

Óxidos mixtos provenientes de HDLs Co-Al sintetizados por co-precipitación y radiación de microondas, como precursores catalíticos en reacciones de hidrotreatmento

Mixed oxides from Co-Al HDLs synthesized by co-precipitation and microwave irradiation, as catalytic precursors in hydrotreatment reactions

VICKY C. MUJICA F.^{1,*}, CARLOS F. LINARES²

¹ Departamento de Ingeniería Química. Laboratorio de Catálisis y Metales de Transición Universidad de Carabobo, Facultad de Ingeniería, Valencia, Venezuela.

² Departamento de Química. Laboratorio de Catálisis y Metales de Transición. Universidad de Carabobo, Facultad de Ciencia y Tecnología (FACyT). Valencia, Venezuela

* vcujica@gmail.com

RESUMEN

Se sintetizaron hidrotalcitas (HDLs) de Co-Al utilizando dos métodos de síntesis: co-precipitación y radiación de microondas. Los compuestos obtenidos fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX). Fueron estimados los parámetros de red a , c y tamaño del cristal aplicando de la ecuación de Scherrer corregida por Warren, obteniéndose valores que corresponden a compuestos tipo hidrotalcitas con el anión carbonato situado paralelo a las láminas de brucita. La radiación microondas conduce a la formación de sólidos de satisfactoria cristalinidad aunque con menor tamaño de cristal cuando se comparan con los obtenidos por co-precipitación. Las fases presentes en los precursores catalíticos son: Al_2CoO_4 , Co_3O_4 , CoMoO_4 , MoO_3 y $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$. Los catalizadores evaluados son más activos a la hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno y ligeramente activos a la hidrogenación (HYD) de ciclohexeno, siendo sus resultados cercanos a los obtenidos con el catalizador de referencia. Con los métodos de síntesis para los soportes, se obtuvieron resultados similares a los obtenidos con el catalizador de referencia.

Palabras Claves: Hidrodesulfuración, hidrogenación, hidrotalcitas.

ABSTRACT

Hydrotalcites (HDLs) Co-Al were synthesized using two synthesis methods: co-precipitation and microwave radiation. The obtained compounds were characterized by X-ray diffraction (XRD). Were estimated network parameters a , c and crystal size using Scherrer's equation corrected by Warren, obtaining values corresponding to hydrotalcite like compounds with carbonate anion blades positioned parallel to brucite. The microwave radiation leads to the formation of solids though less satisfactory crystallinity crystal size when compared with those obtained by coprecipitation. The phases present in the catalyst precursors are Al_2CoO_4 , Co_3O_4 , $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$, MoO_3 and CoMoO_4 . Catalysts are evaluated more active hydrodesulfurization (HDS) of thiophene and slightly active hydrogenation (HYD) of cyclohexene, and its close to those obtained with the reference catalyst results. With methods of synthesis for the media, similar results to those obtained with the reference catalyst was obtained.

Keywords: Hydrodesulfurization, hydrogenation, hydrotalcites.

INTRODUCCIÓN

La hidrotalcitas son hidróxidos dobles laminares (HDLs) que pertenecen al grupo de las arcillas aniónicas tipo brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$, con sustitución parcial de algunos cationes con carga M^{+3} . Este hecho genera exceso de carga positiva que es balanceada por la presencia de aniones, situados junto con moléculas de agua en el espacio interlaminares, de acuerdo con la

fórmula: $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x(OH)_2]^{x+} [A^{m-}]_{x/m} \cdot nH_2O$ [1]. Donde A es un anión de carga negativa m-, M^{2+} es el metal de carga bivalente; M^{3+} es el metal trivalente, x es la relación $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$ y m representa la máxima cantidad de agua [2, 3, 4].

El método sal-base es el más utilizado para la preparación de HDLs, es llamado síntesis de co-precipitación (CP). En la actualidad existen métodos no convencionales que utilizan el calor controlado por radiación microondas (M), a fin de acelerar y promover el curso de las reacciones para este tipo de síntesis.

Las reacciones de hidrotratamiento son muy importantes en la industria del petróleo, se emplean para preparar las alimentaciones que van a las unidades de conversión para mejorar la calidad de los productos finales. Actualmente, los trabajos en hidrotratamiento están orientados a modificar el soporte de $\gamma-Al_2O_3$ utilizado en los catalizadores CoMo y NiMo, con la finalidad de mejorar su desempeño [5]. Entre los soportes atractivos para tal fin se tienen los óxidos mixtos provenientes de HDLs, por sus excelentes propiedades físicas y químicas los cuales tienen potenciales aplicaciones en la catálisis heterogénea [6]. Las reacciones catalizadas por hidrotalcitas y sus óxidos han atraído especial atención porque se puede modificar su estructura porosa y superficial [7].

En esta investigación se presenta la síntesis de HDLs Co-Al utilizando dos métodos de síntesis: co-precipitación y radiación en horno microondas. Luego se prepararon los precursores catalíticos CoMo, después de la calcinación y caracterización de los HDLs obtenidos. Finalmente, se realizaron reacciones de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno e hidrogenación de ciclohexeno (HYD) determinando el desempeño de los catalizadores diseñados.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis de HDLs. Durante la síntesis se emplearon las metodologías descritas para este tipo de síntesis [8-16]. En general los compuestos se prepararon a partir de soluciones de 50 mL con los nitratos de las sales metálicas $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ y $Co(Cl)_2$ y 50 mL de una disolución básica de Na_2CO_3 y NaOH manteniendo una relación $[CO_3^{2-}]/[M^{3+}]=0,5$. Durante las síntesis en microondas la mezcla de reacción preparada bajo las mismas condiciones utilizadas por el método de co-precipitación, se adicionó en envases plásticos de 25 mL de capacidad y sellados con teflón, para luego ser expuestos a la radiación de microondas a un nivel potencia nominal de 1.

El horno microondas utilizado es de tipo doméstico modelo The Genius Sensor 1250 W de potencia de cocción nominal marca Panasonic. La determinación de la potencia real de microondas se llevó a cabo como una medida indirecta de elevación en la temperatura del agua por calentamiento durante un tiempo fijo [17]. En un vaso de precipitados de 1 L se colocó 500 g de agua, el calentamiento se realizó durante 60 s para cada uno de los niveles de potencia que van desde 1 al 10. La potencia se estimó según la siguiente ecuación:

$$P = \frac{Cp \times m \times \Delta T}{t},$$

donde P es la potencia en W, Cp es la capacidad calorífica del agua en kJ/kg°C, m es la masa de agua en Kg, ΔT representa la variación de temperatura en °C y t en s es el tiempo de exposición a la radiación microondas.

Para ambos métodos la mezcla de reacción se filtró, se lavó con agua destilada hasta pH = 7 y finalmente se secó a 60 °C por 24 horas. En la Tabla 1 se presentan los intervalos de las variables consideradas.

Tabla 1. Variables durante la síntesis de los HDLs Co-Al.

Co-precipitación, (CP)		Radiación en horno microondas, (M)		
Variables	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
Relación metálica, x	0,25	0,33	0,25	0,25
pH	9	9	9	11
Tiempo de cristalización, h	18	18	2,5	2,5
Temperatura de precipitación, °C	27	60	27	60

Óxidos mixtos y precursores catalíticos. La calcinación a alta temperatura de los HDLs se llevó a cabo en una mufla con atmosfera de aire, siguiendo la rampa de calentamiento que se especifica a continuación: 200 °C por 30 min, 400 °C por 30 min y 500 °C por 300 min con un ΔT=5 °C/min. Todas las porciones calcinadas fueron impregnadas por el método de humedad incipiente, el Mo fue impregnado como MoO₃ al 15% p/p usando una sal de heptamolidato de amonio como fase activa. El Co fue co-impregnado en una relación atómica Co:Mo de 1:3 usando una sal de nitrato de Co⁺² como promotor. Los sólidos fueron secados a temperatura ambiente, posteriormente se calcinan en una mufla con atmosfera de aire a 450 °C por 5 h.

Caracterización de los sólidos. Los HDLs sintetizadas se caracterizaron mediante la técnica de difracción en polvo de rayos X (DRX). Los estudios de DRX se realizaron en un difractómetro Siemens (D500S) operando con tubo de descarga con ánodo de cobre con radiación CuKα (1,54060 Å) a 40 kV y 40 mA, con un intervalo de barrido del ángulo de difracción para la detección de la fase cristalina (2θ) comprendido entre 5° y 90°, y un tiempo de conteo de 0,4 segundos por paso. Las fases cristalinas presentes fueron identificadas por comparación con las fichas PDF. Los parámetros de celda a y c fueron estimados a partir de los datos de DRX considerando un polimorfismo 3R [18]. El parámetro a representa la distancia promedio entre los cationes en las capas de brucita éste se calculó utilizando la siguiente ecuación $a = 2 \times d(110)$ donde d(110) es la distancia inter-planar para el plano 110 en Å [19].

El valor del parámetro c, que representa la distancia entre las láminas de brucita, fue calculado utilizando la ecuación $c = 3 \times d(003)$ donde d(003) representa la distancia inter-planar para el plano 003 en Å [18]. El valor de c es una consecuencia del contenido de agua, del tamaño, orientación y carga del anión utilizado.

El tamaño del cristal fue calculado con la ecuación de Scherrer:

$$\varepsilon = \frac{\kappa \times \lambda}{FWHM \times \cos \theta}$$

a partir de los datos del ancho máximo a la altura media del pico de interés (Full Width at Half Maximum, FWHM) para el plano (003) utilizando la corrección de Warren y como

patrón de difracción el cuarzo. En la ecuación antes citada ϵ es el tamaño promedio del cristal en nm, λ es la longitud de onda de la radiación, κ es una función de forma la cual tiene un valor de (0,9), FWHM determinado por el del ancho medio del pico experimental en radianes y θ es el ángulo de incidencia en radianes (Benito et al., 2008).

Finalmente, los óxidos mixtos y los catalizadores diseñados fueron caracterizados por aplicación la técnica de rayos X, identificándose las fases presentes y tamaño del cristal para los óxidos mixtos.

Test catalítico. Las reacciones de hidrotratamiento se llevaron a cabo en dos etapas, una reacción de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno en un reactor de flujo en continuo a presión atmosférica. Se cargó al reactor 200 mg de catalizador que fue previamente sulfurado a 400 °C por 2 h con una solución de disulfuro de carbono (CS₂) al 10 v/v % en heptano, ajustando el flujo a 10 mL/h de la corriente de hidrogeno (H₂) a 100 mL/min. La reacción de HDS de tiofeno se realizó a 350 °C por 3 h, usando una alimentación líquida tiofeno en heptano al 6 p/p %, en una corriente de H₂ a 0,25 mL/s. Al finalizar esta reacción se sulfuró nuevamente el catalizador por 1 h con la solución de disulfuro de carbono especificada anteriormente. Seguidamente se realizó la reacción de hidrogenación (HYD) de ciclohexeno a 350 °C por 3 h, utilizando una alimentación líquida en heptano al 6 p/p %.

Los productos de reacción se inyectaron en forma gaseosa en un cromatógrafo de gases Clarus 580 GC Perkin Elmer equipado con detector FID usando una columna capilar marca Varian Modelo CP-Sil 5 CB, de dimetilpolisiloxano de 25 m de longitud y un diámetro externo de 0,250 mm y diámetro de flujo de 0,25 μ m. A medida que transcurría la reacción se determinó el porcentaje de conversión de tiofeno y ciclohexeno, para posteriormente hacer las comparaciones con el catalizador de referencia (C-REF= CoMo/ γ -Al₂O₃) preparado en laboratorio.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 ilustra los valores de potencia experimentales obtenidos en el calentamiento de 500 g de agua durante 60 s, para diferentes niveles de potencia del horno microondas para determinar la potencia de trabajo. Se obtuvo que la potencia aplicada es aproximadamente de 70 W que representa un 8,33 % de la potencia máxima medida por el calentamiento indirecto y un 5,6 % de la potencia máxima de cocción nominal.

En la Figura 2 se muestran los patrones de difracción de rayos X para las muestras sintetizadas, se observan picos finos y simétricos para los planos (003), (006), (110) y (113) y, picos anchos y asimétricos para los planos (009), (015) y (018) característicos de arcillas minerales con estructura laminar tipo hidrotalcita Co-Al (JCPDS 22-700). Las intensidades de las reflexiones que presentan los HDLs se traducen en compuestos de alta cristalinidad. No se evidencia la presencia de ninguna fase cristalina distinta, indicativo de la alta pureza y cristalinidad de los productos.

En la Tabla 2 se presentan los parámetros de red a y c obtenidos a partir de las reflexiones en los planos (110) y (003) para las hidrotalcitas en estudio; así como el tamaño del cristal (ϵ) para el plano de difracción $d(003)$ en los HDLs y para las fases presentes en las hidrotalcitas calcinadas para el plano de difracción $d(311)$.

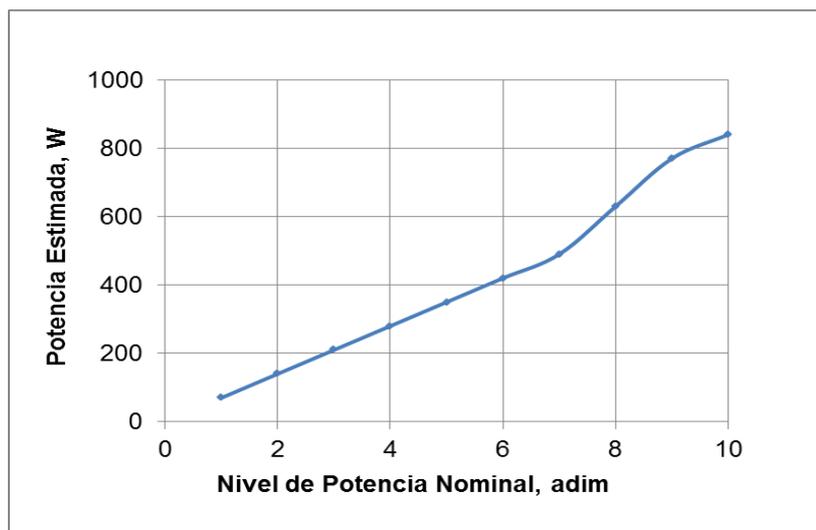


Figura 1. Potencia del horno de microondas de acuerdo con los niveles de dispositivo

Los parámetros de red estimados son característicos de compuestos tipo hidrotalcitas de $\text{Co}^{+2}\text{-Al}^{+3}$ como cationes y el anión carbonato situado paralelo a las láminas de brucita y corresponden a lo reportado en otras investigaciones [8-9,11,15-16,19-26]. Por ser el parámetro a quien representa la distancia entre los cationes en la capa de brucita, el cambio en la relación metálica afecta este valor; es decir, al aumentar el contenido de Co ($x=0,25$) se tienen valores mayores por las diferencias entre los radios iónicos entre los cationes Co^{+2} (0,74 Å) y Al^{+3} (0,53 Å) [9, 11, 19 y 25].

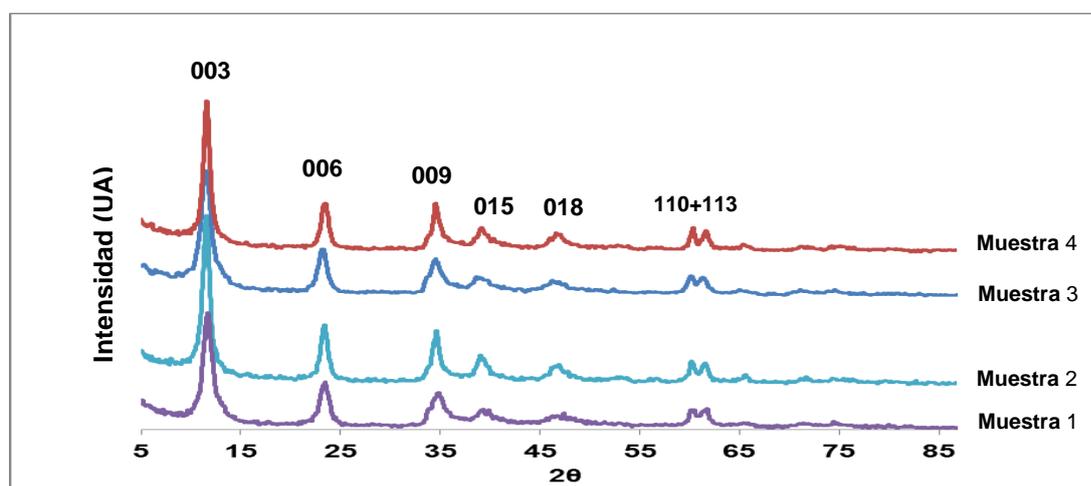


Figura 2. Difractogramas de rayos X para HDLs Co-Al.

Las condiciones de síntesis utilizando radiación por microondas aumentan ligeramente el parámetro a, posiblemente atribuido a fuertes interacciones entre los cationes por efecto de la radiación [20].

Los valores obtenidos del parámetro c en las series estudiadas son muy similares y las diferencias encontradas no poseen una tendencia clara, por tal motivo no pueden ser

fácilmente relacionadas en función de la fuerzas de atracción de Coulomb entre las cargas positivas en las capas de brucita y el anión localizado en la región inter-laminar.

Tabla 2. Variación de los parámetros de red y tamaño del cristal.

Número de muestra	a (Å)	c (Å)	ϵ (nm) HDLs	ϵ (nm) HTc
1	3,069	22,63	9,92	▼16,01 ●16,01
2	3,064	22,63	71,68	▼17,30 ●17,30
3	3,073	23,02	9,58	▼17,10 ●17,10
4	3,078	23,02	26,29	▼16,60 ●16,60

▼Al₂CoO₄, ●Co₃O₄

En cuanto al tamaño del cristal para los HDLs, existe una correspondencia de los valores obtenidos en la presente investigación y los reportados por otros investigadores donde se producen sólidos de menor tamaño por el método de radiación con microondas; cuando se comparan con los obtenidos por el método de co-precipitación [8, 15, 20-21, 27-28]. Se observa que los tamaños de cristal en las fases presentes de los productos de calcinación para el plano d(311) son similares, no apreciándose cambios importantes al utilizar un método de síntesis en particular.

En la Figura 3 presentan los patrones de difracción de rayos X para las muestras calcinadas para cada serie en estudio. Se evidencia la presencia de las fases Al₂CoO₄ (ficha Card-9013650) y Co₃O₄ (ficha Card-9005899).

La Figura 4 muestra los patrones de difracción de rayos X para los precursores catalíticos diseñados, se tiene la presencia de las fases Al₂CoO₄ (ficha Card-9013650), Co₃O₄ (ficha Card-9005899), CoMoO₄ (ficha Card-967205002) y Co₂Mo₃O₈ (ficha Card-965910325) y MoO₃ (ficha Card-961011074).

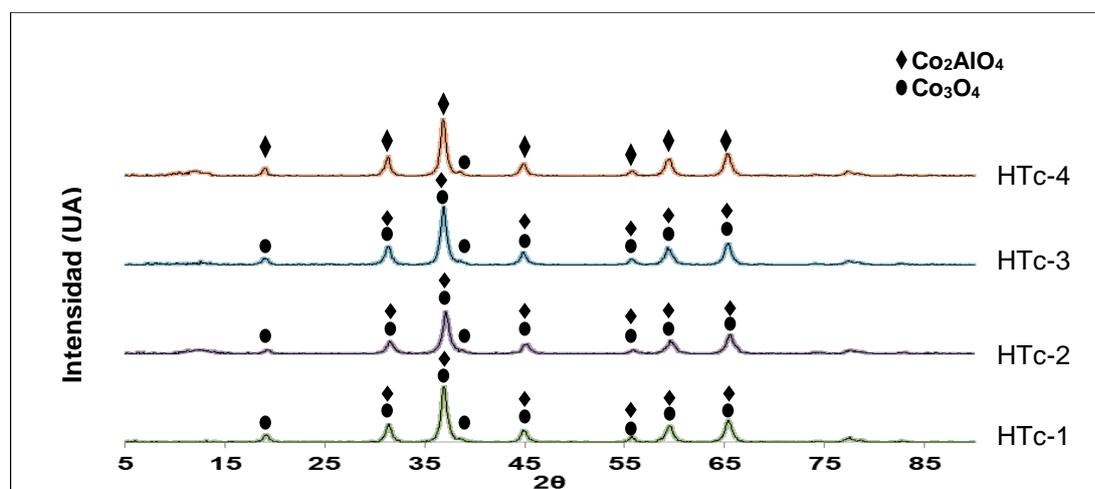


Figura 3. Difractogramas de rayos X para las hidrotalcitas calcinadas (HTc).

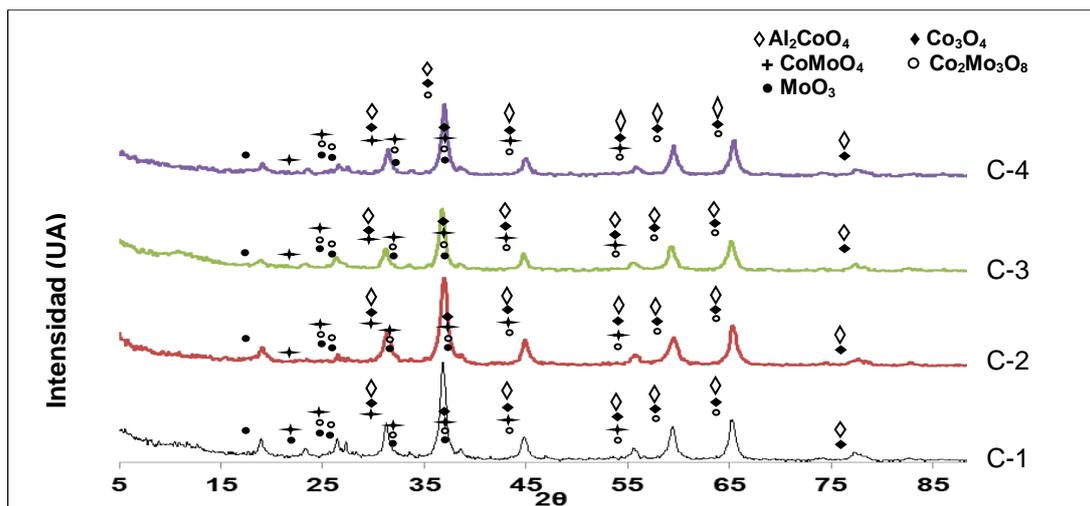


Figura 4. Difractogramas de rayos X para los precursores catalíticos CoMo soportados en HTc.

Las Figuras 5 y 6 muestran los resultados de las pruebas catalíticas, se observa en la reacción de HDS conversiones de 47,08 y 46,18 para los catalizadores C-2 y C-3 respectivamente, mientras que en los catalizadores C-1 y C-4 los valores son de 41,63 y 44,91. En los catalizadores evaluados se obtuvo resultados superiores al C-REF excepto en el C-1 cuyo valor fue ligeramente inferior. Este comportamiento puede ser atribuido a la presencia de las fases activas: Co_3O_4 , $CoMoO_4$ y $Co_2Mo_3O_8$ en los catalizadores C-2, C-3 y C-4 que no se evidencian en su totalidad en el C-1 (ver Figura 4). La presencia de fases distintas al Al_2CoO_4 conlleva a mejorar los porcentajes de conversión en las reacciones estudiadas.

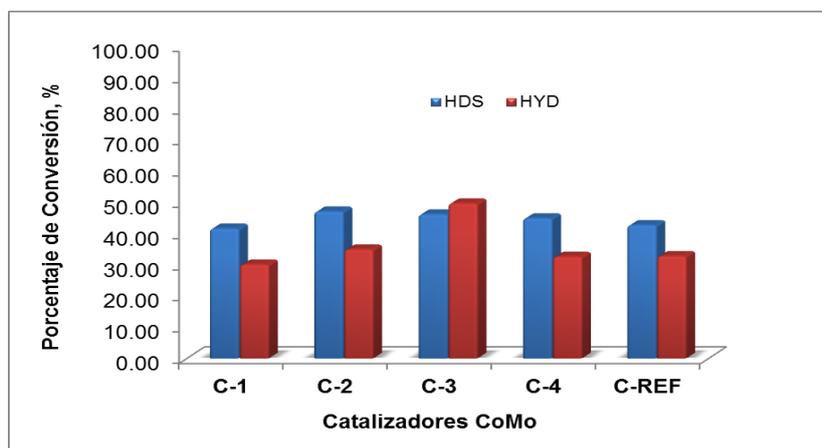


Figura 5. Comportamiento de los catalizadores CoMo/HTc Co-Al en reacciones de hidrotratamiento.

En general el poder de hidrodesulfuración en los catalizadores evaluados, no presenta mayores diferencias asociados al método de preparación de los HDLs de donde provienen sus óxidos mixtos. En todos los casos se tienen valores similares, las diferentes relaciones metálicas y temperatura de precipitación utilizadas durante la preparación de los HDLs en el método de co-precipitación no parecen tener una relación clara con los valores de conversión obtenidos, ya que desde el punto de vista de porcentaje de cristalinidad relativa y tamaño del cristal no se tienen diferencias estructurales significativas; de la misma forma, durante la sín-

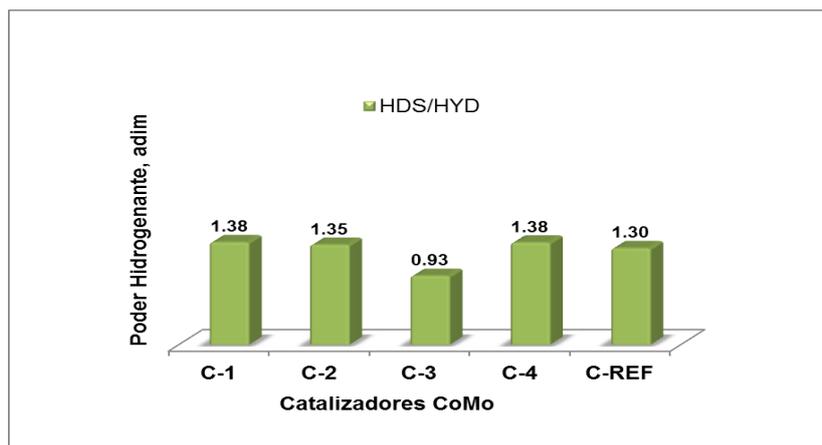


Figura 6. Comportamiento de los catalizadores CoMo/HTc Co-Al en reacciones de hidrotatamiento.

tesis utilizando el método de radiación microondas las variables pH y temperatura de precipitación no conducen a diferencias en el características del HDLs preparados [20]. Durante la reacción de hidrogenación de ciclohexeno, se evidencia que los catalizadores C-1, C-2, C4 presentan conversiones similares al C-REF, con el catalizador C-3 se tienen valores ligeramente superiores en cuanto a la conversión se refiere. No se evidencian cambios importantes en la conversión al comparar el desempeño de los catalizadores en función de método de síntesis. Al comparar la relación HDS/HYD se obtuvo que el catalizador C-3 posee el mayor poder hidrogenante que el resto de los catalizadores evaluados, que tienen un comportamiento similar al catalizador C-REF.

CONCLUSIONES

Se logró la síntesis de hidrotalcitas Co-Al por dos métodos diferentes co-precipitación y radiación de microondas. Al caracterizar por la técnica de rayos X, se confirmó su alta cristalinidad sin la presencia de impurezas. Los parámetros de red a , c no se ven afectadas por el método de síntesis pero si el tamaño del cristal donde se obtuvieron sólidos de menor tamaño utilizando radiación por microondas. La calcinación de los HDLs conllevó a la formación de nuevas fases (Al_2CoO_4 y Co_3O_4) similares para cada de las muestras estudiadas, no evidenciándose cambios de importancia en el tamaño del cristal para las fases presentes en el plano de mayor intensidad. En los precursores catalíticos se evidenciaron la presencia de las fases: Al_2CoO_4 , Co_3O_4 , CoMoO_4 y $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$. En consecuencia el método de síntesis no afecta las características estructurales evaluadas en los HDLs, HTc y precursores catalíticos. Los catalizadores diseñados resultaron activos a la reacción de HDS de tiofeno resultado los catalizadores C-2 y C-3 con las mayores conversiones 47,08% y 46,18% respectivamente. El catalizador C-3 presenta ligera superioridad en afinidad a la hidrogenación que el resto de los catalizadores en estudio los cuales presentan una tendencia similar. El método de síntesis no representa cambios de importancia en el porcentaje de conversión para las reacciones de HDS y HYD estudiadas.

REFERENCIAS

1. U. Costantino, M. Curini, F. Montanari, M. Nocchetti, O. Rosati. J. Mol. Cat. A: Chem. 195 (2003) 245–252.

2. G. Abellán, E. Coronado, C. Martí-Gastaldo, E. Pinilla-Cienfuegos, A. Ribera. *J. Mat. Chem.* 20 (2010) 7451-7455.
3. L. Liao, N. Zhao, Z. Xia. *Mat. Res. Bull.* 47 (2012) 3897-3901.
4. F.B. Djellal Saiah, B.-L. Su, N. Bettahar. *J. Haz. Mat.* 165 (2009) 206-217.
5. G. Alvez, R. García, R. Cid, N. Escalona, F.J. Gil-Llambias. *Bol. Soc. Chil. Quim.* 46 (2001) 363-372.
6. A.T. Raghavender, D. Pajic, K. Zadro, T. Milekovic, P.V. Rao, K.M. Jadhav, D. Ravinder. *J. Mag. Mag. Mat.* 316 (2007) 1-7.
7. J.I. Di Cosimo, V.K. Díez, M. Xu, E. Iglesia, C.R. Apesteguía. *J. Cat.* 178 (1998) 499-510.
8. M. Gabrovska, R. Edreva-Kardjieva, K. Tenchev, P. Tzvetkov. *App. Cat. A: Gen.* 399 (2011) 242-251.
9. H. Thompson, G. Parks, G. Brown. *Clays Clay Miner.* 47 (1999) 425-238.
10. J. Armor, T. Braymer, T. Farris, Y. Li, F. Petrocelli, E. Weist. *App. Cat. B: Environ.* 7 (1996) 397-406.
11. J. Pérez-Ramírez, J. Overeijnder, F. Kapteijn, J. Moulijn. *Appl. Catal B: Environ.* 23 (1999) 59-73.
12. J. Pérez-Ramírez, G. Mul, J. Moulijn. *J. Vib. Spectrosc.* 27 (2001) 75-88.
13. G. Negrón, L. Soto, A. Guerra, L. Lomas, J. Méndez. *Rev. Soc. Quím. Méx.* 44 (2000) 251-256.
14. P. Bera, M. Rajamathi, M.S. Hegde, P.V. Kamath. *Bull. Mat. Sci.* 23 (2000) 141-145.
15. P. Benito, I. Guínea, M. Herrero, M. Labajos, V. Rives. *J. Solid St. Chem.* 181 (2008) 987-996.
16. M. Sánchez-Cantu, L. Pérez-Díaz, A. Maubert, J. Valente. *Cat. Today* 150 (2010) 332-339.
17. E. Teixeira, A.B. dos Santos, R. Saldanha, A. Pinto. *Quim. Nova* 33 (2010) 1603-1606.
18. A. Bookin, A. Drits. *Clays Clay Miner.* 41 (1993) 551-557.
19. F. Cavaní, F. Trifiro, A. Vaccari. *Cat. Today* 11 (1991) 171-301.
20. P. Benito, I. Guínea, M. Herrero, M. Labajos, V. Rives. *Z. Amorg. Allg. Chem.* 11-12 (2007) 1815-1819.
21. S. Kannan, S. Velu, V. Ramkumar, C. Swamy. *J. Mater Sci.* 30 (1995) 1462-1468.
22. S. Mills, P. Whitfield, A. Kampf, S. Wilson, G. Dipple, M. Raudsepp. *J. Geosc.* (2012) 273-279.
23. A. Dias, L. Cunha, A.C. Vieira. *Mater. Res. Bull.* 46 (2011) 1346-1351.
24. F. Kovanda, D. Kolousek, Z. Cílová, V. Hulínský. *App. Clay Sci.* 28 (2005) 101-110.
25. J. Klopogge, R. Frost. *App. Cat. A: Gen.* 18 (1999) 61-71.
26. M. Kayano, M. Ogawa. *Clays Clay Miner.* 54 (2006) 382-388.
27. P. Benito, F. Labajos, V. Rives. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio* 43 (2004) 56-58.
28. V. Mujica Figueredo, C. Linares, I. Velásquez. *Rev. Latinoam. Met. Mat.* 35(2015) 344-356.