV.4.-EVALUACIÓN CATALÍTICA DE HIDROTRAMIENTO USANDO MOLÉCULAS MODELOS DE CORTE DE DESTILADOS MEDIOS

### IV.4.1.-Hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT)

La reacción de HDS de DBT ha sido bien estudiada y son reconocidas, para su conversión, dos rutas de reacción paralela, como se muestra en el mecanismo de reacción (esquema 1):



**Esquema 1.-** Reacción de la HDS de DBT y sus rutas: DSD e HID.

La ruta de la desulfuración directa (DSD) produce bifenilo y la ruta de la hidrogenación (HID) conduce a la formación de ciclohexilbenceno (CHB), isómeros de tetrahidrodibenzotiofeno (THTDBT) y biciclohexil (BCH). Para estos catalizadores, se observaron solo dos productos en alta proporción: CHB, correspondiente a la ruta de hidrogenación y el bifenilo, correspondiente a la ruta de desulfuración directa. Los otros productos solo se observaron en cantidades trazas.

Para estos catalizadores se determinaron las actividades de HDS total, DSD y HID (Tabla 20). Las medidas de actividad catalítica total, determinadas como una función de la masa

del catalizador, mostró que el catalizador más activo fue el catalizador referencia (Tabla 20). Sin embargo, entre los catalizadores obtenidos de las hidrotalcitas terciarias calcinadas, el catalizador CoMo/NiFeAl(0,54) fue el más activo, seguido por los catalizadores CoMo/MgFeAl(0,16) y CoMo/MgFeAl(0,32). Es importante resaltar, que los catalizadores CoMo/NiFeAl(0,54) y CoMo/MgFeAl(0,16) mostraron la más alta actividad (mmol/h/g) hacia la ruta de HID que el resto de todos los catalizadores, incluyendo el catalizador referencia, lo cual pudiera ser ventajoso cuando debe mejorarse el número de cetano del gas-oil. La alta fracción de molibdeno  $f_{\text{Mo}}$ , como ya fue mostrada (Tabla 19) para el catalizador referencia pudiera ser responsable de la alta actividad observada.

Para el caso del catalizador de CoMo/MgFeAl(0,16), esto se pudiera explicar (tal como se explicó en la sección IV.2.1.4) por la presencia de MgO en el soporte, ya que mejora la capacidad de hidrogenación de los catalizadores sulfurados altamente básicos, probablemente debido a la activación del hidrógeno molecular sobre el MgO, es decir el  $\text{H}_2$  puede reaccionar con MgO por disociación heterolítica de la molécula de hidrógeno, formando enlaces Mg-H y O-H. (Chen *et al.*, 2016). Esta disociación heterolítica ocurre para capas delgadas de óxido de magnesio. Cuando la capa se hace gruesa y compacta, el magnesio se hace menos accesible al hidrógeno molecular, por lo que su capacidad de hidrogenación se ve reducida o limitada (Chen *et al.*, 2016).

En referencia al catalizador CoMo/NiFeAl(0,54), se pudiera suponer que, de acuerdo a estudios previos con hidrotalcitas de níquel usadas en reacciones de hidrotratamiento (Amaya *et al.*, 2015), estas fases de níquel sulfuradas pudieran ayudar a adsorber y disociar las moléculas de hidrógeno, así que estas especies de hidrógeno resultantes pudieran reducir los cristales de  $\text{MoS}_2$  y crear sitios coordinadamente insaturados en los bordes de las láminas de los cristales  $\text{MoS}_2$ , lo cual pudiera favorecer la actividad catalítica siguiendo la ruta de HID. (Amaya *et al.*, 2015).

Sin embargo, cuando las actividades son comparadas en función del área de superficie de los precursores catalíticos, los catalizadores CoMo/NiFeAl(0,54) y CoMo/MgFeAl(0,16) fueron los más activos, incluyendo al catalizador referencia. Este resultado explica que hay un mayor número de sitios activos por área superficial en los catalizadores CoMo/NiFeAl(0,54) y CoMo/MgFeAl(0,16) que en el catalizador referencia, como puede verse en la Tabla 19., esto pudiera ser debido a una buena dispersión de la fase activa por unidad de área de superficie, y también a la eficiente utilización de los sitios activos y al largo del diámetro de poro (Tabla 6), lo cual favorecería una mejor difusión de los reactivos y un mejoramiento de la resistencia al coque (Chen *et al.*, 2014).

Adicional a esto, para el caso del catalizador CoMo/NiFeAl(0,54), esto se pudiera atribuir, al hecho de la alta sinergia del soporte, es decir, el efecto promotor conjunto de una fracción del Ni y el Fe presente en el soporte, y el Co proveniente de la impregnación, formando especies activas: NiMoS, CoMoS y FeMoS, durante la sulfuración, el cual permitieron exhibir una mayor actividad catalítica en la reacción de HDS de DBT, de acuerdo a trabajos anteriores (Chen *et al.*, 2014; Shan, Liu, Yue, Shi y Bao, 2016).

Para el caso del catalizador CoMo/MgFeAl(0,16), se pudiera suponer, según trabajos anteriores (Chen *et al.*, 2016), que hubo un fuerte efecto sinérgico del Co sobre Mo en el soporte, esto debido a la presencia del MgO en el mismo, probablemente relacionado a la basicidad del soporte, el cual promovió la dispersión de  $\text{MoS}_2$ , e inhibió el crecimiento de los cristales de  $\text{MoS}_2$  en la dirección del plano basal, induciendo a un incremento de los sitios activos disponibles (Chen *et al.*, 2016).

Es importante destacar que los catalizadores CoMo/MgFeAl(0,16) y CoMo/MgFeAl(0,32) pudieron reducir el contenido de azufre de 500 ppm a menos de 1 ppm, esto pudiera deberse a su buena actividad catalítica, derivado de la presencia del MgO, el cual trae una mejor dispersión y morfología de la fase activa, como consecuencia, de que los iones Mo pudieron fácilmente reaccionar con la sub-capas de MgO para formar la especie  $\text{MgMoO}_4$ , la cual pudiera fácilmente ser convertido a  $\text{MoS}_2$  durante la sulfuración (Chen *et al.*, 2016). Por otro lado, la ruta de la desulfuración directa (DSD) fue la preferida para casi todos los catalizadores evaluados, incluyendo el catalizador referencia. Es bien conocida la afinidad del cobalto como promotor para remover los compuestos de azufre en comparación con la hidrogenación de compuestos aromáticos u olefinas, especialmente si la molécula reactiva, como el DBT no muestra impedimento estérico. Es conocido que los catalizadores básicos de hidrotreamiento conducen al incremento de la selectividad DSD/HID (Mey *et al.*, 2004) pero generalmente, la actividad catalítica disminuye en comparación con el catalizador tradicional. Sin embargo, esto no ocurrió con estos catalizadores. Como ya se mencionó ante, el MgO otorga al catalizador una mayor dispersión y actividad de  $\text{MoS}_2$ , alta sinergia en la fase CoMoS y alta resistencia a la formación de coque (Kaluza *et al.*, 2015), la cual pudiera ser responsable del buen desempeño catalítico del CoMo/MgFeAl(0,16) y CoMo/MgFeAl(0,32) y en estos casos, el Fe actuó como un inhibidor, ya que disminuyó la actividad con su incremento, posiblemente debido a la formación de estructuras FeO-OH, el cual incrementa la basicidad (Tabla 17) (Parkinson, 2016), y esta basicidad disminuye la actividad catalítica (Mey *et al.*, 2004).

Sin embargo, estos resultados muestran un mejoramiento en la actividad por superficie de HDS de DBT, la cual pudiera estar relacionada con el número potencial de sitios activos por unidad de área en la superficie (nanómetro cuadrado) para una mejor promoción. De igual manera, la selectividad HID/DSD fue 0,631; 0,618 y 0,439 para los catalizadores CoMo/NiFeAl(0,54), CoMo/MgFeAl(0,16) y CoMo/MgFeAl(0,32) superiores al valor de 0,093 del catalizador referencia, es decir, promovieron una mayor formación de ciclohexilbenceno sobre el bifenilo. Esto es una ventaja, ya que es conocido que el ciclohexilbenceno es un producto mucho menos contaminante que el bifenilo (producto de DSD). No se observó correspondencia entre las propiedades básicas de estos precursores con la actividad catalítica, ni siquiera se observó correlación con los parámetros calculados de la caracterización (HRTEM) efectuadas a los catalizadores sulfurados, como: longitud de lámina, ni frecuencia  $f_{\text{Mo}}$ , ni grado de apilamiento con la actividad catalítica. Esto no puede ser exclusivamente asociado a las propiedades básicas del soporte sino también a la morfología, longitud y dispersión de la fase activa, las cuales afectan la actividad y selectividad de estos catalizadores.

El catalizador referencia mostró la menor longitud de lámina de cristales de  $\text{MoS}_2$ , lo cual está asociado a un alto nivel de efectividad de fracción de Mo ( $f_{\text{Mo}}$ ) (Tabla 19), y, por lo tanto, una alta actividad catalítica de HDS de DBT (Tabla 20). En la mayoría de los casos, largos tamaños de láminas implican una baja efectividad de fracción de Mo, y por lo tanto una menor actividad catalítica. Una excepción puede ser vista para los catalizadores soportados sobre óxidos mixtos de cinc, el cual mostraron tamaños de láminas comparables con el catalizador referencia, pero con una muy baja actividad catalítica. Este resultado está asociado a otros factores los cuales serán explicados más adelante.

Por otro lado, un incremento en el tamaño y longitud de los cristales  $\text{MoS}_2$  favorece una mayor proporción sitios activos en el borde en la posición **RIM** (Figura 62). Es bien conocido que los sitios activos de hidrogenación están relacionados sitios activos ubicados

en la posición **RIM** (Figura 62) (Halachev, Atanasova, Lopez-Agudo, Arias & Ramírez, 1996; Solís, Klimova, Ramírez & Cortez, 2004; Solís-Casado *et al.*, 2016), de acuerdo al modelo de “**RIM-EDGE**” (Daage y Chianelli, 1994).

La relación HID/DSD disminuye cuando el número de capas de apilamiento de MoS<sub>2</sub> se incrementa. Sin embargo, otros factores pudieran afectar esta relación HID/DSD especialmente cuando se intenta comparar la fase MoS<sub>2</sub> en diferentes soportes. De acuerdo a (Hensen *et al.*, 2001), la adsorción de DBT ocurre vía modo de adsorción orientado en forma planar mediante el anillo de benceno. Esta adsorción planar precede a la hidrogenación del anillo aromático, el cual se incrementa, cuando el grado de apilamiento es incrementado. Este resultado pudiera explicar la alta selectividad HID/DSD observada para los catalizadores CoMo/MgFeAl.

Adicionalmente, tomando en consideración que estos catalizadores soportado sobre óxidos mixtos pudieran ser “islas” de óxidos mixtos, ellos pudieran modificar la morfología de la fase MoS<sub>2</sub> en estos soportes y por lo tanto las interacciones metal-soporte, mejorando las reacciones de hidrogenación (Hensen *et al.*, 2001). Resultados similares han sido mostrado para catalizadores soportados sobre sílica-alúmina amorfa (Hensen *et al.*, 2001).

Todo lo contrario paso con el catalizador CoMo/ZnFeAl(0,48), el cual fue totalmente selectivo a la ruta de DSD (Tabla 20). A pesar de su muy baja actividad catalítica, exhibió un máximo de 15 % conversión de DBT y no fueron observados ningún producto de la ruta de HID, formando sólo bifenilo.

Para los catalizadores CoMo/CoFeAl(0,42) y CoMo/ZnFeAl(0,48), sus actividades catalíticas en la reacción de HDS de DBT fueron más baja que las actividades de los catalizadores CoMo/MgFeAl(0,16), CoMo/MgFeAl(0,32) y el catalizador referencia, lo cual pudiera estar asociado a la naturaleza de los metales usados durante la formulación de estas hidrotalcitas. La presencia de cobalto en estos soportes fue diseñada en función del efecto de promotor electrónico de estos metales, mientras que la presencia de cinc fue relacionada al efecto geométrico presente en los catalizadores de HDT soportados sobre alúmina, el cual incrementa la actividad de los catalizadores HDT. Sin embargo, durante la calcinación de la hidrotalcitas, se formaron diferentes óxidos y ellos pudieron ser inactivos para las reacciones de hidrotatamiento.

Por otro lado, las hidrotalcitas de Co conducen a la formación de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y espinelas CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, de acuerdo a los difractogramas XRD (Figura 46), evitando la formación de la fase CoMoS, la cual ha sido mostrada como la fase activa. De igual manera, estas espinelas son muy poca reactiva a los procesos de sulfuración.

Por otro lado, la calcinación de las hidrotalcitas de Zn conduce a la formación de ZnO, y no la esperada fase espinela ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Es conocida que la presencia de espinelas de Zn en los catalizadores basado en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> evitan la formación de espinelas Co-Al mejorando la actividad catalítica en estos catalizadores de hidrotatamiento. La fase ZnO ha sido señalada como absorbente de H<sub>2</sub>S transformándolo en una fase ZnS, pero cuando el Zn es saturado con S, su actividad disminuye enormemente (Huang *et al.*, 2010), esto es congruente con los resultados obtenidos del análisis elemental efectuados a los catalizadores sulfurados, donde el catalizador CoMo/ZnFeAl, presentó el más alto porcentaje de azufre.

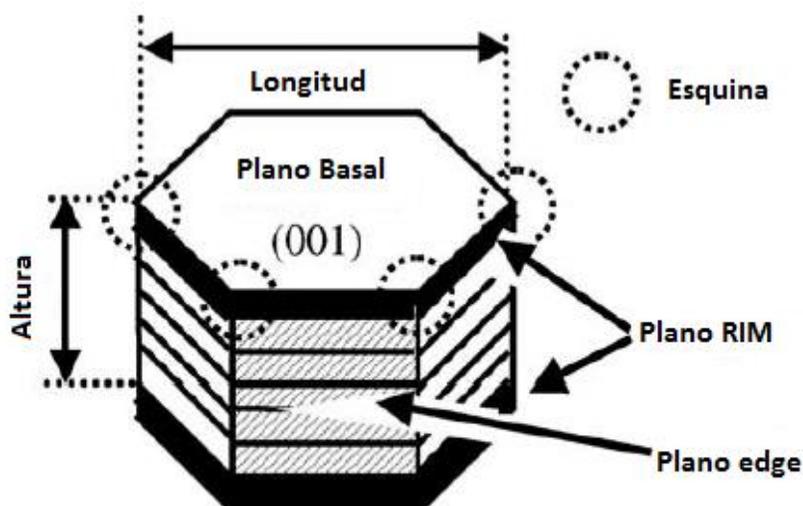
Todos los catalizadores soportados sobre hidrotalcitas terciarias M<sup>2+</sup>FeAl (M<sup>2+</sup> =Co, Ni, Zn, Mg), calcinadas exhibieron una fuerte estabilidad en estas reacciones de hidrotatamiento con DBT, posiblemente debido a la incorporación de Fe en el soporte (Castaño *et al.*, 2009b).

Observando los valores reportados del número de átomos de Mo en la posición de borde del cristal de  $\text{MoS}_2$  por superficie (Tabla 19), resulta que todos los catalizadores soportados sobre hidrotalcitas terciarias calcinadas presentaron un mayor número de átomos Mo en esa posición por superficie, que el valor reportado para el catalizador convencional  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Sin embargo, solo dos de ellos:  $\text{CoMo}/\text{NiFeAl}(0,54)$  y el  $\text{CoMo}/\text{MgFeAl}(0,16)$  exhibieron una mayor actividad catalítica por superficie, tanto para la ruta DSD como para la HID, esto pudiera ser explicado por el hecho de que en el cálculo de esta actividad se asume que todos los átomos en la posición de borde forman sitios activos  $\text{MoS}_2$ . Sin embargo, el soporte interactúa con los átomos de molibdeno formando enlaces  $\text{Mo-O-Al}$  y otros de diferente naturaleza, unos en mayor medida y otros en menor grado. Estos resultados, indican que los soportes  $\text{CoMo}/\text{NiFeAl}(0,54)$  y  $\text{CoMo}/\text{MgFeAl}(0,16)$  interactuaron en menor grado con los átomos de molibdeno que el resto de los catalizadores, favoreciendo una mayor formación de la fase  $\text{CoMoS}$  y posiblemente  $\text{FeMoS}$  (y en el caso del primer catalizador, pudo también haberse formado  $\text{NiMoS}$ ) es decir, hubo menos pérdida de átomos de molibdeno posicionados en el borde que el resto de los catalizadores. Por citar el caso del  $\text{CoMo}/\text{CoFeAl}(0,42)$ , donde cierta fracción del cobalto presente en el soporte interactuó con el molibdeno, incrementando la relación molar  $\text{Co}/\text{Mo}$ , la cual es conocida que para proporciones  $\text{Co}/\text{Mo}$  superiores a 0,5 conducen la formación de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , detectado en el difractograma (Figura 46), resultando en la fase  $\text{Co}_9\text{S}_8$  inactiva después de la sulfuración. Así como la calcinación se aplica para asegurar la descomposición de las sales metálicas y obtener una propagación homogénea de las fases de los óxidos metálicos, éstas deben ser suficientemente controladas para evitar reacciones de interacción del soporte con los sólidos metálicos que puedan resultar en la formación de las fases  $\text{CoMoO}_4$  y  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , las cuales son difíciles de sulfurar y no resultaran en la deseada estructura tipo “ $\text{CoMoS}$ ” (Hensen, 2000).

**Tabla 20.** Actividades catalíticas para la HDS de DBT: total, ruta de la DSD, ruta de la HID y selectividad HID/DSD, para una conversión de 30 % de DBT, para los catalizadores CoMo soportados sobre hidrotalcitas terciarias calcinadas

Catalizador	Total mmol/h/g ( $\pm 0,002$ )	Total mmol/h/m <sup>2</sup> ( $\pm 0,0003$ )	DSD mmol/h/g ( $\pm 0,0003$ )	DSD mmol/h/m <sup>2</sup> ( $\pm 0,0004$ )	HID mmol/h/g ( $\pm 0,0002$ )	HID mmol/h/m <sup>2</sup> ( $\pm 0,0003$ )	Selectividad HID/DSD ( $\pm 0,002$ )
CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,341	0,0114	2,1075	0,0103	0,1978	0,0009	0,093
CoMo/CoFeAl(0,42)	0,067	0,0015	0,0545	0,0012	0,0124	0,0002	0,227
CoMo/NiFeAl(0,54)	1,865	0,0444	1,1437	0,0272	0,7213	0,0171	0,631
CoMo/ZnFeAl(0,48)	0,012	0,0003	0,0121	0,0003	0	0	0
CoMo/MgFeAl(0,16)	1,285	0,0367	0,8998	0,0257	0,3942	0,0112	0,439
CoMo/MgFeAl(0,32)	0,236	0,0054	0,1455	0,0033	0,0908	0,0021	0,618

Condiciones de reacción: T=340 °C, P=40 Bar, H<sub>2</sub>/alimentación =475, 500 ppm S /DBT, 9500 ppm S /DMDS, solvente: Tolueno

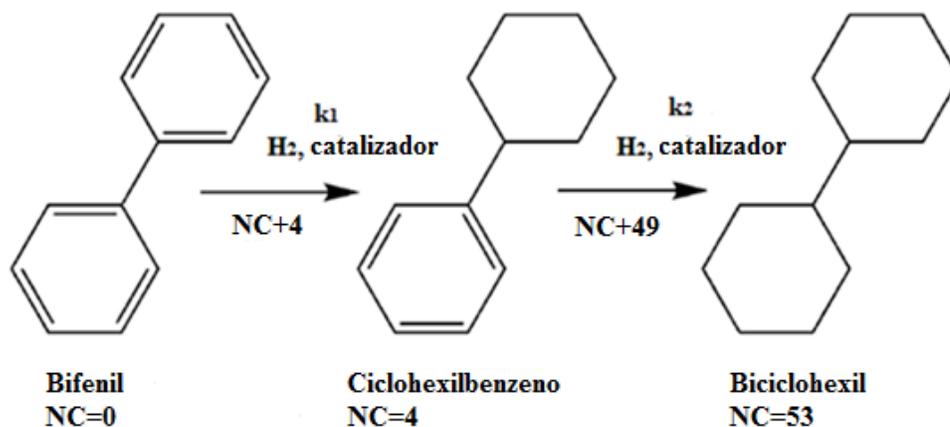


**Figura 62.-** Modelo “RIM-EDGE” del cristal MoS<sub>2</sub> (Shimada, 2003)

#### IV.4.2.-Hidrogenación (HID) de bifenilo

Los estudios de hidrogenación de bifenilo (500 ppm) fueron hechos en presencia de dimetil disulfuro (9500 ppm de S) de manera de evaluar la actividad de los catalizadores en condiciones industriales de operación, en presencia de compuestos sulfurados con el fin de

preservar el buen desempeño catalítico de los catalizadores. Un esquema de la reacción de hidrogenación de bifenilo y su influencia en el incremento del número de cetano del diésel se muestra a continuación:



**Esquema 2.- Reacción de bifenilo y su influencia en el número de cetano (NC)**  
(Castaño, 2009a)

La Tabla 21 muestra las actividades de hidrogenación de bifenilo usando los catalizadores CoMo soportados sobre hidrotalcitas terciarias calcinadas. Como se puede ver, las actividades de hidrogenación fueron más bajas en comparación a las actividades de las reacciones de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, lo que confirma la dificultad o resistencia de la reacción de hidrogenación de compuestos aromáticos. En general, el par Co-Mo es usualmente empleado para fragmentar el enlace C-S, en las reacciones de hidrotratamiento. Adicionalmente, la presencia de compuestos de azufre en la alimentación, tales como el H<sub>2</sub>S que proviene de la descomposición del dimetil disulfuro (DMDS), inhibe la hidrogenación de compuestos aromáticos debido a la competición de H<sub>2</sub>S y compuestos aromáticos por los mismos sitios activos. A pesar de las bajas actividades, estos catalizadores mostraron una alta estabilidad y no se observaron indicios de desactivación durante el tiempo de reacción.

Un resultado inesperado en relación al comportamiento de los catalizadores en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno fue el encontrado para el catalizador CoMo/NiFeAl(0,54) el cual presentó la mayor actividad en la reacción de hidrogenación de bifenilo, tanto por masa como por superficie en comparación con todos los catalizadores, duplicando inclusive, la actividad del catalizador referencia. A pesar de que este catalizador CoMo/NiFeAl(0,54) presentó la más baja frecuencia de Mo en la posición de borde,  $f_{\text{Mo}}=0,15$  y la mayor longitud promedio de láminas de los cristales MoS<sub>2</sub>, ( $L=8,14\text{nm}$ ), éste presentó un mayor número de átomos de Mo en la posición de borde (asociado al número de sitios activos) por superficie de alrededor de 3 veces respecto al catalizador referencia (Tabla 19). Sin embargo, este catalizador también exhibió una alta actividad por unidad de masa, lo que se pudiera suponer que el níquel y el hierro juntos, presentes en el soporte, interactuaron con los metales activos: Co y Mo, de tal manera que promovieron una mayor formación de sitios activos, probablemente se hayan formado, además de la CoMoS, especies NiMoS y FeMoS. Es conocido las propiedades hidrogenantes que posee el Ni, y su

capacidad para disociar moléculas de hidrogeno, posiblemente debido a la formación de especies sulfuradas de Ni (Amaya *et al.*, 2015).

También hay que mencionar que los catalizadores CoMo/MgFeAl(0,16) y CoMo/MgFeAl(0,32) presentaron una mayor actividad por superficie que el valor reportado para el catalizador referencia; debido a lo anteriormente dicho: su número de átomos Mo en la posición de borde por superficie fue superior al valor reportado para el catalizador referencia.

Adicionalmente, por las razones, ya antes mencionadas en las secciones anteriores, estos catalizadores CoMo/NiFeAl(0,54), CoMo/MgFeAl(0,16) y CoMo/MgFeAl(0,32), presentaron una mayor capacidad de disociar el hidrógeno molecular, promoviendo la reacción de hidrogenación del bifenilo.

La hidrotalcita de Co mostró baja actividad siguiendo el mismo comportamiento que el mostrado en la reacción de HID de ciclohexeno, lo que permite concluir que este catalizador presenta sitios activos que son mayoritariamente selectivos a las reacciones de HDS sobre las de hidrogenación.

La selectividad hacia la producción de biciclohexil fue más alta para el CoMo/NiFeAl(0,54) que el resto de los catalizadores, incluyendo al catalizador referencia, mientras que los catalizadores de Mg, la selectividad fue muy similar a la del catalizador referencia. Las propiedades básicas de las hidrotalcitas calcinadas de Mg juegan también un rol importante para estos catalizadores de Mg. El precursor CoMo/MgFeAl(0,32) es más básico que el precursor CoMo/MgFeAl(0,16) influenciando la actividad de hidrogenación del bifenilo. La basicidad disminuye la acidez de los catalizadores y, por lo tanto, en la mayoría de los casos, disminuye también las propiedades de hidrogenación. Es conocido que los catalizadores básicos son más adecuados para el hidrotratamiento de moléculas pesadas para alcanzar la HDS profunda de cortes ricos en compuesto aromáticos, debido a su resistencia a la formación de coque, lo que inhibe la desactivación temprana de los catalizadores (Azizi *et al.*, 2013).

Por otro lado, los resultados obtenidos confirman los mecanismos de desulfuración directa e hidrogenación de la reacción de hidrodeshidrosulfuración de dibenzotiofeno. En la Tabla 22, se comparó la actividad de hidrodeshidrosulfuración de dibenzotiofeno e hidrogenación de bifenilo a la misma presión parcial de bifenilo en la reacción de HID de bifenilo. Los resultados muestran que la actividad de hidrodeshidrosulfuración de dibenzotiofeno fue más alta que la actividad de hidrogenación de bifenilo para todos los casos. Una vez más, estos resultados muestran que las posibles rutas de hidrogenación de bifenilo a ciclohexilbenceno siguiendo el esquema de la reacción paralela de hidrodeshidrosulfuración de dibenzotiofeno, es improbable (Whitehurst *et al.*, 1998; Mijoin *et al.*, 2001). Resultados similares han sido reportado por trabajos previos (Kwak, Lee, Bae, Choi & Moon, 2000).

Observando las Figuras 63 y 64, la selectividad hacia biciclohexil (BCH) en el catalizador CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se mantuvo constante, independientemente de la conversión de bifenilo (Figura 63) e independientemente del tiempo de contacto (Figura 64), lo que indica que los sitios activos son predominantes selectivos a la HID del primer anillo aromático. Por otro lado, observando las Figura 65 y 66, la selectividad hacia el BCH del catalizador CoMo/NiFeAl(0,54) aumentó, cuándo se incrementó la conversión de bifenilo (Figura 65) y también cuando se aumentó el tiempo de contacto (Figura 66), es decir este catalizador, mejoró la tasa o velocidad de hidrogenación ( $k_2$ ) del segundo anillo aromático (Castaño *et al.*, 2009a); de acuerdo a trabajos previos con catalizadores de hidrotalcita de níquel usados

en reacciones de hidrotratamiento, esto pudiera ser atribuido a la posible presencia de la fase de sulfuro de níquel NiS<sub>2</sub> (Amaya *et al.*, 2015).

El biciclohexil es el producto más interesante debido a su número de cetano en el diésel. Este compuesto fue favorecido con el catalizador CoMo/NiFeAl(0,54), ya que mejoró las tasas de hidrogenación de los dos anillos aromáticos: k<sub>1</sub> (hidrogenación de bifenilo a ciclohexilbenzeno) y k<sub>2</sub> (hidrogenación de ciclohexilbenzeno a biciclohexil), llevando a la más alta actividad y selectividad hacia el biciclohexil.

**Tabla 21.**, Actividad catalítica y selectividad de la HID de bifenilo para un 30 % de conversión de bifenilo para los catalizadores CoMo soportados sobre hidrotalcitas terciarias calcinadas

Catalizador	S <sub>BCH/CHB</sub> (±0,02)	Actividad HID bifenilo mmol/h/g* 10 <sup>-5</sup> (±10 <sup>-5</sup> )	Actividad HID bifenilo mmol/h/m <sup>2</sup> *10 <sup>-5</sup> (±10 <sup>-7</sup> )	Actividad para la ruta BCH mmol/h/g*10 <sup>-5</sup> (±10 <sup>-5</sup> )	Actividad para la ruta BCH mmol/h/m <sup>2</sup> *10 <sup>-5</sup> (±10 <sup>-7</sup> )
CoMo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,09	750	3,67	61	0,30
<sup>1</sup> CoMo/CoFeAl (0,42)	0	20 <sup>1</sup>	0,46 <sup>1</sup>	0 <sup>1</sup>	0 <sup>1</sup>
CoMo/NiFeAl (0,54)	1,30	1413	33,66	809	19,25
<sup>2</sup> CoMo/ZnFeAl (0,48)	0	31 <sup>2</sup>	0,88 <sup>2</sup>	0 <sup>2</sup>	0 <sup>2</sup>
CoMo/MgFeAl (0,16)	0,06	430	12,31	24	0,68
CoMo/MgFeAl (0,32)	0,06	311	7,20	8	0,23

Condiciones de reacción: T=340 °C, P=40 Bar, H<sub>2</sub>/alimentación=475, 500 ppm de bifenilo, 9500 ppm S /DMDS, solvente: n-heptano

BCH: biciclohexil; CHB: ciclohexilbenzeno

<sup>1</sup>Conversion de bifenilo 2 %

<sup>2</sup>Conversion de bifenilo 5 %

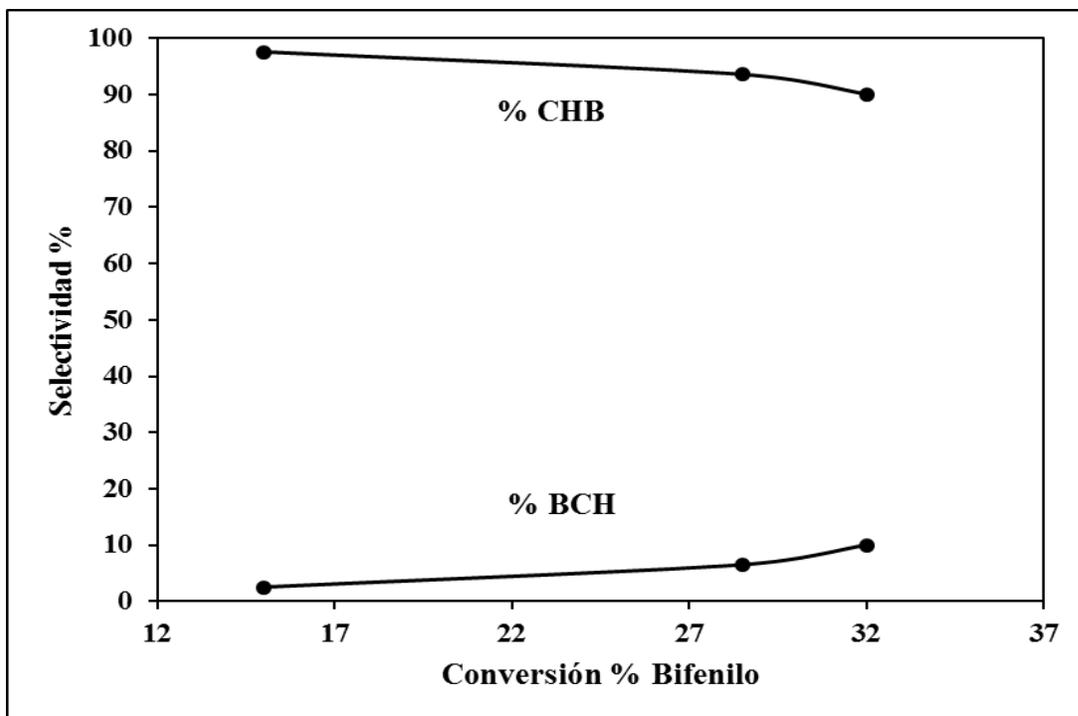
S<sub>BCH/CHB</sub>: Selectividad biciclohexil/ciclohexilbenzeno

**Tabla 22.-** Comparación de actividades catalíticas de HDS de DBT e HID de bifenilo a la misma presión parcial de bifenilo (0,003 Bar) en la reacción de HID de bifenilo para los CoMo/ (hidrotalcitas terciarias calcinadas) para un 30 % de conversión de moléculas modelos.

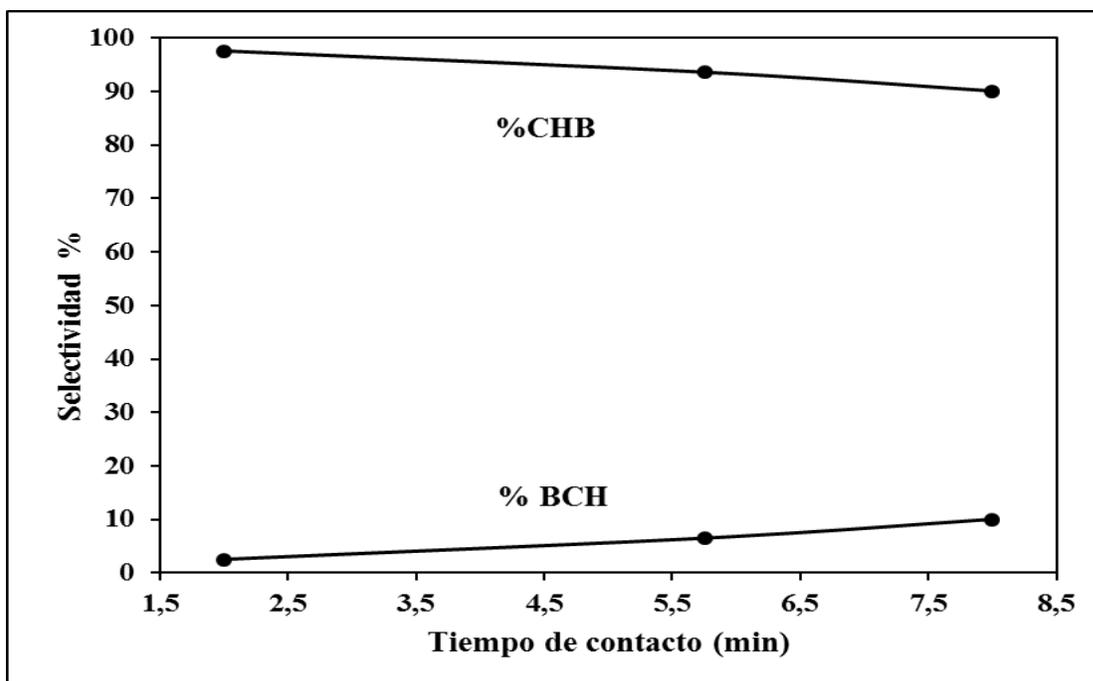
Catalizadores	HDS DBT mmol/h/g *10 <sup>-4</sup> (±10 <sup>-4</sup> )	HID bifenilo mmol/h/g *10 <sup>-4</sup> (±10 <sup>-4</sup> )	HDS DBT, ruta DSD mmol/h/g *10 <sup>-4</sup> (±10 <sup>-4</sup> )	HDS DBT, ruta HID mmol/h/g *10 <sup>-4</sup> (±10 <sup>-4</sup> )
CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3697	75	3385	312
CoMo/CoFeAl(0,42)	105	2 <sup>a</sup>	85	20
CoMo/NiFeAl(0,54)	2944	142	1805	1139
CoMo/ZnFeAl(0,48)	19	4 <sup>b</sup>	19	0
CoMo/MgFeAl(0,16)	2829	43	2207	622
CoMo/MgFeAl(0,32)	373	32	230	143

<sup>a</sup> conversión de 2%

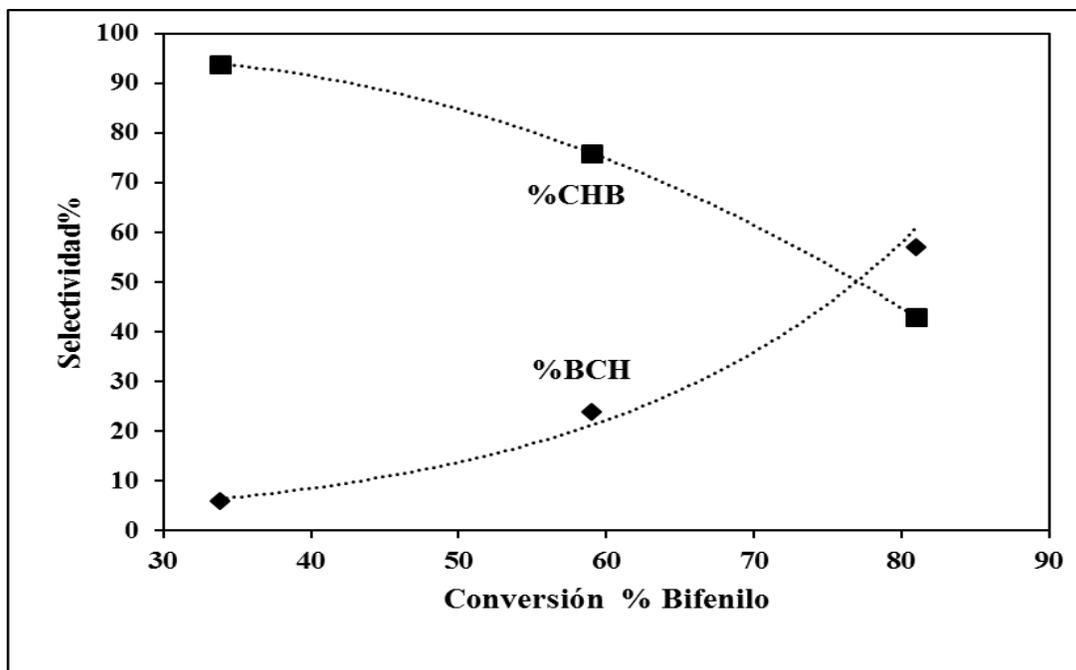
<sup>b</sup> conversión de 5%



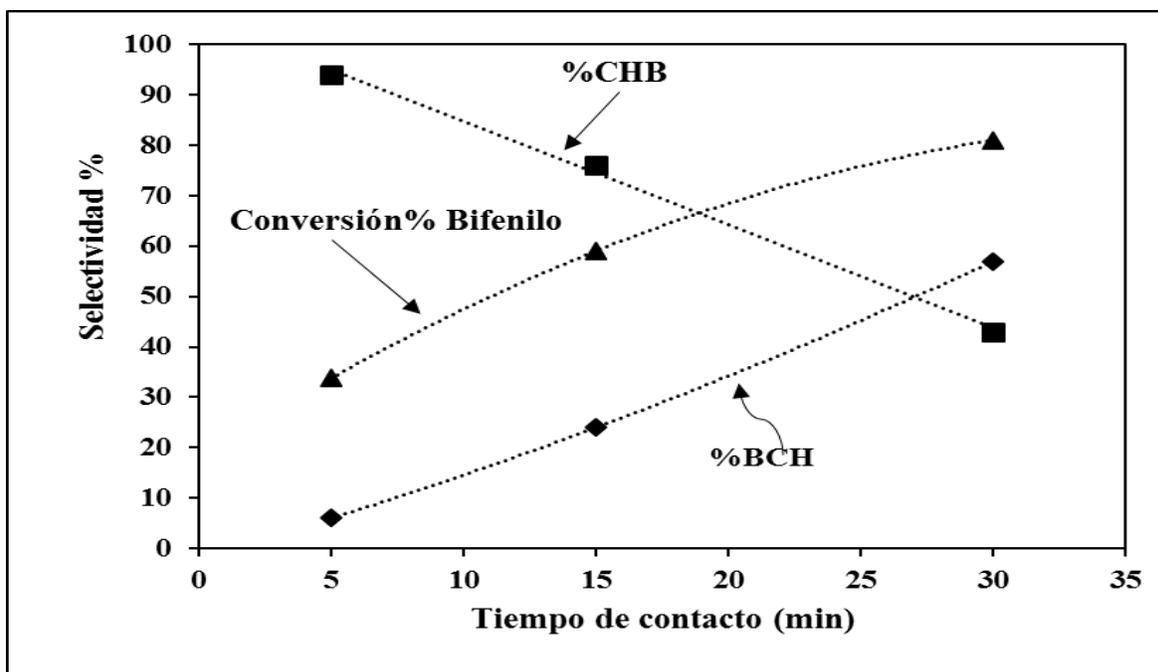
**Figura 63.** Selectividad versus conversión (%) de bifenilo, para la reacción de HID de bifenilo, usando el catalizador  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $m_{\text{cat}}=300$  mg,  $\text{H}_2/\text{alimentación} = 475$ ,  $T=340$  °C,  $P=40$  Bar, 500 ppm bifenilo, 9500 ppm S/DMDS, solvente: n-heptano



**Figura 64.** Selectividad versus tiempo de contacto para la HID de bifenilo, usando el catalizador  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $m_{\text{cat}} = 300$  mg,  $\text{H}_2/\text{alimentación} = 475$ ,  $T=340$  °C,  $P=40$  Bar, 500 ppm de bifenilo, 9500 ppm S/DMDS, solvente: n-heptano.



**Figura 65.** Selectividad versus conversión (%) de bifenilo para la reacción HID de bifenilo usando el catalizador CoMo/NiFeAl(0,54),  $m_{cat}=1000$  mg,  $H_2/alimentación=475$ ,  $T=340$  °C,  $P=40$  Bar, 500 ppm bifenilo, 9500 ppm S/DMDS, solvente : n-heptano



**Figura 66.** Selectividad versus tiempo de contacto, para la reacción HID de bifenilo usando el catalizador CoMo/NiFeAl(0,54),  $m_{cat}=1000$  mg,  $H_2/alimentación=475$ ,  $T=340$  °C,  $P=40$  Bar, 500 ppm bifenilo, 9500 ppm S/DMDS, solvente : n-heptano

## CAPÍTULO V: CONCLUSIONES

1) Mediante el método de la coprecipitación, se sintetizaron hidrotalcitas terciarias  $M^{2+}Fe^{3+}Al^{3+}$  con contenido variable de  $Al^{3+}$  y  $Fe^{3+}$  y variando el catión divalente  $M^{2+}$ :  $Mg^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  o  $Zn^{2+}$ .

2) Las isotermas mostradas, tanto para las hidrotalcitas sintetizadas como para sus óxidos y sus precursores catalíticos, son del tipo IV correspondiente a materiales mesoporosos.

3) Mediante la técnica de XRD, se pudo comprobar las fases de arcilla con estructura laminar (típico de la hidrotalcitas) de los sólidos sintetizados. La impregnación con Co y Mo sobre la hidrotalcitas calcinadas generó las siguientes fases: MgO para el catalizador CoMo/MgFeAl,  $Co_3O_4$  y  $Al_2CoO_4$  para el catalizador CoMo/CoFeAl, NiO para el catalizador CoMo/NiFeAl y ZnO para el catalizador CoMo/ZnFeAl.

### **Conclusiones parciales referidas al HDT con moléculas modelos livianas**

4) Los catalizadores CoMo/CoFeAl(0,42) y CoMo/CoFeAl(0,50) presentaron una mayor selectividad (8,85 y 6,32) hacia la reacción de HDS de tiofeno sobre la HID de ciclohexeno, que la reportada (1,36) para el CoMo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ . En general, los tres catalizadores CoMo/CoFeAl mostraron pocos sitios activos para las reacciones de hidrogenación.

5) El catalizador CoMo/NiFeAl(0,54) presentó la mayor conversión (100%) para la reacción de HDS de tiofeno y la mayor actividad catalítica por masa y por superficie que todos los catalizadores incluyendo el CoMo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$

6) El catalizador CoMo/NiFeAl(0,33) presentó una conversión de 100% en la reacción de HID de ciclohexeno, y esto está asociado a la menor proporción molar  $Fe^{3+}/Al^{3+}$ . El incremento de la relación molar  $Fe^{3+}/Al^{3+}$  disminuyó la conversión en esta reacción de HID.

7) Los catalizadores CoMo/MgFeAl(0,16) y CoMo/MgFeAl(0,32) presentaron una alta conversión de ciclohexeno (95-100%).

### **Conclusiones parciales referidas al HDT con moléculas modelos de corte de destilado medio.**

8) El catalizador CoMo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  mostró la mayor actividad catalítica en la reacción de HDS de DBT, seguido por el catalizador CoMo/NiFeAl(0,54), mientras que para la ruta de HID de la misma reacción, los catalizadores CoMo/NiFeAl(0,54) y CoMo/MgFeAl(0,16) mostraron la mayor actividad HID, superior al valor reportado para el catalizador CoMo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ .

9) Los catalizadores CoMo/NiFeAl(0,54), CoMo/MgFeAl(0,32) y CoMo/MgFeAl(0,16) exhibieron una mayor selectividad HID/DSD (0,631; 0,618 y 0,439 respectivamente) hacia los productos de hidrogenación (productos menos contaminantes) que el valor reportado (0,093) para el catalizador CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

10) El catalizador CoMo/ZnFeAl(0,48) exhibió un pobre desempeño catalítico pero totalmente selectivo a la ruta de DSD

11) Las actividades de HID de bifenilo fueron muy inferiores respecto a la HDS de DBT. Estos resultados muestran que las posibles rutas de hidrogenación de bifenilo a ciclohexilbenceno siguiendo el esquema de la reacción paralela de HDS de DBT es improbable.

12) Para la HID de bifenilo, el catalizador CoMo/NiFeAl(0,54) exhibió la mayor actividad catalítica tanto por masa como por superficie, inclusive duplicando al CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, así como la mayor selectividad hacia el biciclohexil (producto menos contaminante) sobre el ciclohexilbenceno, es decir, el catalizador CoMo/NiFeAl(0,54) mejoró la tasa de hidrogenación del segundo anillo aromático.

13) Para una conversión de 81% en la reacción de HID de bifenilo, el catalizador CoMo/NiFeAl(0,54) mostró como producto mayoritario al biciclohexil (Selectividad BCH/CHB=1,30), mientras que el resto de los catalizadores, incluyendo al catalizador CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el biciclohexil fue el producto minoritario para todas las conversiones obtenidas (Selectividad BCH/CHB=0,09 para CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> )

14) El catalizador CoMo/NiFeAl(0,54) fue el más activo en todas las reacciones de hidrotratamiento, excepto para la ruta de DSD de la reacción de HDS de DBT, que fue superado por el catalizador CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

15) Todos los catalizadores presentaron una fuerte estabilidad y no fue observado signos de desactivación durante el tiempo de reacción. En general, la naturaleza del soporte en los catalizadores CoMo jugó un rol vital y fundamental en el desempeño catalítico, así como la selectividad en las reacciones de hidrotratamiento tanto de moléculas modelos livianas como de corte de destilado medio

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Al-Mashta, F., Sheppard, N., Lorenzelli, V. y Busca, G. (1982). Infrared study of adsorption on oxygen-covered  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: bands due to adsorbed oxygen and their modification by co-adsorbed hydrogen or water. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 78, 979-989.
- Álvarez, R., Tóffolo, A., Pérez, V. y Linares, C.F. (2010). Synthesis and characterization of CoMo/Zn-Al mixed oxide catalysts for hydrodesulphuration of thiophene. *Catalysis Letter*, 137, 150-155.
- Amaya, S.L., Alonso-Nuñez, G., Cruz-Reyes, J., Fuentes, S. y Echevarria, A. (2015). Influence of the sulfidation temperature in a NiMoW catalyst derived from layered structure (NH<sub>4</sub>)Ni<sub>2</sub>OH(H<sub>2</sub>O)(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. *Fuel*, 139, 575-583.
- Azizi, N., Ali, S.A., Alhooshani, K., Kim, T., Lee, Y., Park, J., Miyawaki, J., Yoon, S. y Mochida, I. (2013). Hydrotreating of light cycle oil over NiMo and CoMo catalysts with different supports. *Fuel Processing Technology*, 109, 172-178.
- Balasamy, R., Tope, B., Khurshid, A., Al-Ali, A., Atanda, L., Sagata, K., Asamoto, M., Yahiro, H., Nomura, K., Sano, T., Takehira, K. y Al-Khattaf, S. (2011). Ethylbenzene dehydrogenation over FeO<sub>x</sub>/(Mg,Zn)(Al)O catalysts derived from hydrotalcites: Role of MgO as basic sites. *Applied Catalysis A: General*, 398(1-2), 113-122.
- Barbosa, C., Dias, P., Ferreira, A.M. y Vera, C. (2005). Mg-Al hydrotalcite-like compounds containing iron-phthalocyanine complex: effect of aluminum substitution on the complex adsorption features and catalytic activity. *Applied Clay Science*, 28, 147-158.
- Bartholomew, C. (2001). Mechanisms of catalyst deactivation, *Applied Catalysis A: General*, 212, 17-60.
- Basilea, F., Fornasaria, G., Gazzanob, M. y Vaccaria, A. (2000). Synthesis and thermal evolution of hydrotalcite-type compounds noble metals. *Applied Clay Science*, 16(3-4), 185-200.
- Benito, P., Labajos, F.M. y Rives, V. (2006). Microwave-treated layered double hydroxides containing Ni<sup>2+</sup> and Al<sup>3+</sup>: The effect of added Zn<sup>2+</sup>. *Journal of Solid State Chemistry*, 179(2), 3784-3797.
- Bezverkhyy, I., Schneefeld, S., Skrzypski, J. y Bellat, J. (2009). Reaction of thiophene with mono- and bimetallic Ni-Co particles supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and HDS activities of obtained sulfides. *Applied Catalysis A: General*, 371(1-2), 199-204.
- Blanch-Raga, N., Palomares, A.E., Martinez-Triguero, J., Puche, M., Fetter, G. y Bosch, P. (2014). The oxidation of trichloroethylene over different mixed oxides derived from hydrotalcites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 160-161, 129-134.

- Boesen, R.R. (2010). Investigation and Modelling of Diesel Hydrotreating reactions (PhD Theses). Technical University of Denmark. Copenhagen, Denmark.
- Bolshak, E., Abello, S. y Montané, D. (2013). Ethanol steam reforming over Ni-Fe based hydrotalcites: Effect of iron content and reaction temperature. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 5594-5604.
- Bookin, A.S., Drits V.A. (1993). Polytype diversity of the hydrotalcite-like minerals I. possible polytypes and their diffraction features. *Clays Clay Mineral.* 41, 551-557.
- Bravo-Suárez, J.J., Páez-Mozo, E.A. y Oyama, S.T. (2004). Review of the synthesis of layered double hydroxides: a thermodynamic approach. *Química Nova*, 27, 601-614.
- Broderick, D.H., Sapre, A.V., Gates, B.C., Kwart, H. y Schuit, G.C.A. (1982). Hydrogenation of aromatic compounds catalyzed by sulfide CoO MoO<sub>3</sub> γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Catalysis*, 73(1), 45-49.
- Caloch, B., Mohan, S., Rana, S. y Ancheyta, J. (2004). Improved hydrogenolysis (C-S, C-M) function with basic supported hydrodesulfurization catalysts. *Catalysis Today*, 98(1-2), 91-98.
- Castaño, P., Van Herk, D., Kreutzer, M.T., Moulijn, J.A., Makkee, M. (2009a). Kinetic and deactivation modelling of biphenyl liquid-phase hydrogenation over bimetallic Pt-Pd catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 88, 213-223.
- Castaño, P., Zepeda, T.A., Pawelec, B., Makkee, M. y Fierro, J.L.G. (2009b). Enhancement of biphenyl hydrogenation over gold catalysts supported on Fe-, Ce- and Ti-modified mesoporous silica (HMS). *Journal of Catalysis*, 267, 30-39.
- Castellan, G. (1987). Espectroscopia atómica. *Fisicoquímica* (649). México: Pearson Education.
- Cavani, F., Trifffiro, F. y Vaccari, A. (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, 11, 173-301.
- Chelladurai, K. y Rajamanickman, M. (2014). Environmentally benign neem biodiesel synthesis using nano Zn-Mg-Al hydrotalcite as solid base catalysts. *Journal of Catalysis*, 2014, 1-6.
- Chen, Y., Wang, L., Zhang, Y., Liu, T., Liu, X., Jiang, Z. y Li, C. (2014). A new multic-metallic bulk catalyst with high hydrodesulfurization activity of 4,6 DMDBT prepared using layered hydroxide salt as structural templates. *Applied Catalysis A: General*, 474, 69-77.
- Chen, W., Nie, H., Li, D., Long, X., Van Gestel, J. y Maugé, F. (2016). Effect of Mg addition on the structure and performance of sulfide Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in HDS and HDN reaction. *Journal of Catalysis*, 344, 420-433.

Chmielarz, L., Kuśtrowski, P., Rafalska-Łasocha, A. y Dziembaj, R. (2002). Influence of Cu, Co and Ni cations incorporated in brucite-type layers on thermal behaviour of hydrotalcites and reducibility of the derived mixed oxide systems. *Thermochimica Acta*, 395, 225-236.

Choudhary, T.V. y Meier, P.F. (2008). Characterization of heavy petroleum feedstocks. *Fuel Processing Technology*, 89, 697-703.

Cocheci, L., Barvinshi, P., Pode, R., Popovici, E. y Seftel, EM. (2010). Structural characterization of some Mg/Zn-Al type hydrotalcites prepared for chromate sorption from wastewater. *Chemical Bulletin Politechnica University of Timisoara*, 55, 40-45.

Coelho, T.L., Licea, Y.E., Palacio, L.A. y Faro Jr., A.C (2015). Heptamolybdate-intercalated CoMgAl hydrotalcites as precursors for HDs-selective hydrotreating catalysts. *Catalysis Today*, 250, 38-46.

Comelli, N.A., Ruiz, M.L., Merino, N.A., Lick, I.D., Rodríguez-Castellón, E., Jiménez-López, A. y Ponzi, M.I. (2013). Preparation and characterization of calcined Mg/Al hydrotalcites impregnated with alkaline nitrate and their activities in the combustions of particulate matter. *Applied Clay Science*, 80-81, 426-432.

Cooper, B.H. y Donniss, B.B.L. (1996). Aromatic saturation of distillates: an overview. *Applied Catalysis A: General*, 137(2), 203-223.

Cortes, H., Martínez, P., Valencia, H. (2006). Difracción de Rayos-X. *Fundamentos de Cristalografía* (pp.79-93). Colombia: ELIZCOM S.A.S.

Courlier, L. (2001). Hydrotreating Model Catalysts: from characterization to kinetics (PhD Theses). Technical University of Eindhoven. Netherlands.

Dai, P.E., Sherwood, D.E. y Petty, R.H. (1994). U.S. Patent No. 5,340,466. New York: U.S. Patent and Trademark.

Dai, P.E., Sherwood, D.E., Martin, B.R. y Petty, R.H. (1995). U.S. Patent No. 5,441,630. New York: U.S. Patent and Trademark.

El Kady, F.Y.A., Shaban, S.A. y Abo El Naga, A.O. (2011). Catalytic dehydrogenation of cyclohexene over MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Transition Metal Chemistry*, 36, 237-244.

Fernández, J.M., Ulibarri, M.A., Labajos, F.M. y Rives, V. (1998). The effect of iron on the crystalline phases formed upon thermal decomposition of Mg-Al-Fe hydrotalcites. *Journal of Materials Chemistry*, 8(11), 2507-2514.

Fonseca, M., Pinguelli, L., Szklo, A. (2013). Will Venezuelan extra-heavy oil be a significant source of petroleum in the next decades?. *Energy Policy*, 61, 51-59.

Gabrovska, M., Edreva-Kardjieva, R., Tenchev, K., Tzvetkov, P., Spojakina, A. y Petrov, L. (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(1-2), 242-251.

Ghosal, P.S., Gupta, A.K. y Ayoob, S. (2015). Effect of formation pH, molar ratio and calcination temperature on the synthesis of an anionic clay based adsorbent targeting defluoridation. *Applied Clay Science*, 116-117, 120-128.

Girgis, M.J. y Gates, B.C. (1991). Reactivities, reaction networks and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 30, 2021-2058.

Gonçalves, M.L., Mota, D.A., Cerqueira, W.V., André, D., Saraiva, L.M., Figueira, M.I., Teixeira, R.F. y Teixeira, M.A. (2010). Knowledge of petroleum heavy residue potential as feedstock in refining process using thermogravimetry. *Fuel Processing Technology*, 91, 983-987.

Gonzalez, G.A., Alvarado, M., Ramos, M.A., Berhault, G. y Chianelli, R.R. (2016). Transition states energies for catalytic hydrodesulfurization reaction in  $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2$  theoretical interface using computer-assisted simulations. *Computational Materials Science*, 121, 240-247.

Grim, R.E. (1968). Clay mineralogy. New York: Editorial Mc Graw Hill.

Gupta, M., He, J., Nguyen, T., Petzold, F., Fonseca, D., Jasinski, J.B. y Sunkara, M.K. (2016). Nanowire catalysts for ultra-deep hydrodesulfurization and aromatic hydrogenation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 180, 246-254.

Gupta, M., He, J., Nguyen, T., Petzold, F., Fonseca, D., Jasinski, J.B. y Sunkara, M.K. (2016). Nanowire catalysts for ultra-deep hydrodesulfurization and aromatic hydrogenation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 180, 246-254.

Halachev, T., Atanasova, P., Lopez-Agudo, A., Arias, M.G. y Ramírez, J. (1996). Activity of P Ni W/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts with varying phosphorous content in the hydrogenation of naphthalene. *Applied Catalysis A: General*, 136, 161-175.

Hao, L., Xiong, G., Liu, L., Long, H., Jin, F. y Wang, X. (2016). Preparation of highly dispersed desulfurization catalyst and their catalytic performance in hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *Chinese Journal of Catalysis*, 37, 412-419.

Hatanaka, S. (2005). Hydrodesulfurization of selective catalytic cracked gasoline. *Catalysis Surveys from Asia*, 9(2), 87-93

Hein, F.J. (2017). Geology of bitumen and heavy oil: An overview. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 154, 551-563.

Hensen, E.J.M. (2000). Hydrodesulfurization catalysis and mechanism of supported transition metal sulfides (PhD thesis). Technical University of Eindhoven. Eindhoven. Netherlands.

Hensen, E.J.M., Kooyman, P.J., Van der Meer, Y., Van de Kraan, A.M., De Beer, V.H.J., Van Veen, J.A.R. y Van Santen, R.A. (2001). The Relation between morphology and hydrotreating activity for supported MoS<sub>2</sub> particles. *Journal of Catalysis*, 199(2), 224-235.

Herrero, M., Benito, P., Labajos, F.M. y Rives, V. (2007). Nanosize cobalt oxide-containing catalysts obtained through microwave-assisted methods. *Catalysis Today*, 128(3-4), 129-137.

Herrero, M.M. (2008). Nanomateriales híbridos orgánicos/inorgánicos con hidróxidos laminares dobles (Tesis de Doctorado). Universidad de Salamanca, Salamanca, España.

Huang, L., Wang, G., Qin, Z., Du, M., Dong, M., Ge, H., Wu, Z., Zhao, Y., Ma, C., Hu, T. y Wang, J. (2010). A sulfur K-edge XANES study on the transfer of sulfur species in the reactive adsorption desulfurization of diesel oil over Ni/ZnO. *Catalysis Communications*, 11(7), 592-596.

Jablonska, M., Palomares, A.E. y Chmielarz, L. (2013). NO<sub>x</sub> storage/reduction catalysts based on Mg/Zn/Al/Fe hydrotalcite-like materials. *Chemical Engineering Journal*, 231, 273-280.

Jafarinejad, S. (2017). Environmental Impacts of the Petroleum Industry, Protection Options and Regulations. *Petroleum Waste Treatment and Pollution Control*. Netherlands: Elsevier, 85-116, <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-809243-9.00003-1>.

Kaluza, L., Gulkova, D., Vit, Z. y Zdrzil, M. (2015). High-activity MgO-supported CoMo hydrodesulfurization catalysts prepared by non-aqueous impregnation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 162, 430-436.

Kasztelan, S., Toulhoat, H., Grimblot, J. y Bonnelle, J.P. (1984). A geometrical model of the active phase of hydrotreating catalysts. *Applied Catalysis*, 13, 127-159.

Klimov, O.V., Nadeina, K.A., Dik, P.P., Koryakina, G.I., Pereyma, V.Y., Kazakov, M.O., Buduka, S.V., Gerasimov, E.Y., Prosvirin, I.P., Kochubey, D.I. y Noskov, A.S. (2016). CoNiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for deep hydrotreatment of vacuum gasoil. *Catalysis Today*, 271, 56-63.

Koltai, T., Macaud, M., Guevara, A., Schulz, E., Lemaire, M., Bacaud, R. y Vrinat, M. (2002). Comparative inhibiting effect of polycondensed aromatics and nitrogen compounds

on the hydrodesulfurization of alkyldibenzothiophene. *Applied Catalysis A*, 231(1-2), 253-261.

Kumbhar, P.S., Sanchez-Valente, J., Millet, J.M. y Figueras, F. (2000). Mg-Fe hydrotalcite as a catalyst for the reduction of aromatic nitro compounds with hydrazine hydrate. *Journal of Catalysis*, 191(2), 467-473.

Kustrowski, P., Rafalska-Lasopcha, A., Majda, D., Tomaszewska, D. y Dziemba, R. (2001). Preparation and characterization of new Mg-Al-Fe oxide catalyst precursors for dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of carbon dioxide. *Solid State Ionics*, 141-142, 237-242.

Kwak, C., Lee, J.J., Bae, J.S., Choi, K. y Moon, S.H. (2000). Hydrodesulfurization of DBT, 4-MDBT and 4,6 DMDBT on fluorinated CoMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 200, 233-242.

Linares, C.F., Vasquez, M., Castillo, R., Bretto, P., Solano, R. y Rincon, A. (2015). Applications of CoMo/calcined quaternary hydrotalcites for hydrotreatment reactions. *Fuel Processing Technology*, 132, 105-110.

Liu, C., Zhou, Z., Huang, Y., Cheng, Z. y Yuan, W. (2014). Support effects on thiophene hydrodesulfurization over Co-Mo-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Co-Mo-Ni/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 22(4), 383-391.

Ma, W., Zhao, N., Yang, G., Tian, L. y Wang, R. (2011). Removal of fluoride ions from aqueous solution by the calcination product of Mg-Fe-Al hydrotalcite-like compound. *Desalination*, 268, 20-26.

Mey, D., Brunet, S., Canaff, C., Maugé, F., Bouchy, C. y Diehl, F. (2004). HDS of a model FCC gasoline over a sulfided CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: Effect of the addition of potassium. *Journal of Catalysis*, 227, 436-447.

Mijoin, J., Pérot, G., Bataille, F., Lemberton, J.L., Breysse, M. y Kastelan, S. (2001). Mechanistic considerations on the involvement of dihydrointermediates in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene-type compounds over molybdenum sulfide catalysts. *Catalysis Letter*, 71(3-4), 139-145.

Miyata, S. (1980). Physic-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition. *Clays and Clay Minerals*, 28(1), 50-56.

Miyata, S. (1983). Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-like Compounds. *Clays and Clay Minerals*, 31, 305-311.

Mochida, I. y Choi, K. (2006). Current Progress in Catalyst and Catalysis for Hydrotreating; Practical Advances in Petroleum Processing, in C Hsu and P. Robinson. New York: Springer, 257-294.

Moreau, C., Durand, R., Zmimita, N. y Geneste, P. (1988). Hydrodenitrogenation of benzo(f)quinoline and benzo(h)quinoline over a sulfided NiO MoO<sub>3</sub>γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Journal of Catalysis*, 112(2), 411-417.

Moses, P.G., Hinneman, B., Topsøe, H. y Norskov, J.K. (2007). The hydrogenation and direct desulfurization reaction pathway in thiophene hydrodesulfurization over MoS<sub>2</sub> catalyst at realistic conditions: A density functional study. *Journal of Catalysis*, 248, 188-200.

Nikulshin, P., Ishutenko, D., Anashkin, Y., Mozhaev, A. y Pimerzin, A. (2016). Selective hydrotreating of FCC gasoline over KCoMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared with H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>: Effect of metal loading. *Fuel*, 182, 632-639

Nguyen, H.K.D., Nguyen, H.V., Dao, D.S. y Hoang, L.L. (2017). Preparation and characterization of ordered mesoporous Mg-Al-Co hydrotalcite based catalyst for decarboxylation of jatropa oil. *Journal of Porous Materials*, 24(3), 731-740.

Ortiz, J., Zeifert, B., Hesiquio, M. y Salmenes, J. (2005). Compuestos ternarios tipo hidrotalcita Mg-Al-Fe como precursores de óxidos mixtos. *Foro de Ingeniería e Investigaciones en Materiales*. Morelia. Mexico. Vol 2 (2005), 79-85. ISBN 970-9798-01-04.

Oviedo, E., Ayrault, P., Brunet, S. y Linares, C.F. (2017). Synthesis and characterization of tertiary hydrotalcites and their oxides: Me<sup>2+</sup>Fe<sup>3+</sup>Al<sup>3+</sup>(Me<sup>2+</sup>=Co<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>o Zn<sup>2+</sup>). *Revista Ingeniería UC*, 24(3), 341-350.

Oviedo, E., Ayrault, P., Brunet, S. y Linares, C.F. (2018). Reactivity of cyclohexene using ordered mesoporous materials based on calcined CoFeAl hydrotalcite-supported CoMo catalyst. *Journal of the Iranian Chemical Society*. Berlin: Springer. <https://doi.org/10.1007/s13738-018-1321-3>

Owusu-Boakye, A., Dalai, A.K., Ferdous, D. y Adjaye, J. (2006). Experimental and kinetics studies of aromatic hydrogenation in a two-stage hydrotreating process using NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 84, 572-580.

Parkinson, G.S. (2016). Iron oxide surfaces. *Surfaces Science Reports*, 71, 272-365.

Pawlac, D.A., Ito, M., Oku, M., Shimamura, K. y Fukuda, T. (2002). Interpretation of XPS O (1s) in Mixed Oxides Proved on Mixed Perovskite Crystals. *Journal of Physical Chemistry B*, 106(2), 504-507.

Palacio, R.S. (2010). Tratamiento de química inorgánica teórico y practico aplicada a la medicina y especialmente a la farmacia. Madrid: Carlos Bailly-Bailli.

Pinto, S. (2011). Síntesis y caracterización de sistemas nanoestructurados soportados a base de vanadio. Estudio de reactividad en hidrotatamiento catalítico (Tesis de Doctorado). Universidad Central de Venezuela. Caracas. Venezuela.

Prikhod'ko, R.V., Sychev, M.V., Astrelin, I.M., Erdmann, K., Mangel, A. y Van Santen, R.A. (2001). Synthesis and structural transformations of hydrotalcite-like materials Mg-Al and Zn-Al. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 74, 1621-1626.

Prins, R., Egorova, M., Thlisberger, R.A., Zhao, Y., Sivasankar, N. y Kukula, P. (2006). Mechanisms of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation. *Catalysis Today*, 111, 84-93.

Qu, L., Zhang, W., Kooyman, P.J. y Prins, R. (2003). MAS, NMR, TPR and TEM studies of the interaction of NiMo with alumina and silica-alumina supports. *Journal of Catalysis*, 215(1), 7-13.

Qwabe, L.Q., Friedrich, H.B. y Singh, S. (2015). Preferential oxidation of CO in a hydrogen rich feed stream using Co-Fe mixed catalysts prepared from hydrotalcite precursors. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 404-405, 167-177.

Rivera-Ortega, J.A., Fetter, G. y Bosh-Giral, P. (2006). Caracterización de catalizadores básicos tipo hidrotalcita por irradiación de microondas. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 5(3), 263-268.

Rives, V., Labajos, F.M., Ulbarri, M.A. y Malet, P. (1993). A new hydrotalcite-like compound containing vanadium (3+) ions in the layers. *Inorganic Chemistry*, 32(23), 5000-5001.

Sánchez-Cantú, M., Pérez-Díaz, L.M., Rubio-Rosas, E., Abril-Sandoval, V.H., Merino-Aguirre, J.G., Reyez-Cruz, F. y Orea, L. (2014). MgZnAl hydrotalcite-like compounds preparation by a green method: effect of zinc content. *Chemical Papers*, 68, 638-649.

Sato, T., Fujita, H., Endo, T. Shimada, M. (1988). Synthesis of hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties. *Reactivity of Solids*, 5(2-3), 219-228.

Shan, S., Liu, H., Yue, Y., Shi, G. y Bao, X. (2016). Trimetallic NiMoW diesel ultra-deep hydrodesulfurization catalysts with enhanced synergism prepared from inorganic-organic hybrid nanocrystal. *Journal of Catalysis*, 344, 325-333.

Shannon, R.D. (1976). Revised effective ionic radius and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographic*, A32, 751-767.

Shimada, H. (2003). Morphology and orientation of MoS<sub>2</sub> clusters on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> supports and their effect on catalytic performance. *Catalysis Today*, 86, 17-29.

Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquérol, J., Siemieniowska, T. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure & Applied Chemistry*, 57(4), 603-619.

Solís, D., Klimova, T., Ramírez, J. y Cortez, T. (2004). NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO(x) catalyst: the effect of the prolonged exposure to ambient air on the textural and catalytic properties. *Catalysis Today*, 98 (1-2), 99-108.

Solís-Casado, D., Escobar-Alarcón, L., Klimova, T., Escobar-Aguilar, J., Rodríguez-Castellón, E., Cecilia, J.A. y Morales-Ramírez, C. (2016). Catalytic performance of CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li(x) formulations in DBT hydrodesulfurization. *Catalysis Today*, 271, 35-44.

Stanislaus, A., Marafi, A., Rana, M.S. (2010). Recent advances in the science and technology of ultra-low sulfur diesel (ULSD) production. *Catalysis Today*, 153, 1-68.

Tétényi, P. (2006). Comment on the paper of Zdenek Vit, Daniela Gulkova, Ludek KAluza, Miroslav Zdrzil: "Synergetic effects of Pt and Ru added to Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfide catalyst in simultaneous HDS of thiophene and hydrogenation of cyclohexene". *Journal of Catalysis*, 241, 475-477.

Toba, M., Miki, Y., Matsui, T., Harada, M. y Yoshimara, Y. (2007). Reactivity of olefins in the hydrodesulfurization of FCC gasoline over CoMo sulfide catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 70(1-4), 542-547.

Topsøe, H., Clausen, B.S. y Massoth, F.E. (1996). Hydrotreating Catalysis. In: Anderson JR y Boudart M, editors, *Catalysis-Science and Technology*. Berlin Heidelberg: Springer. 1-269.

Vaccari, A. (1999). Clays and catalysis: a promising future. *Applied Clay Science*, 14, 161-198.

Valcárcel, M., Gómez, A. (1988). Capítulo 22: Aspectos actuales de la cromatografía en columna. *Técnicas Analíticas de Separación* (739-740). Córdoba, Argentina: Editorial Reverté.

Valencia, D. y Klimova, T. (2011). Effect of the support composition on the characteristics of NiMo and CoMo/(Zr)SBA-15 catalysts and their performance in deep hydrodesulfurization. *Catalysis Today*, 166(1), 91-101.

Valente, J.S., Hernández-Cortez, J., Cantú, M.S., Ferrat, G. y López-Salinas, E. (2010). Calcined layered double hydroxides Mg-Me-Al (Me: Cu, Fe, Ni, Zn) as bifunctional catalysts. *Catalysis Today*, 150, 340-345.

Vásquez, J. (2014). Aplicación de materiales tipo hidrotalcita Ni-Al y Ni-Fe en la reacción de evolución de oxígeno (Tesis de Maestría). Instituto Politécnico Nacional, México D.F., México.

- Villasana, Y., Ruscio-Vanalesti, F., Pfaff, C., Méndez, F.J., Luis-Luis, M., Brito, J. (2013). Atomic ratio effect on catalytic performance of FeW-based carbides and nitrides on thiophene hydrodesulfurization. *Fuel*, 110, 259-267.
- Wang, H. y Prins, R. (2008). Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and its hydrogenated intermediates over sulfided Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Catalysis*, 258, 153-164.
- Wang, L., Zhang, Y. (Yongna), Zhang, Y. (Yuliang), Liu, P., Han, H., Yang, M., Jiang, Z. y Li, C. (2011). Hydrodesulfurization of 4,6 DMBT on a multi-metallic sulfide catalyst with layered structure. *Applied Catalysis A: General*, 394, 18-24.
- Wang, T., Li, J., Su, Y., Wang, C., Gao, Y., Chou, L. y Yao, W. (2015). The tuning of pore structures and acidity for Zn/Al layered double hydroxides: The application on selective hydrodesulfurization for FCC gasoline. *Journal of Energy Chemistry*, 24, 432-440
- Whitehurst, D.D., Isoda, T. y Mochida, I. (1998). Present State of the Art and Future Challenges in the Hydrodesulfurization of Polyaromatic Sulfur Compounds. *Advances in Catalysis*, 42, 345-371.
- Yu, J.J., Jiang, Z., Zhu, L., Hao, Z.P. y Xu, Z.P. (2006). Adsorption/Desorption studies of NO<sub>x</sub> on well-mixed oxides derived from Co-Mg/Al hydrotalcite-like compounds. *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 4291-4300.
- Yuan, P., Liu, J., Li, Y., Fan, Y., Shi, G., Liu, H. y Bao, X. (2014). Effect of pore diameter and structure of mesoporous sieve supported catalyst on hydrodesulfurization performance. *Chemical Engineering Science*, 111, 381-389.
- Yue, L., Li, G., Zhang, F., Chen, L., Li, X. y Huang, X. (2016). Size-dependent activity of unsupported Co-Mo sulfide catalysts for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *Applied Catalysis A: General*, 512, 85-92.
- Yumoto, M., Kukes, S.G., Klein, M.T. y Gates, B.C. (1995). Catalytic Hydroprocessing of Aromatic Compounds: Effects of Nickel and Vanadium Sulfide Deposits on Reactivities and Reaction Networks, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35(9), 3203-3209.
- Zhao, S., Yi, H., Tang, X., Kang, D., Wang, H., Li, K. y Duan, K. (2012). Characterization of Zn-Ni-Fe hydrotalcite-derived oxides and their application in the hydrolysis of carbonyl sulfide. *Applied Clay Science*, 56, 84-89.

## APÉNDICES

### APÉNDICE A: Cálculo para la determinación de la actividad catalítica de las reacciones de HDS de tiofeno e HID de ciclohexeno

La actividad catalítica, tanto para la reacción de HDS de tiofeno como para la HID de ciclohexeno, se obtuvo en función de la conversión de la molécula modelo (tiofeno para la HDS y ciclohexeno para la HID), para diferentes tiempos de reacción y para los diferentes catalizadores CoMo soportados sobre hidrotalcitas terciarias calcinadas. Para ello, se registró el número de moles finales de la molécula modelo, y se comparó con el número de moles iniciales, lo que ingresa al reactor (el cual fue constante para todos los casos), todo esto se hizo empleando un cromatógrafo de gases. La actividad catalítica para cada caso en el estado estacionario se obtuvo tomando en cuenta el promedio de las conversiones % de tiofeno(ciclohexeno) en los últimos minutos de reacción, donde estas aproximadamente permanecieron casi constantes en el tiempo. Es de hacer notar, que se trabajó con solo un flujo de alimentación. La ecuación utilizada se detalla a continuación:

$$A_c = [n_{\text{tiofeno(ciclohexeno)}} / (m_{\text{cat}} \cdot t)] = F \cdot \rho \cdot y \cdot 1000 \cdot (X/100) \cdot (1/PM) \quad [\text{Ecuación 19}]$$

Donde:

$A_c$ : Actividad catalítica (mmol/h/g)

$n_{\text{tiofeno(ciclohexeno)}}$ : moles de tiofeno (ciclohexeno) transformado (mmol)

$m_{\text{cat}}$ : masa del catalizador (g)

$t$ : tiempo (hora)

$F$ : flujo o caudal de alimentación (ml/h)

$\rho$ : densidad de la solución de alimentación (g/ml)

$y$ : composición másica de tiofeno(ciclohexeno) en la solución de alimentación

$X$ : conversión (%) de tiofeno(ciclohexeno)

$PM$ : peso molecular de tiofeno(ciclohexeno)

1000: factor de conversión de mol a mmol

### APÉNDICE B: Cálculo para la determinación de la selectividad de las reacciones de HDS de tiofeno e HID de ciclohexeno

La selectividad hacia las reacciones de HDS de tiofeno e HID de ciclohexeno, para los diferentes catalizadores CoMo soportados sobre hidrotalcitas terciarias calcinadas, se obtuvo en función de sus respectivas actividades catalíticas de las reacciones HDS de tiofeno e HID de ciclohexeno. La ecuación utilizada se detalla a continuación:

$$S_{LT} = (A_{\text{CHDS tiofeno}}) / (A_{\text{CHID ciclohexeno}}) \quad [\text{Ecuación 20}]$$

Donde:

$S_{LT}$ : selectividad

$A_{\text{CHDS tiofeno}}$ : actividad catalítica de la reacción de HDS de tiofeno

$A_{\text{CHID ciclohexeno}}$ : actividad catalítica de la reacción de HID de ciclohexeno.

### APENDICE C: Cálculo para la determinación de la actividad catalítica de las reacciones de HDS de dibenzotiofeno (DBT) e HID de bifenilo

La actividad catalítica, tanto para la reacción de HDS de DBT como la HID de bifenilo, se obtuvo en función de la conversión de la molécula modelo (DBT para la HDS y bifenilo para la HID), para diferentes tiempos de reacción y diferentes tiempos de contacto, para los diferentes catalizadores CoMo soportados sobre hidrotalcitas terciarias calcinadas. Para ello, se registró el número de moles finales de la molécula modelo, y se comparó con el número de moles iniciales, lo que ingresa al reactor (el cual fue constante para todos los casos), todo esto se hizo empleando un cromatógrafo de gases. La actividad catalítica para cada tiempo de contacto se obtuvo cuando se estabilizó el sistema (estado estacionario), es decir, cuando la conversión de DBT (o bifenilo) se mantuvo casi constante en el tiempo. Luego, se aplica la ecuación que se detalla a continuación para calcular la actividad catalítica:

$$A_c = [n_{DBT(bifenilo)} / (m_{cat} \cdot t)] = F \cdot \rho \cdot y \cdot 1000 \cdot (X/100) \cdot (1/PM) \quad [\text{Ecuación 21}]$$

Donde:

$A_c$ : Actividad catalítica (mmol/h/g)

$n_{DBT(bifenilo)}$ : moles de DBT (bifenilo) transformado (mmol)

$m_{cat}$ : masa del catalizador (g)

$t$ : tiempo (hora)

$F$ : flujo o caudal de alimentación (ml/h), varió entre 0,05 a 0,3 ml/h

$\rho$ : densidad de la solución de alimentación (g/ml)

$y$ : composición másica de DBT (bifenilo) de la solución de alimentación

$X$ : conversión (%) de DBT (bifenilo)

PM: peso molecular de DBT (bifenilo)

1000: factor de conversión de mol a mmol

Posteriormente, con la data de las actividades catalíticas para diferentes tiempos de contacto, se procedió a calcular la misma para una conversión 30 % de molécula modelo, mediante interpolaciones matemáticas. En las Tablas 23 y 24, se muestran dos ejemplos tomando los catalizadores CoMo/MgFeAl(0,32) para la reacción de HDS de DBT y el CoMo/NiFeAl(0,54) para la reacción de HID de bifenilo, donde se puede observar las diferentes actividades catalíticas y conversiones % de moléculas modelos para diferentes tiempos de contactos, en base a eso se calculó la actividad catalítica para una conversión de 30% de molécula modelo, el cual se colocó en las Tablas 20 y 21.

**Tabla 23.,** Actividades catalíticas de HDS de DBT y conversión (%) de DBT para el catalizador CoMo/MgFeAl(0,32),  $m_{cat}=600$  mg,  $T=340$  °C,  $P=40$  Bar,  $H_2$ /alimentación=475, 500 ppm S/DBT, 9500 ppm S/DMDS, solvente: Tolueno

Flujo ( $\pm 0,01$ ml/min)	Tiempo de contacto ( $\pm 1$ min)	Conversión (%) DBT	Actividad Catalítica ( $\pm 0,0002$ mmol/g/h)
0,05	12	99	0,0667
0,20	3	64	0,1710
0,60	1	29	0,2336

**Tabla 24.,** Actividades catalíticas de HID de bifenilo y conversión (%) de bifenilo para el catalizador CoMo/NiFeAl(0,54),  $m_{cat}=1000$  mg,  $T=340$  °C,  $P=40$  Bar,  $H_2$ /alimentación=475, 500 ppm bifenilo, 9500 ppm S/DMDS, solvente: Heptano.

Flujo ( $\pm 0,01$ ml/min)	Tiempo de contacto ( $\pm 1$ min)	Conversión (%) bifenilo	Actividad Catalítica ( $\pm 0,0002$ mmol/g/h)
0,05	30	81	0,0052
0,10	15	59	0,0077
0,3	5	34	0,0132

#### APÉNDICE D: Cálculo para de la determinación de la selectividad de la reacción de HDS de DBT

La selectividad hacia la ruta de DSD y hacia la ruta de HID de las reacciones de HDS de dibenzotiofeno (rutas paralelas que ocurren simultáneamente), para los diferentes catalizadores CoMo soportados sobre hidrotalcitas terciarias calcinadas, se obtuvo en función de sus respectivas actividades catalíticas de las rutas de reacción de DSD e HID. La primera formó el producto bifenilo y la segunda el ciclohexilbenzeno y tetrahidrodibenzotiofeno. Se calculó la actividad para cada tiempo de contacto y luego la actividad para 30% de conversión de DBT y sobre esa data se calculó la selectividad  $S_{HID/DSD}$  que aparece en la Tabla 20. La ecuación utilizada se detalla a continuación:

$$S_{HID/DSD} = A_{CHID} / A_{CDSD} \quad [\text{Ecuación 22}]$$

Donde:

$S_{HID/DSD}$ : Selectividad HID/DSD

$A_{CHID}$ : actividad catalítica hacia la ruta de hidrogenación (HID)

$A_{CDSD}$ : actividad catalítica hacia la ruta de la desulfuración directa (DSD)

#### APÉNDICE E: Cálculo para la determinación de la selectividad de la reacción de HID de bifenilo

La selectividad hacia la ruta de formación del ciclohexilbenzeno (CHB) y hacia la ruta de formación de biciclohexil (BCH) de la reacción de HID de bifenilo, (rutas en serie, primero debe ocurrir la de CHB y después la de BCH) para los diferentes catalizadores CoMo

soportados sobre hidrotalcitas terciarias calcinadas, se obtuvo en función de sus respectivas actividades catalíticas de la reacción de BCH y CHB. Estas son reacciones en serie y no en paralelo como las anteriores de HDS de DBT. Se calculó la actividad para cada tiempo de contacto y luego la actividad para 30 % de conversión de bifenilo y sobre esa data se calculó la selectividad  $S_{BCH/CHB}$  que aparece en la Tabla 21 La ecuación utilizada se detalla a continuación:

$$S_{BCH/CHB} = A_{C_{BCH}} / A_{C_{CHB}} \quad [\text{Ecuación 23}]$$

Donde:

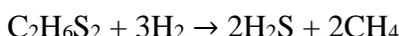
$S_{BCH/CHB}$ : Selectividad BCH/CHB

$A_{C_{BCH}}$ : actividad catalítica hacia la ruta de formación de biciclohexil

$A_{C_{CHB}}$ : actividad catalítica hacia la ruta de formación del ciclohexilbenceno.

#### APÉNDICE F: Cálculo para la determinación de las actividades catalíticas de HDS de DBT y de sus rutas DSD e HID a la misma presión parcial de bifenilo (0,003 Bar) en la reacción de HID de bifenilo.

Primero se calculó la presión parcial del bifenilo en la reacción de HID, para ello se hizo uso de la información estequiométrica de la reacción de HID de bifenilo. Se alimentó  $H_2$ , bifenilo, dimetildisulfuro (DMDS)  $C_2H_6S_2$  y heptano. El DMDS reacciona en su totalidad con el  $H_2$  en exceso, formando  $H_2S$  y  $CH_4$ . De acuerdo a la reacción:



Entonces las especies gaseosas presentes son:  $H_2$  que no reaccionó, bifenilo, heptano,  $H_2S$  y  $CH_4$ . Tomando en cuenta la composición de bifenilo y de heptano en la alimentación y el flujo másico de la fracción de  $H_2$  que no reaccionó con el DMDS. Se calculó sus presiones parciales (Tabla 25), haciendo uso de la siguiente ecuación:

$$P_i = x_i \cdot P_t \quad [\text{Ecuación 24}]$$

Donde:

$P_i$ : presión parcial del compuesto  $i$

$x_i$ : fracción molar del compuesto  $i$

$P_t$ : presión total del sistema (40 Bar)

**Tabla 25.**, Presiones parciales de las especies iniciales presentes en la reacción de HID de bifenilo

Compuestos	$H_2$	Bifenilo	Heptano	$H_2S$ y $CH_4$	Total
<b>Presión Parcial (Bar)</b>	29,077	0,003	10,297	0,623	40

Por otro lado, en la reacción de HDS de DBT, se alimentó  $H_2$ , DBT, DMDS y tolueno. El DMDS reaccionó en su totalidad, formando  $H_2S$  y  $CH_4$ , como se dijo anteriormente.

Entonces las especies gaseosas presentes son: H<sub>2</sub> que no reaccionó, DBT, tolueno, H<sub>2</sub>S y CH<sub>4</sub>. Tomando en cuenta la composición de DBT y tolueno en la alimentación y el flujo másico de la fracción de H<sub>2</sub> que no reaccionó con el DMDS. Se calculó sus presiones parciales (Tabla 26), haciendo uso de la ecuación que se detalló anteriormente.

**Tabla 26.,** Presiones parciales de las especies iniciales presentes en la reacción de HDS de DBT

Compuestos	H <sub>2</sub>	DBT	Tolueno	H <sub>2</sub> S y CH <sub>4</sub>	Total
<b>Presión Parcial (Bar)</b>	26,364	0,019	12,901	0,716	40

Con esta información se calculó  $P_{DBT}/P_{bifenilo}=0,019/0,003=6,333$ . Y luego se procedió a tomar cada valor de la actividad catalítica (mmol/g/h) que aparece en la Tabla 20 y dividirlo por el valor 6,333 y es lo que está en la 1<sup>ra</sup>, 3<sup>ra</sup>, y 4<sup>ta</sup> columna de la Tabla 22, como lo indica la ecuación 25. La 2<sup>da</sup> columna de la Tabla 22, es la misma 2<sup>da</sup> columna de la Tabla 21.

$$A_{C_{P_{bifenilo}}} = A_{C_{P_{DBT}}} \cdot (P_{bifenilo}/P_{DBT}) \quad [\text{Ecuación 25}]$$

Donde:

$A_{C_{P_{bifenilo}}}$ : Actividad catalítica de DBT (o de sus rutas DSD y HID) a la presión parcial de bifenilo en la reacción de HID de bifenilo

$A_{C_{P_{DBT}}}$ : Actividad catalítica de DBT (o de sus rutas DSD y HID) a la presión parcial de DBT en la reacción de HDS de DBT

$P_{bifenilo}$ : presión parcial de bifenilo en la reacción de HID de bifenilo.

$P_{DBT}$ : presión parcial de DBT en la reacción de HDS de DBT.

### APÉNDICE G: Cálculo para la determinación del grado de sulfuración de los catalizadores sulfurados.

Para los catalizadores sulfurados: CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/CoFeAl(0,42), CoMo/NiFeAl(0,54), CoMo/ZnFeAl(0,48), CoMo/MgFeAl(0,16) y CoMo/MgFeAl(0,32), previo a la reacción de HDS de DBT o HID de bifenilo. Se calculó su grado de sulfuración, tomando en cuenta, el porcentaje % de S del catalizador sulfurado determinado por el análisis elemental y el porcentaje % de Co, Mo, Fe, Zn y Ni del precursor catalítico determinado por el análisis químico de fluorescencia de rayos X. Para ello se consideró las siguientes especies como especies sulfuradas más probables: Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, MoS<sub>2</sub>, FeS<sub>2</sub> (pirita), ZnS y NiS. Y haciendo uso de las siguientes ecuaciones descritas abajo:

$$\%S_{teoCo} = \frac{(\%Co) \cdot 8 \cdot (p.a.S)}{9 \cdot (p.a.Co)} \quad [\text{Ecuación 26}]$$

Donde:

$\%S_{teoCo}$ : porcentaje de sulfuración teórico del Co presente en el catalizador

$\%Co$ : porcentaje en peso del Co presente en el precursor catalítico

$p.a.Co$ : peso atómico del Co (59 g/mol)

$p.a.S$ : peso atómico del S (32 g/mol)

$$\%S_{teo}Mo = \frac{(\%Mo).2.(p.a.S)}{(p.a.Mo)} \quad \text{[Ecuación 27]}$$

Donde:

$\%S_{teo}Mo$ : porcentaje de sulfuración teórico del Mo presente en el catalizador

$\%Mo$ : porcentaje en peso de Mo presente en el precursor catalítico

$p.a.Mo$ : peso atómico del Mo (95,94g/mol)

$$\%S_{teo}Fe = \frac{(\%Fe).2.(p.a.S)}{(p.a.Fe)} \quad \text{[Ecuación 28]}$$

Donde:

$\%S_{teo}Fe$ : porcentaje de sulfuración teórico del Fe presente en el catalizador

$\%Fe$ : porcentaje en peso de Fe presente en el precursor catalítico

$p.a.Fe$ : peso atómico del Fe (55,85 g/mol)

$$\%S_{teo}Zn = \frac{(\%Zn).(p.a.S)}{(p.a.Zn)} \quad \text{[Ecuación 29]}$$

Donde:

$\%S_{teo}Zn$ : porcentaje de sulfuración teórico del Zn presente en el catalizador

$\%Zn$ : porcentaje en peso de Zn presente en el precursor catalítico

$p.a.Zn$ : peso atómico del Zn (65,38 g/mol)

$$\%S_{teo}Ni = \frac{(\%Ni).(p.a.S)}{(p.a.Ni)} \quad \text{[Ecuación 30]}$$

Donde:

$\%S_{teo}Ni$ : porcentaje de sulfuración teórico del Ni presente en el catalizador

$\%Ni$ : porcentaje en peso de Ni presente en el precursor catalítico

$p.a.Ni$ : peso atómico del Ni (58,69 g/mol)

$$\%S_{teo}(Co, Mo, Fe, Zn, Ni) = \%S_{teo}Co + \%S_{teo}Mo + \%S_{teo}Fe + \%S_{teo}Zn + \%S_{teo}Ni \quad \text{[Ecuación 31]}$$

Donde:

$\%S_{teo}(Co, Mo, Fe, Zn, Ni)$ : porcentaje % de sulfuración conjunta de Co, Mo, Fe, Zn y Ni

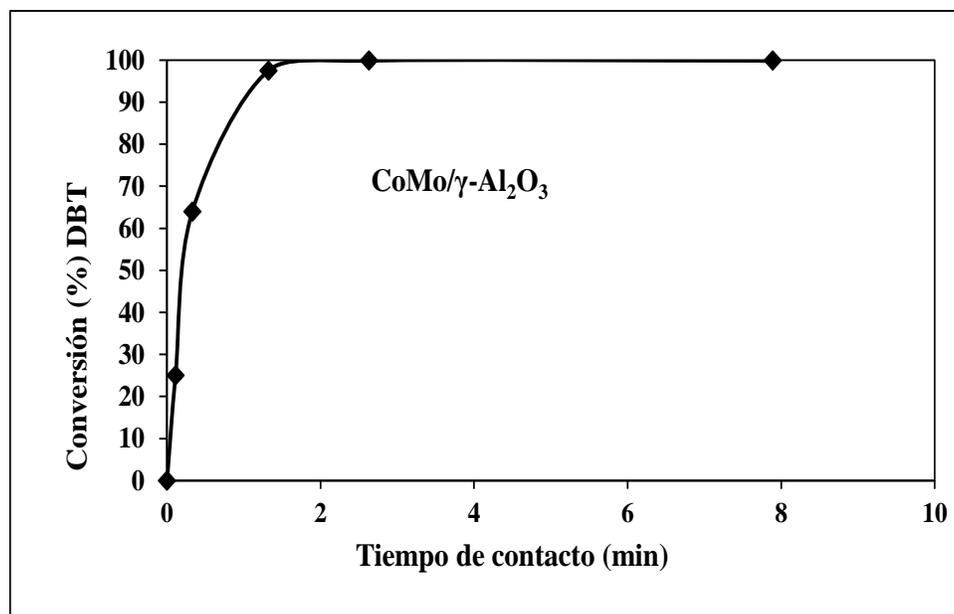
$$D_s = \frac{100.\%S_{exp}}{\%S_{teo}(Co, Mo, Fe, Zn, Ni)} \quad \text{[Ecuación 32]}$$

Donde:

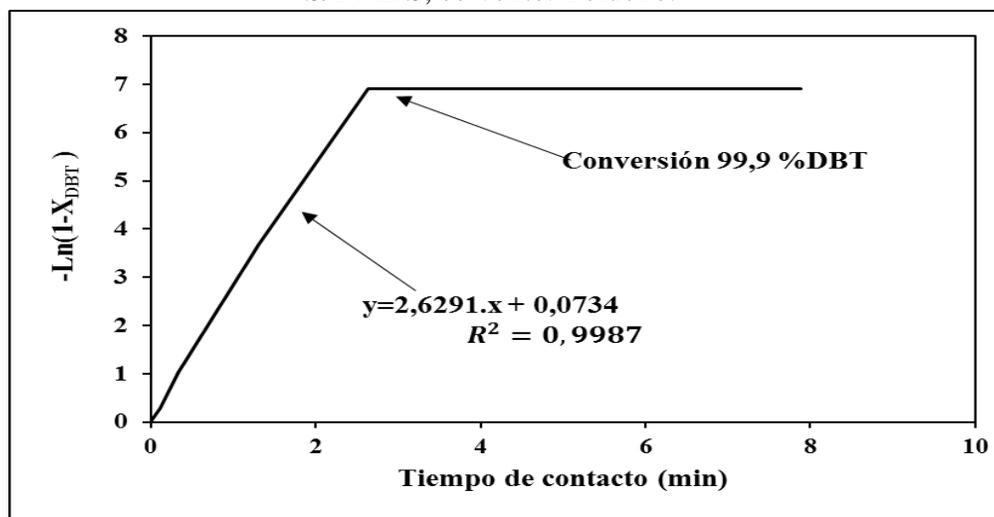
$D_s$ : grado de sulfuración (%) de las especies de Co, Mo, Fe, Zn y Ni para el catalizador CoMo/MFeAl, donde M=Co, Zn, Ni o Mg

$\%S_{exp}$ : porcentaje % de S del catalizador, determinado por el análisis elemental, previo a la reacción de HDS de DBT o HID de bifenilo

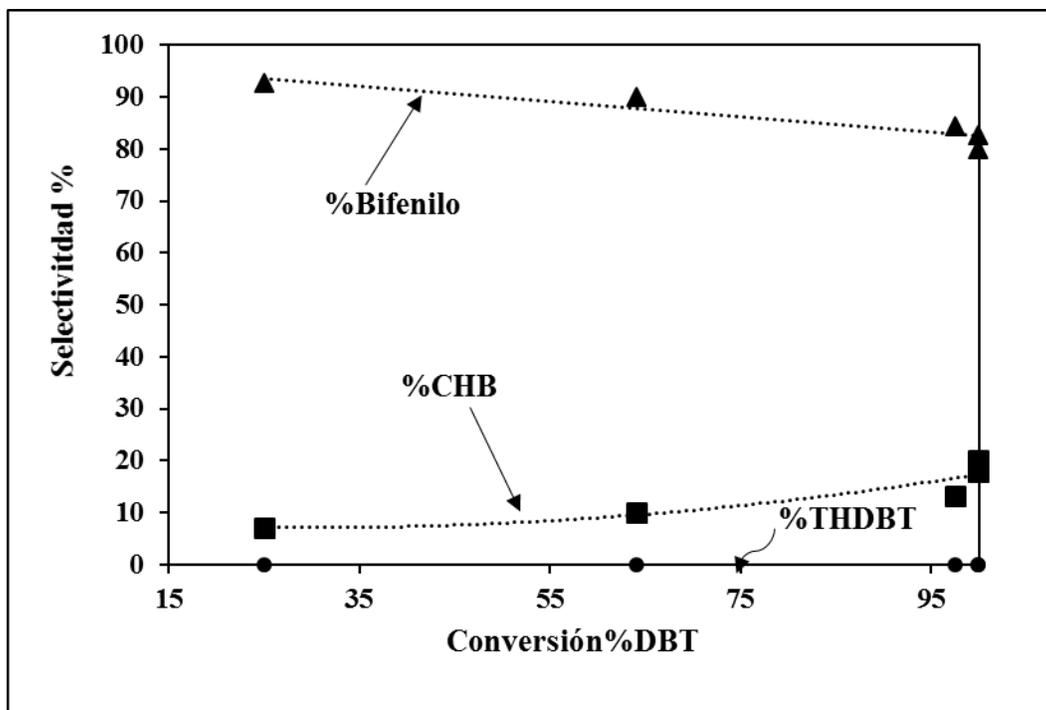
### APÉNDICE H: Gráficos anexos Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno



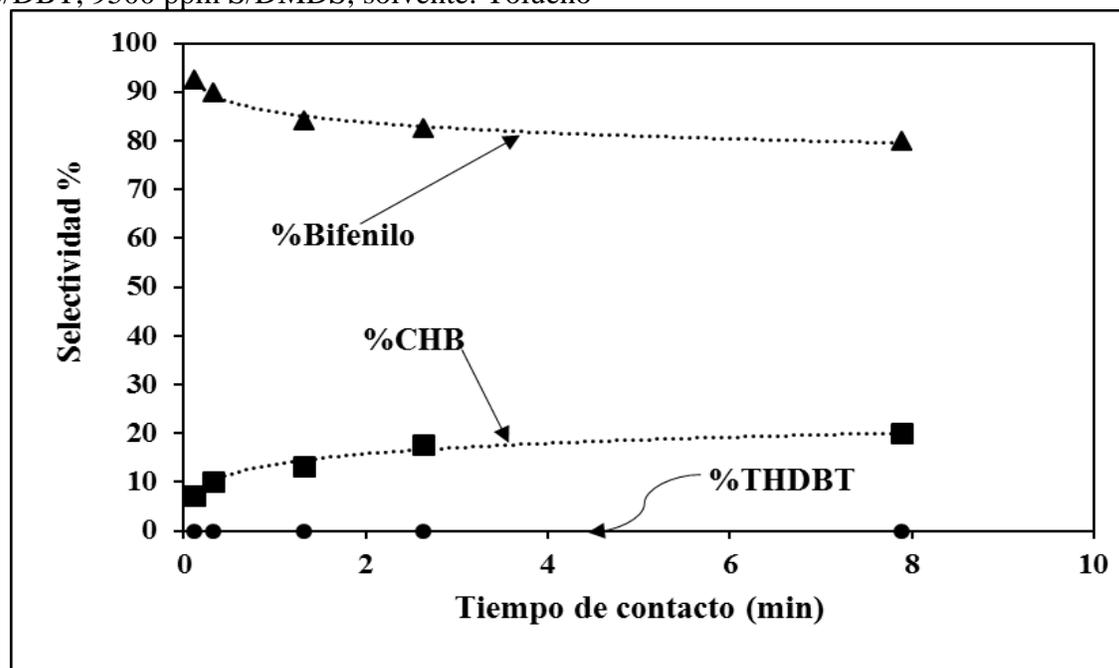
**Figura 67.**, Conversión (%) de DBT versus tiempo de contacto usando el catalizador CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, T=340 °C, P=40 Bar, H<sub>2</sub>/alimentación=475, 500 ppm S/DBT, 9500 ppm S/DMDS, solvente: Tolueno.



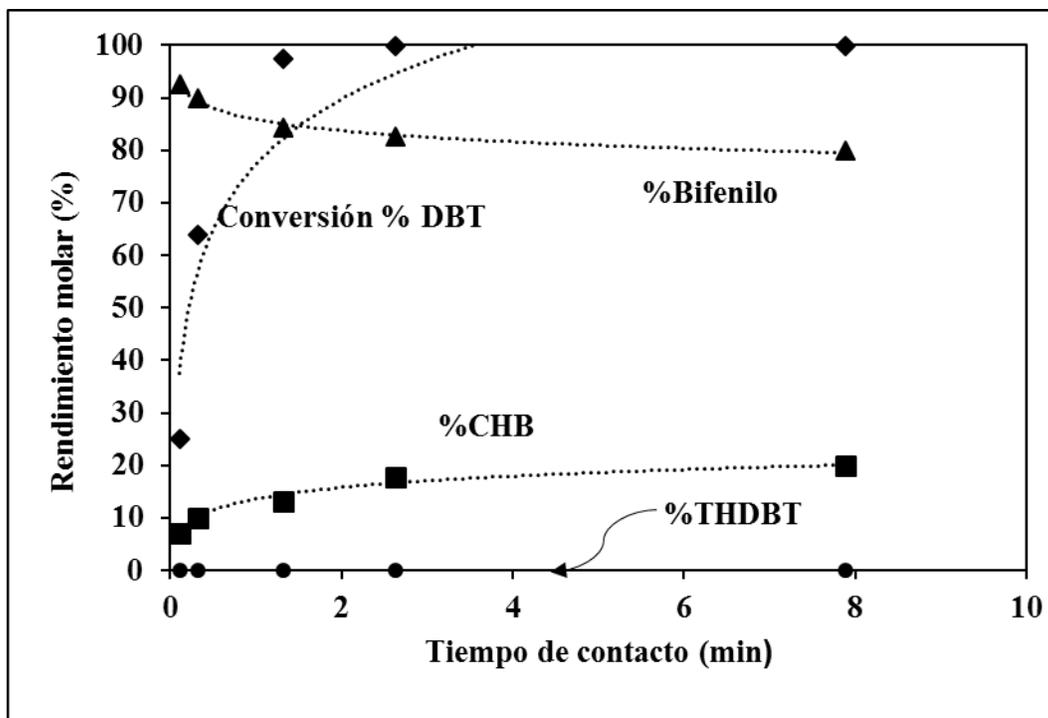
**Figura 68.**,  $-\ln(1-X_{DBT})$  versus tiempo de contacto usando el catalizador CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, T=340 °C, P=40 Bar, H<sub>2</sub>/alimentación=475, 500 ppm S/DBT, 9500 ppm S/DMDS, solvente: Tolueno



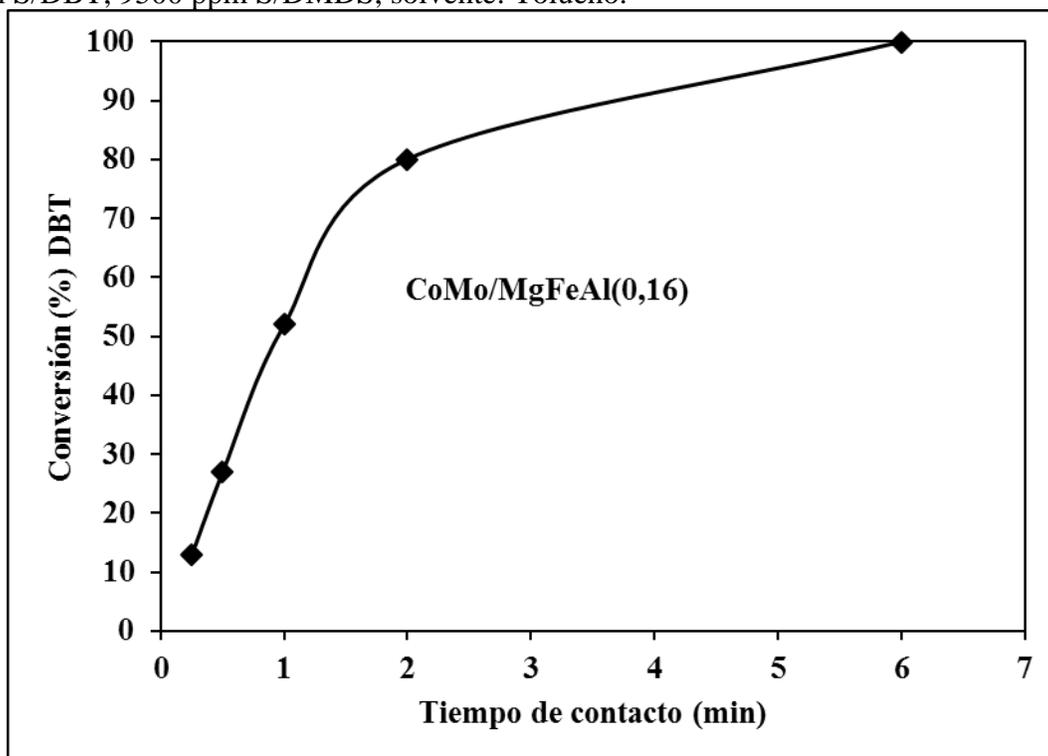
**Figura 69.-** Selectividad versus conversión (%) DBT para la reacción de HDS de DBT usando el catalizador  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $T=340\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P=40\text{ Bar}$ ,  $\text{H}_2/\text{alimentación}=475$ , 500 ppm S/DBT, 9500 ppm S/DMDS, solvente: Tolueno



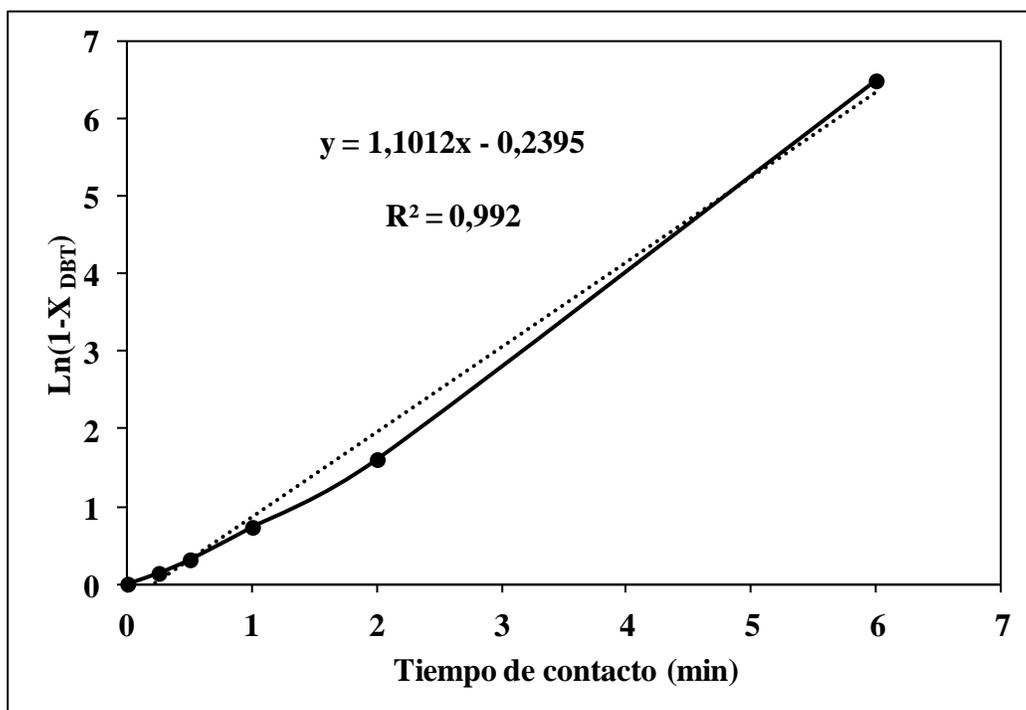
**Figura 70.,** Selectividad (%) versus tiempo de contacto para la reacción de HDS de DBT usando el catalizador  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $T=340\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P=40\text{ Bar}$ ,  $\text{H}_2/\text{alimentación}=475$ , 500 ppm S/DBT, 9500 ppm S/DMDS, solvente: Tolueno.



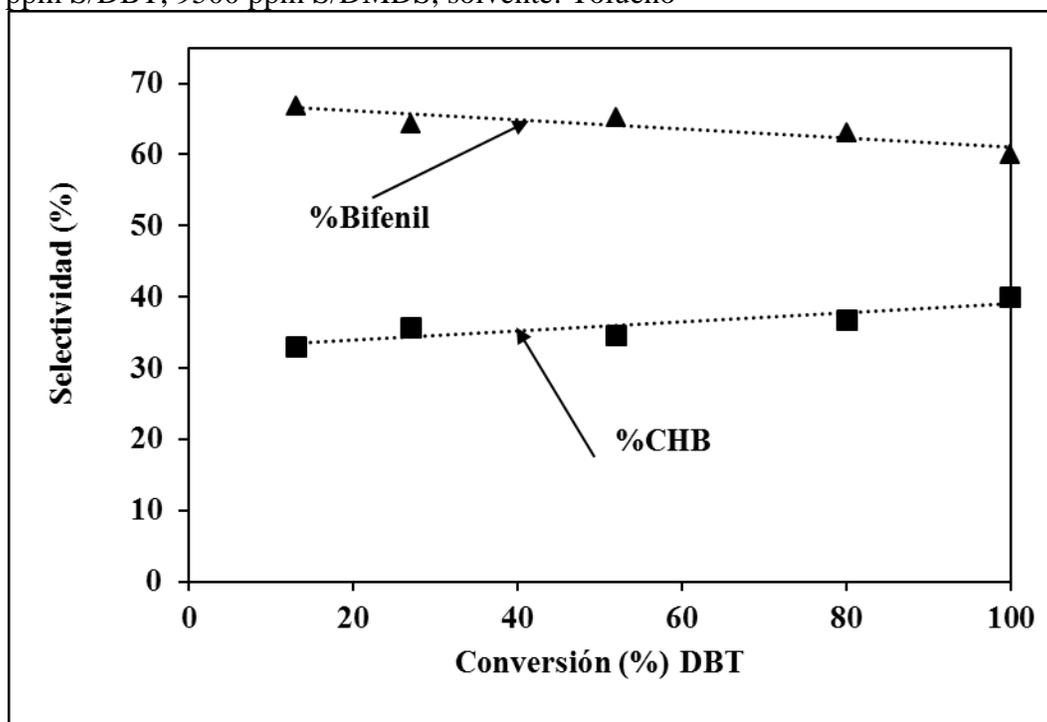
**Figura 71.** Rendimiento molar (%) versus tiempo de contacto para la reacción de HDS de DBT usando el catalizador  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $T=340\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P=40\text{ Bar}$ ,  $\text{H}_2/\text{alimentación}=475$ , 500 ppm S/DBT, 9500 ppm S/DMDS, solvente: Tolueno.



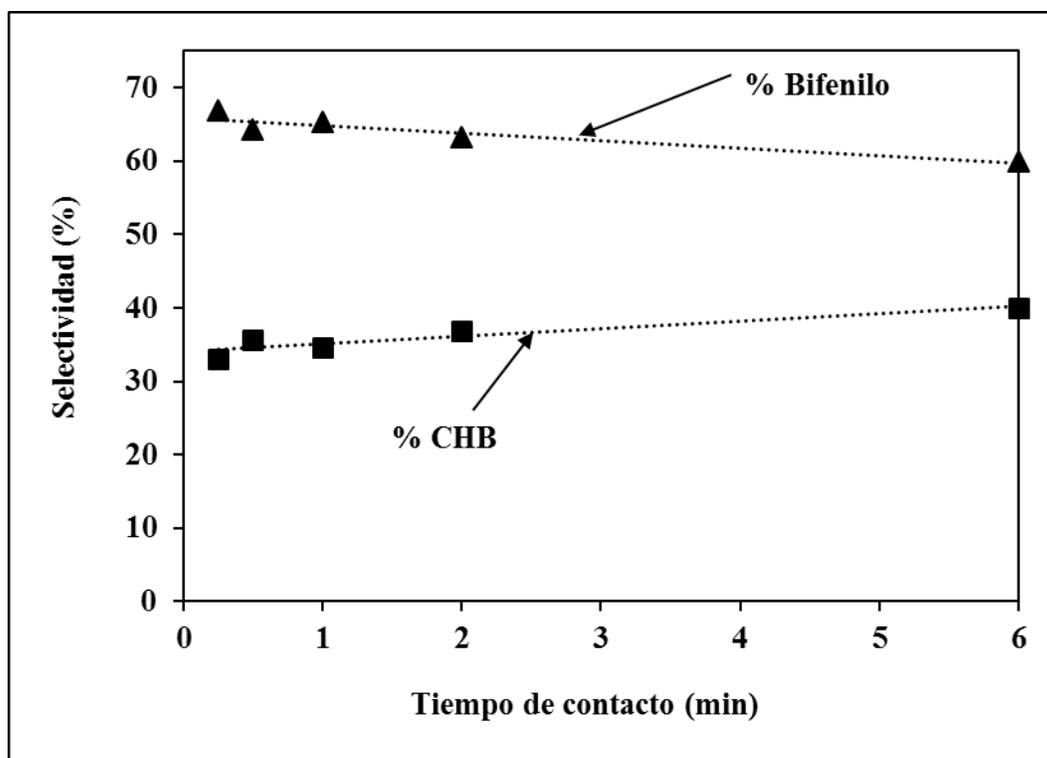
**Figura 72.** Conversión (%) de DBT versus tiempo de contacto para la reacción HDS de DBT usando el catalizador  $\text{CoMo}/\text{MgFeAl}(0,16)$ ,  $T=340\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P=40\text{ Bar}$ ,  $\text{H}_2/\text{alimentación}=475$ , 500 ppm S/DBT, 9500 ppm S/DMDS, solvente: Tolueno



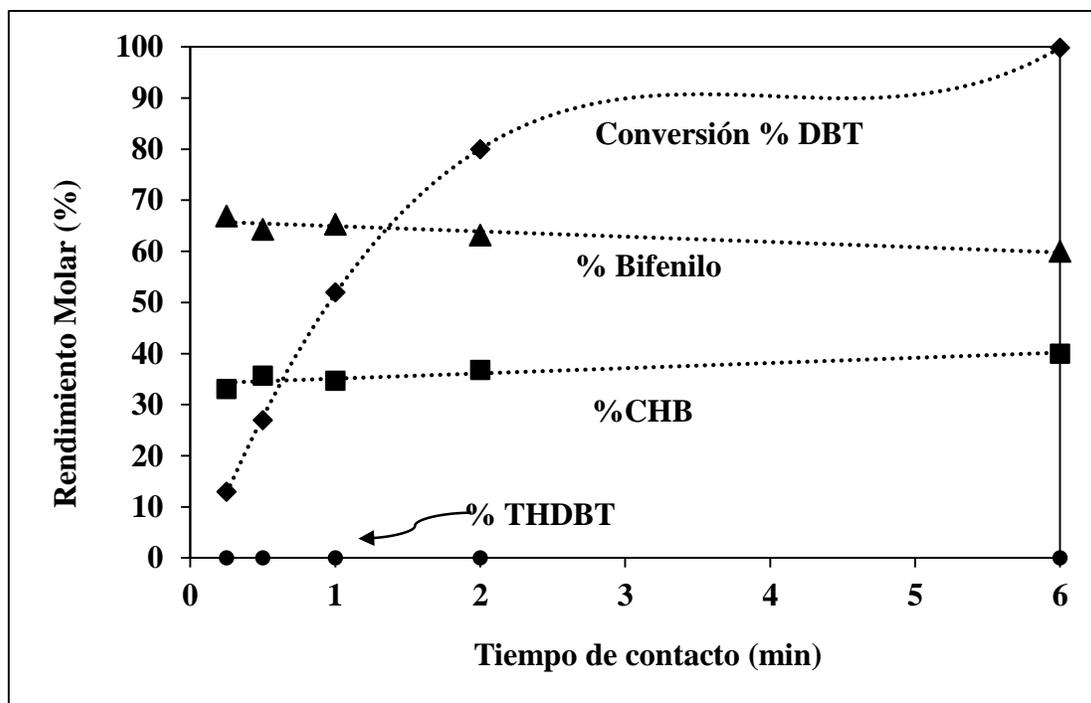
**Figura 73.**,  $-\ln(1-X_{DBT})$  versus tiempo de contacto para la reacción de HDS de DBT usando el catalizador CoMo/MgFeAl(0,16),  $T=340\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P=40\text{ Bar}$ ,  $H_2/\text{alimentación}=475$ , 500 ppm S/DBT, 9500 ppm S/DMDS, solvente: Tolueno



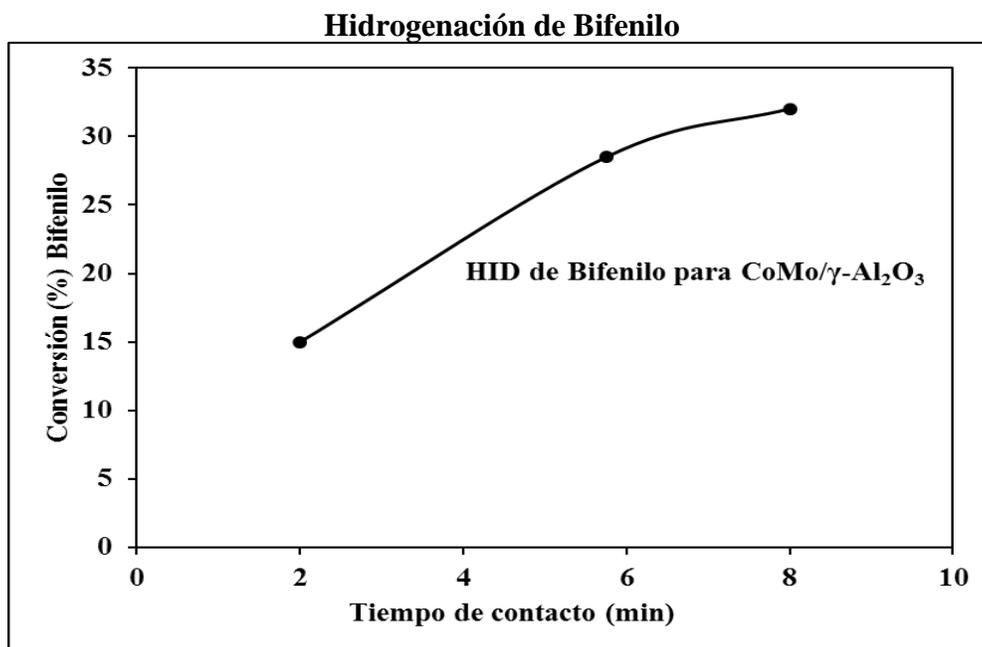
**Figura 74.**, Selectividad (%) versus conversión (%) DBT para la reacción de HDS de DBT usando el catalizador CoMo/MgFeAl(0,16),  $T=340\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P=40\text{ Bar}$ ,  $H_2/\text{alimentación}=475$ , 500 ppm S/DBT, 9500 ppm S/DMDS, solvente: Tolueno



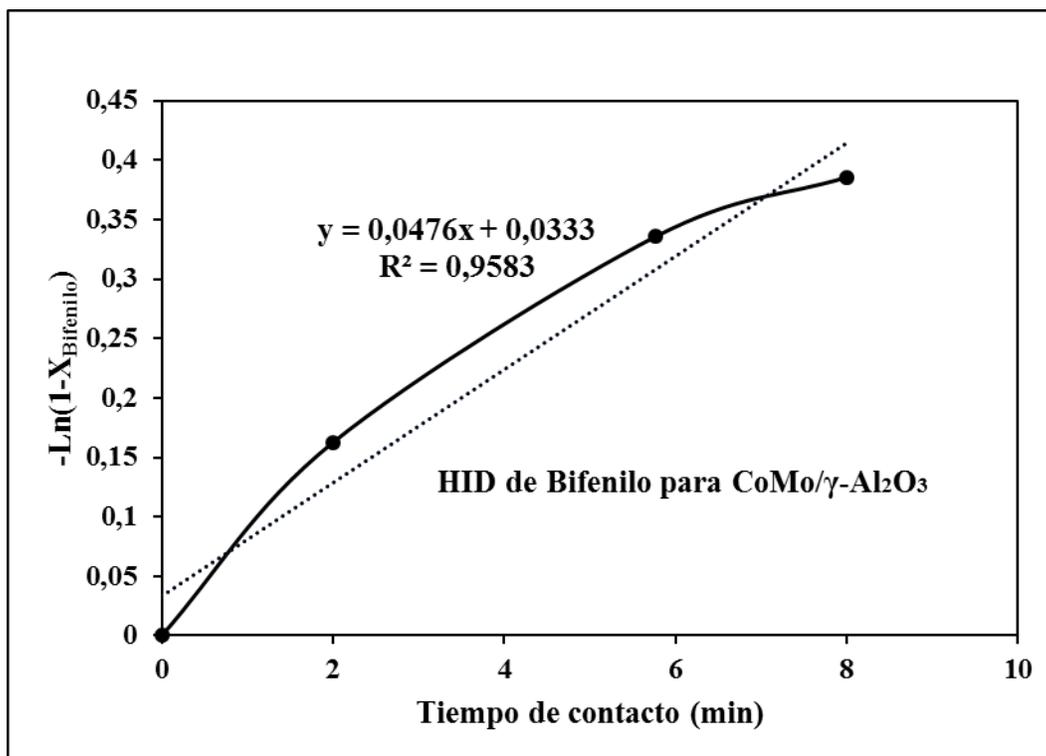
**Figura 75.** Selectividad (%) versus tiempo de contacto para la reacción de HDS de DBT usando el catalizador CoMo/MgFeAl(0,16), T=340 °C, P=40 Bar, H<sub>2</sub>/alimentación=475, 500 ppm S/DBT, 9500 ppm S/DMDS, solvente: Tolueno



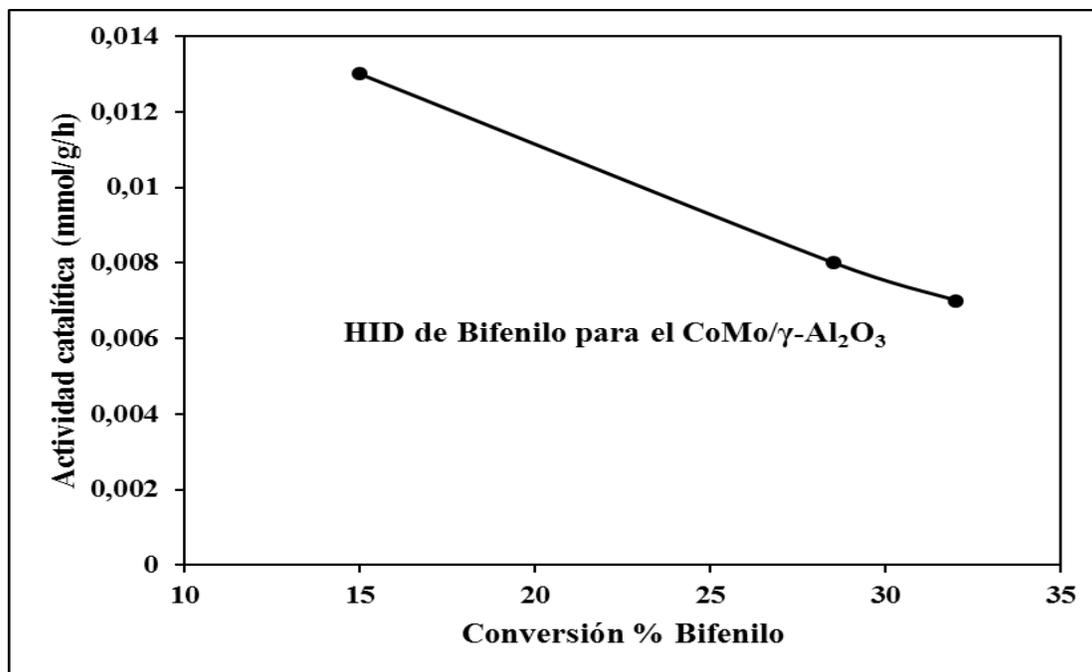
**Figura 76.** Rendimiento Molar (%) versus tiempo de contacto para la reacción HDS de DBT usando el catalizador CoMo/MgFeAl(0,16), T=340 °C, P=40 Bar, H<sub>2</sub>/alimentación=475, 500 ppm S/DBT, 9500 ppm S/DMDS, solvente: Tolueno



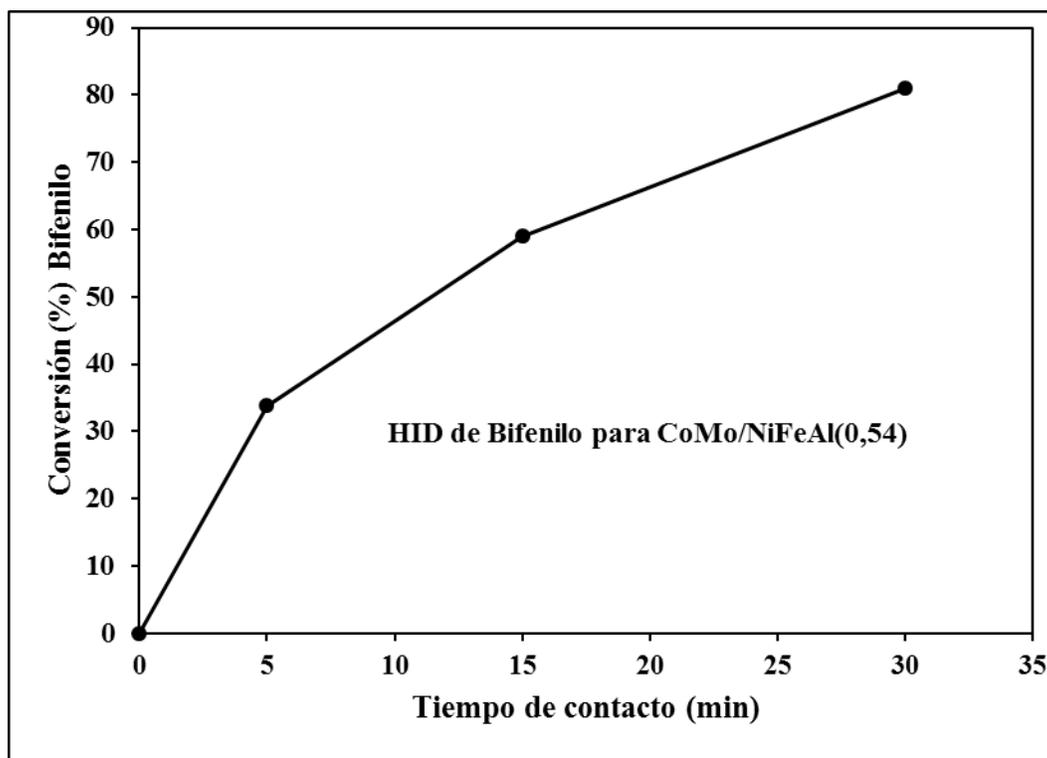
**Figura 77.** Conversión (%) de bifenilo versus tiempo de contacto para la reacción de HID de bifenilo, usando el catalizador  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $m_{\text{cat}}=300$  mg,  $\text{H}_2/\text{alimentación} = 475$ ,  $T=340$  °C,  $P=40$  Bar, 500 ppm bifenilo, 9500 ppm S/DMDS, solvente: n-heptano



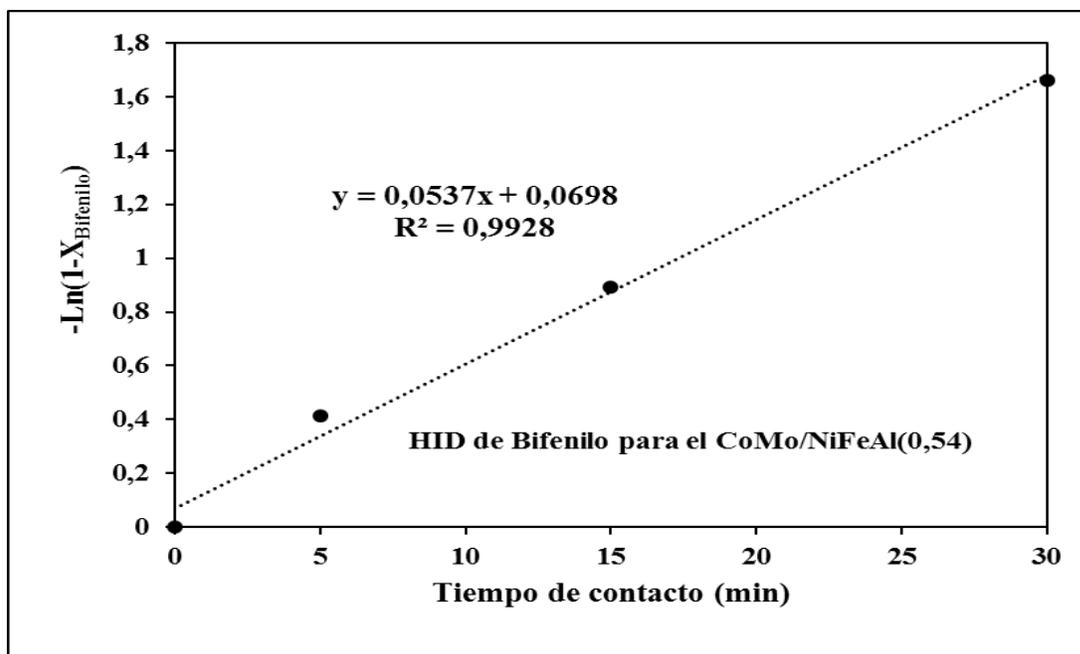
**Figura 78.**  $-\text{Ln}(1-X_{\text{Bifenilo}})$  versus tiempo de contacto para la reacción de HID de bifenilo, usando el catalizador  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $m_{\text{cat}}=300$  mg,  $\text{H}_2/\text{alimentación} = 475$ ,  $T=340$  °C,  $P=40$  Bar, 500 ppm bifenilo, 9500 ppm S/DMDS, solvente: n-heptano



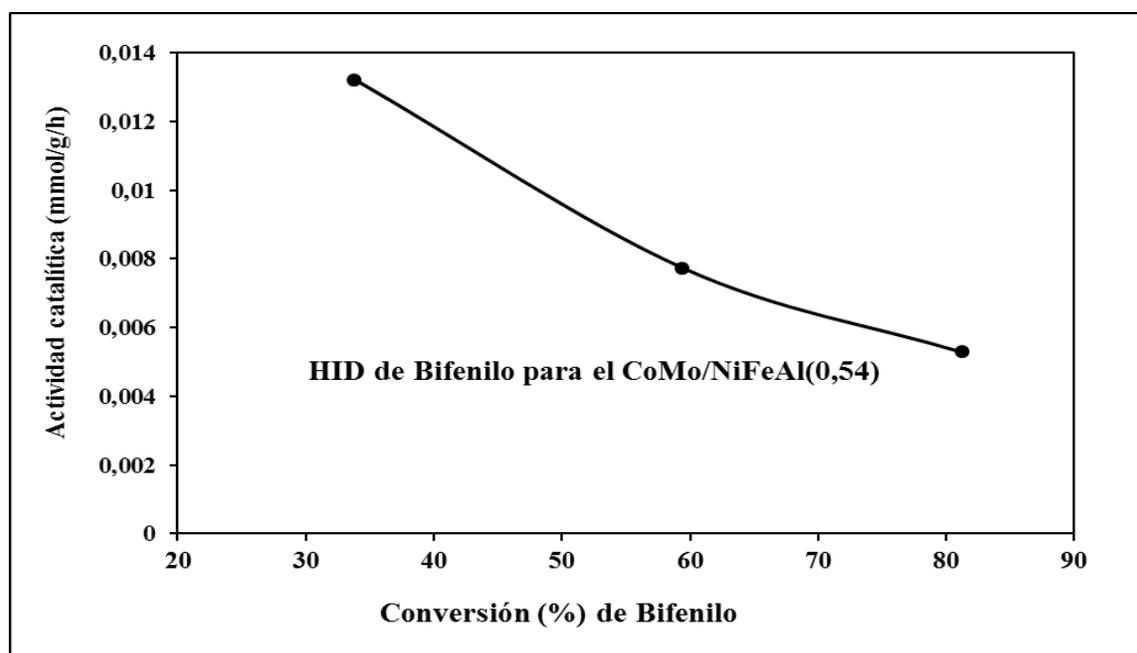
**Figura 79.** Actividad catalítica versus conversión (%) de bifenilo para la reacción HID de bifenilo usando el catalizador CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $m_{\text{cat}}=300$  mg,  $H_2/\text{alimentación}=475$ ,  $T=340$  °C,  $P=40$  Bar, 500 ppm bifenilo, 9500 ppm S/DMDS, solvente: n-heptano



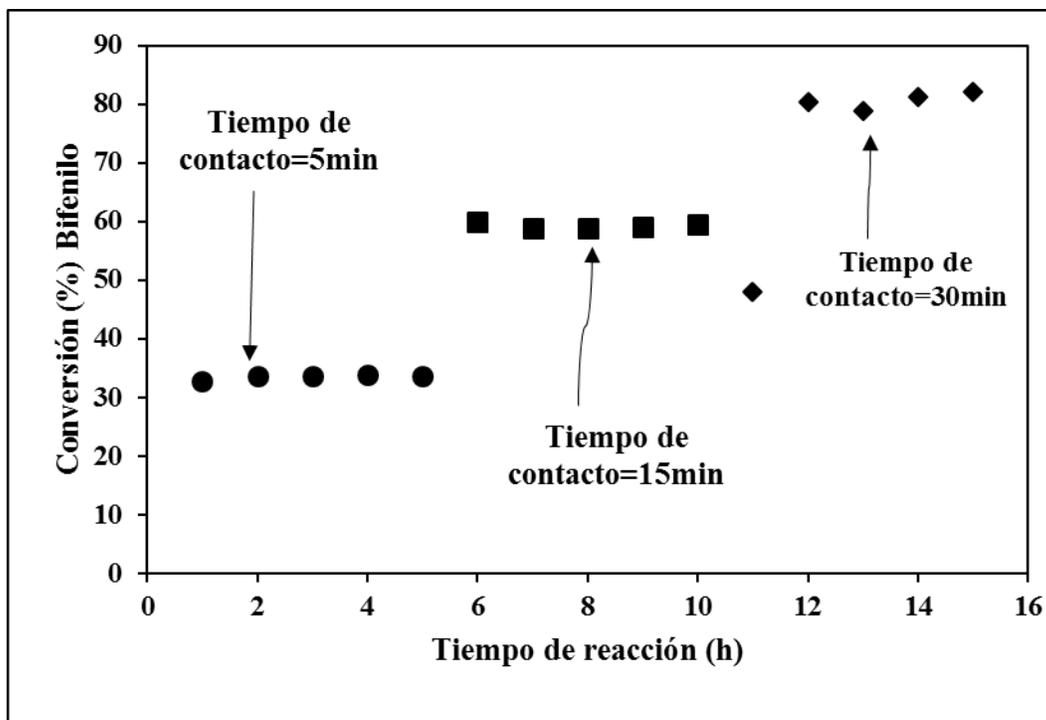
**Figura 80.** Conversión (%) bifenilo versus tiempo de contacto para la reacción de HID de bifenilo, usando el catalizador CoMo/NiFeAl(0,54),  $m_{\text{cat}}=1000$  mg,  $H_2/\text{alimentación}=475$ ,  $T=340$  °C,  $P=40$  Bar, 500 ppm bifenilo, 9500 ppm S/DMDS, solvente: n-heptano



**Figura 81.**,  $-\ln(1-X_{\text{Bifenilo}})$  versus tiempo de contacto para la reacción HID de bifenilo usando el catalizador CoMo/NiFeAl(0,54),  $m_{\text{cat}}= 1000$  mg,  $H_2/\text{alimentación}=475$ ,  $T=340$  °C,  $P=40$  Bar, 500 ppm bifenilo, 9500 ppm S/DMDS, solvente : n-heptano



**Figura 82.**, Actividad catalítica versus conversión (%) de bifenilo para la HID de bifenilo usando el catalizador CoMo/NiFeAl(0,54),  $m_{\text{cat}}=1000$  mg,  $H_2/\text{alimentación} =475$ ,  $T=340$  °C,  $P=40$  Bar, 500 ppm bifenilo, 9500 ppm S/DMDS, solvente: n-heptano



**Figura 83.** Conversión (%) bifenilo versus tiempo de reacción para la reacción de HID de bifenilo usando el CoMo/NiFeAl(0,54),  $m_{\text{cat}} = 1000$  mg,  $H_2/\text{alimentación} = 475$ ,  $T = 340$  °C,  $P = 40$  Bar, 500 ppm bifenilo, 9500 ppm S/DMDS, solvente : n-heptano