

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



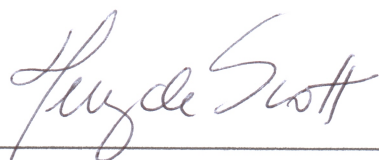
***SÍNTESIS Y USO DE CATALIZADORES NO CONVENCIONALES
EN REACCIONES DE HIDROTRATAMIENTO***

Trabajo Especial de Grado presentado ante la ilustre Universidad Central de Venezuela, por el Br. Héctor José Guzmán Gómez, para optar al título de Licenciado en Química.

Tutores: Prof. Carlos E. Scott A.
Prof. M. Josefina Pérez de Scott

Caracas, octubre de 2008

Los abajo firmantes, designados por la Universidad Central de Venezuela como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **“Síntesis y uso de catalizadores no convencionales en reacciones de hidrotratamiento”**, presentado por el Br. Héctor José Guzmán Gómez, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.



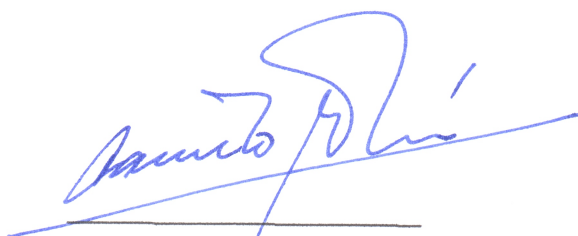
Prof(a). M. Josefina Pérez de Scott
(Director)



Prof. Carlos E. Scott A.
(Director)



Prof. Joaquín Brito
(Jurado)



Prof. Carmelo Bolívar
(Jurado)

Dedicado a la memoria de mi padre

***De la copa de la ceiba caen lentos,
blancos copos como de nieve,
nieve de recuerdos y de nostalgias,
tras la fina lluvia de las lágrimas,
tras la reja, Ana Isabel los mira caer...***

Extracto final de *Ana Isabel una niña decente* de Antonia Palacios.

Cuando comencé a trabajar en el Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica fue por mera casualidad, nunca busqué el entrar allí, apenas tenía año y medio en la carrera y todavía no sabía si estaba haciendo lo que me gustaba; fue una de esas cosas que simplemente suceden y ya; pero conforme fue pasando el tiempo me di cuenta de que estaba adquiriendo conocimientos y habilidades que muy difícilmente se aprenden en los laboratorios docentes o en las aulas de clases; este hecho provocó que comenzara en mí el amor a lo que hacía.

El estar en grupo de investigación real me ayudó a crear una perspectiva diferente y más madura de lo que era en verdad hacer química, desarrollar conocimiento, aprender y enseñar. Muchos altibajos sucedieron, buenas y malas decisiones, actitudes adecuadas y erróneas... como todo lo que pasa en la vida.

Durante este tiempo conocí mucha gente, personas que fueron y algunas que todavía están, de todos, siempre traté de tomar su mayor talento y mejorarlo en un ciento por ciento, hasta el punto de que ese aprendizaje evolucionara y se hiciese indistinguible, para finalmente, transmitirlo a quien yo creyera lo mereciera. Es gratificante para mí nombrar a algunos de ellos, aquellos que influyeron tan especialmente como para que les dedicase unas líneas tan particulares:

Carlen Rodríguez, Jonathan Altafulla, Daniel Martínez (CJ), Juan Álvarez, Luis Daniel Ávila, Estephanía Lira, Beldry Carolina Brito, Luis Lippolis (Yugi-Oh!), Jhon Jhon Quiroz, Iruhany Boyer, Jonathan Churión, Natalie Argüellos, Arelys Pérez, Alexia Córdova, Manuel Franco, Nairobi Pescador, Gonzalo Valdivieso (Sith Lord Gonzalo), Izaskun Uzcanga... y muchos, muchos otros más; repasando mi mente en este instante no puedo recordarlos a todos ni decir cada una de las cosas que aprendí de ustedes, los momentos compartidos, las reflexiones que ocasionaron, los disgustos y las risas. Todas y absolutamente todas las vivencias, malas y buenas, sirvieron para hacerme crecer constantemente y aceptar, que puedo apoyarme en muchos de ustedes aunque a veces parezca que no quisiera hacerlo.

Imposible dejar a un lado a Carlos Scott, Josefina Scott y a Carmelo Bolívar, a ustedes yo les debo mucho, y en este momento veo con claridad que todos los regaños y todas las palabras que cruzamos en un momento u otro demostraban su afecto hacia mí, y esto es algo que Héctor Guzmán valora por encima de muchas virtudes, por eso puedo decir con orgullo que ustedes tienen mi absoluta lealtad, respeto y admiración, pero sobre todo mi sincera amistad...

Es difícil volcar en tan pocas palabras la inmensidad de los pensamientos que cruzan mi mente y la mezcla de emociones que producen en mí el ver cómo era hace ocho años y tener conciencia de lo que me he convertido hoy día; espero que las palabras escritas con anterioridad hayan reflejado mis sentimientos como ser humano y que con ellas puedan comprender el cómo me siento, cuando miro atrás y recuerdo que la vida está pasando y que ahora, en este momento, valoro inmensamente lo que tengo...

Gracias de verdad por todo, se les quiere con infinito aprecio...

Héctor J. Guzmán G.

Finalmente, hay que agradecer al CDCH-UCV (proyecto PG 03-00-6552-2006) y a la empresa TOTAL OIL (a través de la LEY ORGANICA de CIENCIA, TECNOLOGIA e INNOVACION, LOCTI) por el financiamiento parcial de la presente investigación.

	Página
Índice general	I
Índice de tablas	IX
Índice de figuras	XII

ÍNDICE GENERAL

Resumen	XIX
CAPÍTULO I. Introducción	2
CAPÍTULO II. Marco Teórico	8
2.1 Procesos de mejoramiento de hidrocarburos.....	10
2.1.1 Hidrotratamiento.....	10
2.1.2 Reacciones de hidrotratamiento.....	13
2.1.2 a Reacciones de hidrodesulfuración (HDS).....	13
2.1.2 b Reacciones de hidrogenación (HYD).....	15
2.2 Catalizadores utilizados en hidrotratamiento.....	17
2.2.1 Sinergia.....	18
2.2.1 a Modelo de sinergia por contacto.....	18
2.2.1 b Modelo de la fase Co-Mo-S.....	19

2.3 Ultrasonido.....	20
2.4 Sólidos tipo hidrotalcita (HTLC's).....	22
2.4.1 Generalidades de los sólidos tipo LDH's.....	26
2.4.1 a Naturaleza de los cationes.....	26
2.4.1 b El valor de x.....	27
2.4.1c Naturaleza del anión.....	27
2.5 Polioxometalatos.....	29
2.5.1 Estructuras de polioxometalatos fundamentales.....	30
2.5.2 Constituyentes de un polioxometalato.....	31
2.6 Técnicas de caracterización.....	33
2.6.1 Análisis elemental.....	33
2.6.2 Fisisorción de Nitrógeno: área BET.....	33
2.6.3 Difracción de rayos X.....	39
2.6.4 Espectroscopia FT-IR.....	42
2.6.5 Análisis termogravimétrico y termodiferencial (TGA-DTA).....	43
2.6.6 Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS).....	45
2.6.6a Información de la estructura electrónica de los sólidos.....	49

CAPÍTULO III. Antecedentes	54
3.1 Importancia del trabajo.....	60
CAPÍTULO IV. Objetivos	62
4.1 Objetivo General.....	64
4.2 Objetivos específicos.....	64
CAPÍTULO V. Metodología Experimental	68
5.1 Reactivos.....	70
5.2 Síntesis del HTLC $Zn_2Al(OH)_6NO_3 \cdot m H_2O$	70
5.2.1 Método convencional.....	70
5.2.2 Método con ultrasonido.....	71
5.3 Síntesis del polioxometalato $(NH_4)_4[NiMo_6O_{24}H_6] \cdot 5 H_2O$	72
5.4 Intercalación del isopolianión $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ en el sólido $Zn_2Al(OH)_6NO_3 \cdot m H_2O$	72
5.5 Intercalación del heteropolianión $[NiMo_6O_{24}H_6]^{4-}$ (HPA NiMo) en el sólido $Zn_2Al(OH)_6NO_3 \cdot m$	73

H ₂ O.....	
5.6 Impregnación del isopolianión [Mo ₇ O ₂₄] ⁶⁻ en el sólido Zn ₂ Al(OH) ₆ NO ₃ •m H ₂ O.....	73
5.7 Impregnación del Ni(NO ₃) ₂ •6H ₂ O en el sólido Zn ₂ Al(OH) ₆ NO ₃ •mH ₂ O intercalado con el isopolianión [Mo ₇ O ₂₄] ⁶⁻	74
5.8 Pretratamiento de los precursores: calcinación.....	75
5.9 Activación de los precursores catalíticos.....	75
5.9.1 Reducción/sulfuración con H ₂ /H ₂ S.....	75
5.10 Determinación de la actividad catalítica de los sólidos.....	77
5.11 Caracterización de los sólidos catalíticos.....	80
5.11.1. Difracción de rayos X de polvo (DRX-P).....	80
5.11.2. Análisis elemental de los sólidos.....	81
5.11.3 Determinación del área específica de los precursores y de	81

los catalizadores.....	
5.11.4 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (IR-TF).....	82
5.11.5 Análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TGA-DTA)...	82
5.11.6 Espectroscopia de UV-Visible y Reflectancia Difusa (RD/UV-Vis).....	83
CAPÍTULO VI. Análisis y discusión de resultados	86
6.1 Abreviaturas y nomenclatura utilizadas.....	88
6.2 Área específica y composición química de los precursores catalíticos.....	90
6.2.1 Precursores obtenidos a partir del HTLC sintetizado por el método convencional.....	90
6.2.2 Precursores obtenidos a partir del HTLC sintetizado por ultrasonido.....	94
6.3 Caracterización del los polioxometalatos $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \bullet 4 \text{H}_2\text{O}$ (HMA) y $(\text{NH}_4)_4[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \bullet 5 \text{H}_2\text{O}$	97

6.3.1 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (IR-FT).....	97
6.3.2 Espectroscopia UV-visible.....	99
6.3.2a Nuclearidad en solución de los polioxometalatos estudiados.....	99
6.3.3 Espectroscopia de Reflectancia Difusa en el ultravioleta-visible (RD/UV-Vis).....	102
6.3.4 Análisis termogravimétrico y termodiferencial (TGA-DTA).....	110
6.4 Caracterización de los sólidos tipo hidrotalcita (HTLC's).....	113
6.4.1 Estabilidad térmica de los sólidos obtenidos a partir del HTLC sintetizado por el método convencional.....	113
6.4.1a Efecto del anión intercalado en la estabilidad térmica.....	114
6.4.1b Efecto de la impregnación en la estabilidad térmica.....	118
6.4.2 Estabilidad térmica de los sólidos obtenidos a partir del HTLC sintetizado mediante ultrasonido.....	121
6.5 Difracción de rayos X.....	126
6.5.1 Precursores obtenidos a partir del HTLC sintetizado por el	126

método convencional.....	
6.5.2 Precursores obtenidos a partir del HTLC sintetizado por ultrasonido.....	131
6.5.2a Influencia del ultrasonido en la cristalinidad de la fase tipo brucita.....	131
6.5.3 Difracción de rayos x de los catalizadores evaluados después de reacción.....	135
6.5.3a Precursores obtenidos a partir del HTLC sintetizado por el método convencional.....	135
6.5.3a1 Catalizadores obtenidos a partir del sólido intercalado con HMA.....	135
6.5.3a2 Catalizadores obtenidos a partir del sólido intercalado con HPA NiMo.....	137
6.5.3b Precursores obtenidos a partir del HTLC sintetizado por ultrasonido.....	139
6.5.3b1 Catalizadores obtenidos a partir del sólido intercalado con HMA.....	139
6.5.3b2 Catalizadores obtenidos a partir del sólido intercalado con HPA NiMo.....	140
6.6 Evaluación de la actividad catalítica: reacción de	

hidrodesulfuración de tiofeno (HDS).....	142
6.6.1 Catalizadores preparados a partir del HTLC sintetizado por el método convencional.....	142
6.6.1a Efecto del método de incorporación del metal al sólido: impregnación vs intercalación.....	144
6.6.1b Efecto del anión intercalado: influencia del promotor.....	145
6.6.1c Efecto de la temperatura de calcinación.....	146
6.6.1d Efecto de la temperatura de sulfuración.....	147
6.6.1e Efecto del tratamiento ácido.....	148
6.6.1f Selectividades hacia los productos en la HDS de tiofeno...	148
6.6.2 Catalizadores preparados a partir del HTLC sintetizado por ultrasonido.....	151
6.6.2a Efecto del anión intercalado: influencia del promotor.....	152
6.6.2b Efecto del método de incorporación del metal al sólido: impregnación vs intercalación.....	152
6.6.2c Efecto de la temperatura de sulfuración.....	153
6.6.2d Efecto del tratamiento ácido.....	153
6.6.2e Selectividades hacia los productos en la HDS de tiofeno...	154
CAPÍTULO VII. Conclusiones	160
CAPÍTULO VIII. Referencias bibliográficas.....	166

CAPÍTULO IX. Apéndice.....	176
-----------------------------------	------------

Índice de tablas

	Página
Tabla 1. <i>Propiedades de los crudos pesados y extrapesados venezolanos.....</i>	4
Tabla 2. <i>Algunas moléculas presentes en las fracciones de petróleo.....</i>	11
Tabla 3. <i>Composición de algunos LDH's.....</i>	24
Tabla 4. <i>Radios iónicos de algunos cationes (Å).....</i>	26
Tabla 5. <i>Valores de c' para diferentes aniones.....</i>	29
Tabla 6. <i>Reactivos empleados.....</i>	70
Tabla 7. <i>Condiciones de reacción para la HDS de tiofeno.....</i>	77
Tabla 8. <i>Condiciones del cromatógrafo.....</i>	79
Tabla 9. <i>Condiciones a las cuales se obtuvieron los difractogramas.....</i>	80

Tabla 10. Condiciones de trabajo para el análisis termogravimétrico de los precursores.....	82
Tabla 11. Área específica y composición química de los sólidos obtenidos a partir del ^{Conv} HTLC	91
Tabla 12. Área específica y composición química de los sólidos obtenidos a partir del ^{US} HTLC	94
Tabla 13. Modos de vibración característicos de los polioxometalatos.....	98
Tabla 14. Nuclearidad de las especies molibdato en función del pH del medio.....	99
Tabla 15. Absorciones UV-Vis obtenidas para los complejos en solución acuosa a pH 4,5-5.....	102
Tabla 16. Bandas reportadas y obtenidas para el HPA NiMo por espectroscopia de reflectancia difusa en el UV-Vis.....	104
Tabla 17. Bandas obtenidas para los HTLC's por RD/UV-Vis.....	106
Tabla 18. Pérdidas de peso para los HTLC's convencionales intercalados.....	116
Tabla 19. Pérdidas de peso para los HTLC's convencionales impregnados.....	120

Tabla 20. Pérdidas de peso para los HTLC's sintetizados por ultrasonido.....	125
Tabla 21. Relación de cristalinidad y tamaño de cristalito para los sólidos HTLC's sintetizados.....	133
Tabla 22. Actividades catalíticas y áreas específicas de los catalizadores convencionales.....	143
Tabla 23. Relación ($C_4 \text{ sat}/C_4 \text{ insat}$) para los catalizadores provenientes del sólido $^{Conv}HTLC$	150
Tabla 24. Actividades catalíticas y áreas específicas de los catalizadores obtenidos por ultrasonido.....	151
Tabla 25. Valores de r ($C_4 \text{ sat}/C_4 \text{ insat}$) para los catalizadores provenientes de los sólidos $^{Conv}HTLC$ y $^{US}HTLC$	156

Índice de figuras

	Página
Figura 1. Modelo de sinergia por contacto o de spill-over de hidrógeno....	19
Figura 2. Fase Co-Mo-S. Posiciones del átomo de Co en las láminas de MoS ₂	20
...	
Figura 3. Estructura de un LDH.....	23
Figura 4. Simetrías de un LDH.....	25
Figura 5. Polioxometalatos.....	31
Figura 6. Tipos de isotermas de adsorción.....	36
Figura 7. Ciclos de histéresis.....	38
Figura 8. Difracción de rayos x por un cristal.....	39
Figura 9. Termogramas típicos.....	44
Figura 10. Reflectancia especular y reflectancia difusa.....	46

Figura 11. Espectros de reflectancia difusa Ni^{2+} en diferentes entornos.....	50
Figura 12. Esquema del equipo de sulfuración.....	76
Figura 13. Esquema del equipo de hidrodeshulfuración.....	78
Figura 14. Espectro infrarrojo del HPA NiMo.....	97
Figura 15. Espectros UV-Vis en solución acuosa a pH 4,5-5 de los polioxometalatos estudiados.....	100
Figura 16. Espectro RD/UV-Vis del heteropolianión NiMo.....	103
Figura 17. Espectros RD/UV-Vis de los sólidos tipo hidrotalcita original e intercalados.....	105
Figura 18. Estructura de los aniones tipo Anderson y su arreglo espacial.....	108
Figura 19. Espectros RD/UV-Vis de los sólidos tipo hidrotalcita intercalado con HPA NiMo e intercalado con HPA NiMo calcinado a 500 °C.....	109

Figura 20. Termograma del HPA NiMo	111
Figura 21. Termograma del heptamolibdato de amonio (HMA).....	112
Figura 22. Termograma del sólido ^{Conv} HTLC	114
Figura 23. Termogramas de los sólidos intercalados ^{Conv} _{HMA} HTLC y ^{Conv} _{NiMo} HTLC , y del sólido original ^{Conv} HTLC	115
Figura 24. Termogramas de los sólidos ^{Conv} HTLC , ^{Conv} _{iNi} HTLC y ^{Conv} _{HMA iNi} HTLC	119
Figura 25. Termograma del sólido ^{US} HTLC	122
Figura 26. Termogramas de los sólidos intercalados ^{US} _{HMA} HTLC y ^{US} _{NiMo} HTLC , y del sólido original ^{US} HTLC	123
Figura 27. Termogramas de los sólidos ^{US} _{iHMA} HTLC , ^{US} _{HMA} HTLC y ^{US} HTLC	124
Figura 28. Difractograma del sólido tipo hidrotalcita preparado por el método convencional ^{Conv} HTLC	127
Figura 29. Difractograma de los sólidos preparados a partir del precursor sintetizado empleando el método convencional	

	128
Figura 30. Efecto de la temperatura de calcinación en la cristalinidad de los sólidos tipo hidrotalcita.....	130
Figura 31. Difractogramas de los sólidos precursores preparados por diferentes métodos.....	132
Figura 32. Difractogramas de los sólidos preparados a partir del precursor sintetizado empleando el método por ultrasonido.....	134
Figura 33. Difractogramas de los catalizadores preparados a partir del sólido $\text{Conv}_{\text{HMA}} \text{HTLC}$	136
Figura 34. Difractogramas de los catalizadores preparados a partir del sólido $\text{Conv}_{\text{NiMo}} \text{HTLC}$	138
Figura 35. Difractogramas de los catalizadores preparados a partir del sólido $\text{US}_{\text{HMA}} \text{HTLC}$	140
Figura 36. Difractogramas de los catalizadores preparados a partir del sólido $\text{US}_{\text{NiMo}} \text{HTLC}$	141
Figura 37. Selectividad hacia los productos en la reacción de HDS de tiofeno para los catalizadores de la serie convencional.....	149
Figura 38. Selectividad hacia los productos en la reacción de HDS de	

<i>tiofeno para los catalizadores obtenidos a partir del precursor sintetizado por ultrasonido.....</i>	155
---	-----

SÍNTESIS Y USO DE CATALIZADORES NO CONVENCIONALES EN REACCIONES DE HIDROTRATAMIENTO

La generación de nuevos catalizadores para hidrotratamiento ha tomado mayor auge debido a las restricciones ambientales cada vez más exigentes que inducen a la disminución de contaminantes, como heteroátomos y metales pesados, que generalmente se encuentran asociados a crudos y cortes de petróleo. Para Venezuela, como país productor de petróleo con una de las mayores reservas de crudos pesados y extrapesados a nivel mundial, es de vital importancia el desarrollo de catalizadores capaces de procesar altos contenidos de macromoléculas con presencia de azufre, las cuales están presentes en dichos crudos.

Los sólidos tipo hidrotalcita (HTLC's) constituyen materiales con propiedades muy interesantes que los hacen atractivos para la formulación de nuevos catalizadores con mejores desempeños catalíticos. El fenómeno de intercambio iónico exhibido por estos sólidos ofrece la posibilidad de incorporar a dichas estructuras especies de Mo y NiMo que luego puedan generar catalizadores con elevadas cargas metálicas (mayores que las alcanzadas por los catalizadores convencionales) y altamente dispersos.

En la presente investigación se hizo un estudio de la preparación de catalizadores sulfurados monometálicos (NiS y MoS₂) y bimetálicos (NiMoS) partiendo de polioxometalatos intercalados en los HTLC's, y fueron evaluados en la hidrodesulfuración de tiofeno. Los resultados obtenidos muestran que, aparentemente, se lograron altas dispersiones y que al colapsar el arreglo laminar de los precursores por efecto de la temperatura se obtuvieron fases metálicas recubiertas que mostraron bajas actividades catalíticas.

En los últimos años la aceleración en el crecimiento económico mundial ha impulsado al alza el consumo energético y con ello el precio de todas las formas de energía que se comercializan actualmente. El petróleo, uno de los más importantes, ha incrementado su precio a pesar de que se ha ampliado su margen de capacidad productiva.

Paradójicamente, gracias al buen funcionamiento de los mercados, se ha logrado garantizar la continuidad de los suministros energéticos y los consumidores de energía han disfrutado de disponibilidad y accesos ininterrumpidos a la misma (si bien a precios mucho más elevados que en el pasado); mientras que los productores de energía se han beneficiado del alza de los precios y de los mayores ingresos que perciben. La flexibilidad de la economía mundial y la eficiencia de las políticas macroeconómicas han actuado como mecanismo de amortiguación ante la subida de los precios de la energía. Sin embargo, la evolución energética ha ido en sentido contrario a los objetivos marcados por la políticas energéticas a largo plazo en muchos países, principalmente en lo que tiene que ver con la reducción de las emisiones gaseosas responsables del calentamiento global; más concretamente en aquellos países sujetos al protocolo de Kyoto.

Es bien sabido que la mayor fuente de polución atmosférica proviene de la quema de combustibles fósiles (gasolinas) de los vehículos a motor. A raíz de esto, las regulaciones ambientales se han hecho cada vez más estrictas en cuanto a la calidad de los derivados de petróleo finales, principalmente en el contenido de azufre de los mismos. Los combustibles con alto contenido de azufre son los principales causantes de las altas emisiones de SO_x , las cuales pueden provocar las conocidas lluvias ácidas y son las responsables de las grandes pérdidas que sufre la industria automotriz en la regeneración y nueva formulación de sus convertidores catalíticos. Por otro lado, el aumento en las emisiones mundiales de CO_2 derivadas de la combustión de

hidrocarburos se ha situado en un 3,4 % anual desde 2001^[1]; y siguen aumentando rápidamente. No obstante este comportamiento no da señales de cambio a pesar de que internacionalmente está cada vez más arraigada la idea de que es necesario tomar medidas.

Venezuela en particular no está sujeta directamente al protocolo de Kyoto de manera formal, pero como uno de los principales productores de crudos a nivel mundial, debe cumplir las especificaciones del lugar de destino del crudo procesado (principalmente de las gasolinas y combustibles diesel); por lo que indirectamente nos vemos en la obligación de acatar dichas normas de regulación y adecuar nuestros productos a las cantidades permitidas de contaminantes.

Es del conocimiento general que Venezuela posee grandes reservas de crudos pesados y extrapesados los cuales se caracterizan por tener un alto contenido de azufre (S), nitrógeno (N) y metales (principalmente níquel (Ni) y vanadio (V)) que son excesivamente contaminantes, así como también una baja relación hidrógeno/carbono (H/C), elevada viscosidad, alto contenido de carbón residual, gran cantidad de asfaltenos y bajo rendimiento en productos destilados^[2]. En la tabla 1 se muestran algunas propiedades de los crudos pesados y extrapesados:

Tabla 1. Propiedades de los crudos pesados y extrapesados venezolanos

Viscosidad	> 250.000 cp
Gravedad °API	8°-12°
ppm Vanadio	> 300 ppm
ppm Níquel	> 50 ppm
% Azufre	~ 3,7 % p/p
% Nitrógeno	~ 0,3 % p/p
Contenido de asfaltenos	> 8 % p/p
Rendimiento de destilados livianos	20-40 %

Debido a la dificultad para procesar este tipo de crudos, las últimas investigaciones han apuntado hacia el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan obtener productos de una mayor calidad final. Desde esta perspectiva, el mejoramiento de un crudo puede entenderse como el procesamiento de este con el objeto de remover contaminantes y aumentar la relación H/C con la finalidad de incrementar la cantidad y la calidad de destilados. El mejoramiento de estos crudos se puede efectuar a través de dos rutas: rechazo de carbón y adición de hidrógeno (hidrotratamiento), siendo esta última la más atractiva por la calidad de los combustibles líquidos obtenidos^[2].

Generalmente los catalizadores empleados en las reacciones de Hidrotratamiento Catalítico (HDT) están constituidos por sulfuros mixtos de metales de transición como el molibdeno (Mo), promovidos por níquel (Ni) o cobalto (Co), soportados sobre alúmina. Estos catalizadores preparados convencionalmente, a pesar de ser eficientes en las reacciones de hidrotratamiento, no son suficientemente activos y selectivos cuando se tratan cargas más pesadas, lo que puede llevar a que sea difícil

cumplir, en el futuro, con las exigencias de los compradores y consumidores en lo que respecta a la calidad de los combustibles.

Es principalmente por ello, que diferentes grupos de investigación se han abocado a estudiar la posibilidad de sustituir los catalizadores preparados convencionalmente por catalizadores preparados por metodologías distintas, que permitan obtener sólidos más eficaces en el tratamiento de cargas pesadas.

Una de las vías que se han estudiado para obtener catalizadores más activos y selectivos en los procesos de hidrotratamiento, es la utilización de nuevos soportes. En este sentido, recientemente se han utilizado los llamados hidróxidos dobles laminares (LDH's, también conocidos como sólidos tipo hidrotalcitas), que son estructuras formadas por láminas arregladas una encima de la otra (estructura tipo sándwich) que mantienen su estabilidad debido a la neutralización electrostática proveniente de aniones posicionados en los espacios entre lámina y lámina. Estos sólidos han sido utilizados en la preparación de catalizadores ya que los mismos permiten intercambiar iónicamente sus aniones constituyentes por estructuras diferentes que tienen incorporadas metales con actividad catalítica.

Uno de los metales que ha sido intercalado exitosamente es el molibdeno, ya sea a través de complejos organometálicos o de estructuras policristalinas^[3]. Los sólidos obtenidos han presentado la ventaja de poder incorporar, por medio de esta vía, una mayor cantidad de molibdeno que la máxima alcanzable en los catalizadores convencionales soportados sobre alúmina, y por otro lado, se ha podido comprobar^[3] que el tamaño de la estructura intercalada está limitada por el espacio interlamina del sólido tipo hidrotalcita; por lo que se podría inferir que al utilizar estos sólidos intercalados y convertir el metal a su especie activa (el sulfuro), el tamaño del cristalito que se formará estaría limitado por el espacio entre lámina y lámina, lo cual estaría en

el orden de entre los 2 y los 25 Å, según lo reportado por varios autores para diversos aniones metálicos^[3,4].

Partiendo de esta premisa, se podría obtener un catalizador con elevado contenido metálico y con una gran dispersión, que permita mejorar el desempeño de los mismos en reacciones de hidrotratamiento o en procesos relacionados.

2.1 Procesos de mejoramiento de hidrocarburos

Por definición, el mejoramiento de un crudo pesado puede entenderse como el procesamiento de éste a nivel de refinería con el objeto de eliminar contaminantes y aumentar la relación H/C a fin de incrementar la cantidad y calidad de destilados. En general los procesos de conversión de crudos pesados y residuos se pueden clasificar en dos categorías:

a) Procesos con rechazo de carbón: en este tipo de procesos hay una redistribución del hidrógeno de la carga entre las diferentes fracciones del producto, obteniéndose fracciones livianas con una mayor relación H/C y cortes pesados con una menor relación H/C que la alimentación. La mayoría de estos procesos son fundamentalmente térmicos.

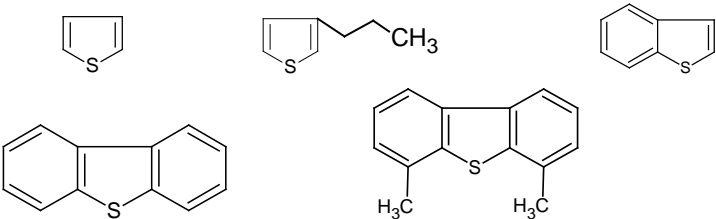
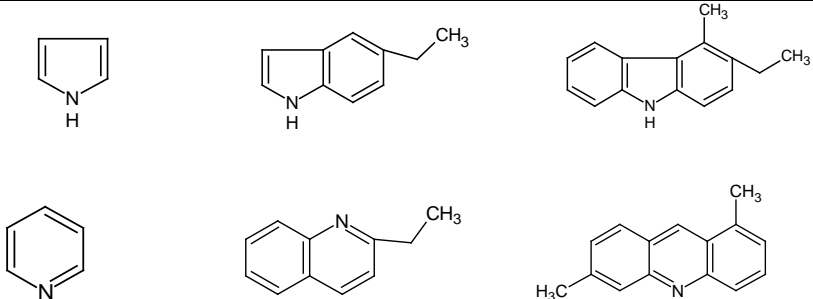
b) Procesos con adición de hidrógeno: estos procesos involucran la reacción de los crudos pesados con una fuente externa de hidrógeno, lo cual resulta en un incremento global de la relación H/C. A esta categoría pertenecen los procesos de hidroconversión e hidrotratamiento, los cuales se llevan a cabo en presencia de catalizadores^[5].

2.1.1 Hidrotratamiento

En general los procesos de hidrotratamiento se basan en la adición de hidrógeno a los componentes de un crudo, bajo condiciones de alta presión y temperatura y en presencia de catalizadores, con el fin de convertir selectivamente diferentes compuestos orgánicos presentes en el mismo.

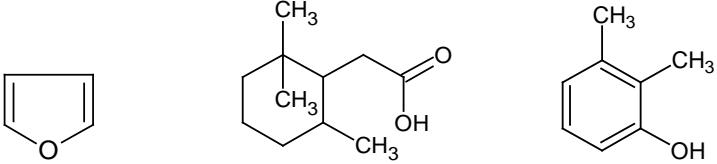
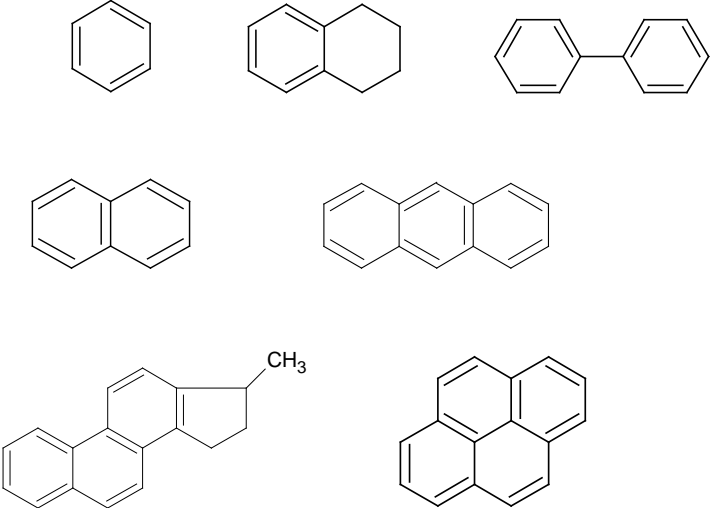
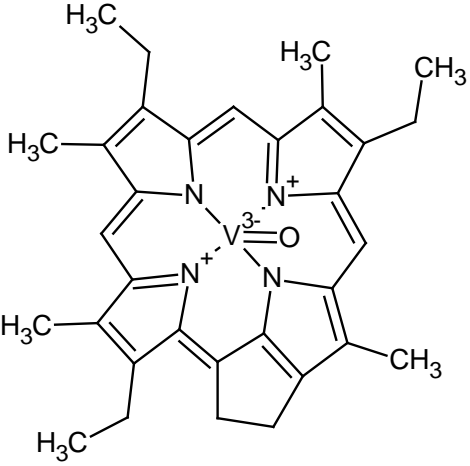
Una de las reacciones más importantes en el proceso de hidrotratamiento es la remoción de azufre de las fracciones de combustibles. Actualmente, dada la necesidad de procesar cargas pesadas y de mejorar los productos finales obtenidos, se requieren de los procesos de Hidrodesulfuración (HDS), fraccionamiento de moléculas de cadena larga (Hidrocraqueo), remoción de metales por Hidrodesmetalización (HDM), de nitrógeno por Hidrodesnitrogenación (HDN) y de oxígeno por Hidrodesoxigenación (HDO), entre otros. La tabla 2 nos muestra algunas moléculas y heteroátomos presentes en las fracciones de petróleo^[6].

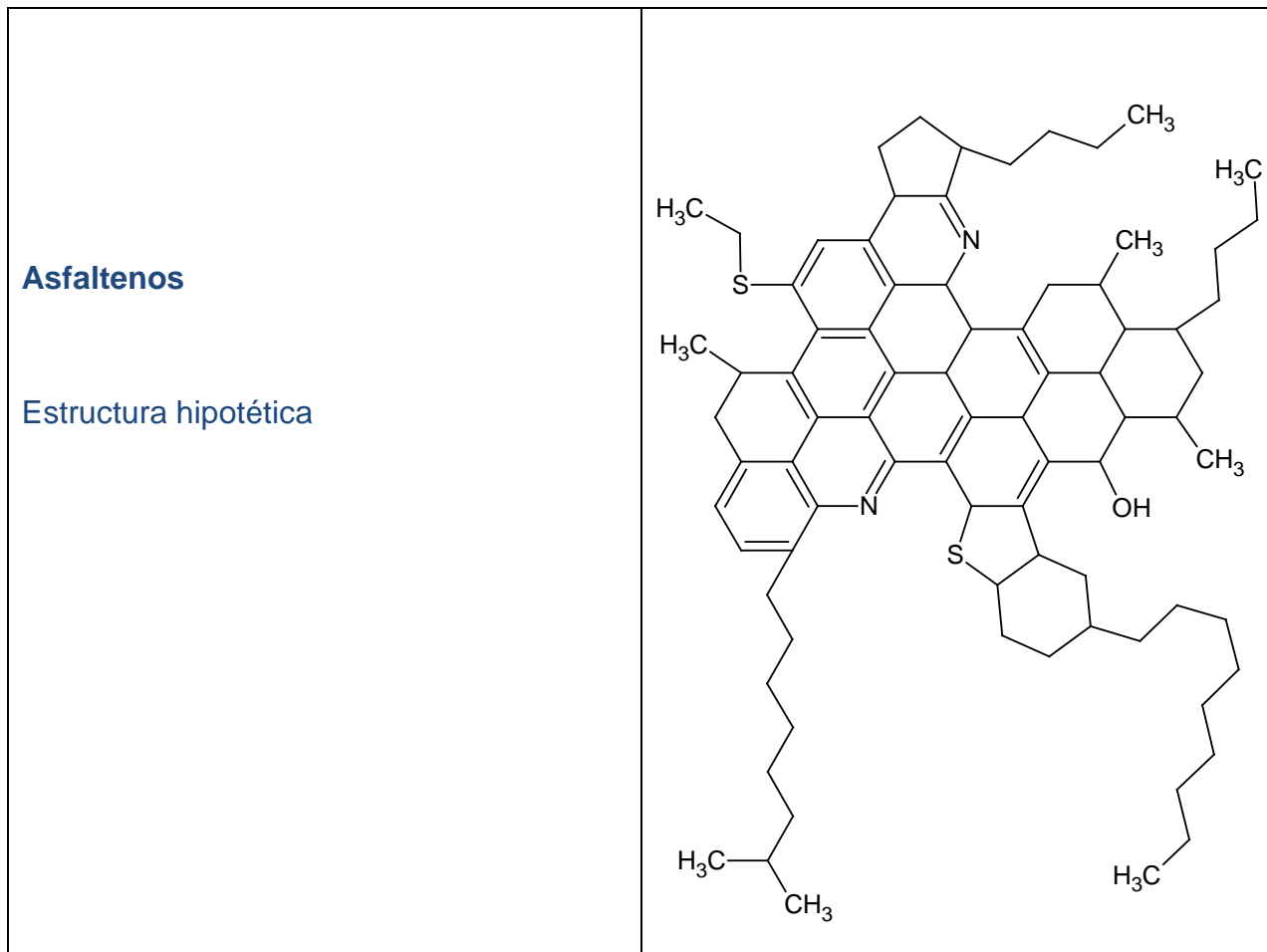
Tabla 2. Algunas moléculas presentes en las fracciones de petróleo^[6]

Compuestos	Estructura
<p>Sulfurados</p> <p>Tioles, sulfuros y disulfuros</p> <p>Tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos</p>	<p style="text-align: center;">R-SH R-S-R' R-S-S-R'</p> 
<p>Nitrogenados</p> <p>Pirroles, indoles y carbazoles</p> <p>Piridinas, quinolinas y acridinas</p>	

Capítulo II

Marco teórico

<p>Oxigenados</p> <p>Furanos, ácidos carboxílicos y fenoles</p>	
<p>Aromáticos</p> <p>Benceno, tetralina y bifenilo</p> <p>Naftaleno y antraceno</p> <p>Fenantrenos y pirenos</p>	
<p>Metaloporfirinas</p>	

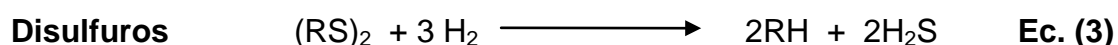
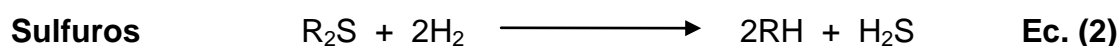
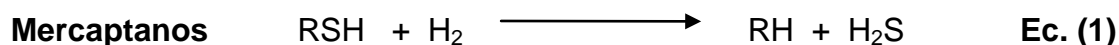


2.1.2 Reacciones de hidrotratamiento

2.1.2 a Reacciones de hidrosulfuración (HDS):

De todos los procesos de refinación de petróleo, la hidrosulfuración es uno de los procesos más importantes y más extensamente estudiados en la actualidad. El objetivo de este proceso de hidrotratamiento es eliminar el azufre de aquellos compuestos organosulfurados presentes en los crudos, mediante el uso de un

catalizador en presencia de hidrógeno. En este proceso se induce la ruptura del enlace C-S produciendo el hidrocarburo respectivo y sulfuro de hidrógeno como se muestra en las siguientes ecuaciones:

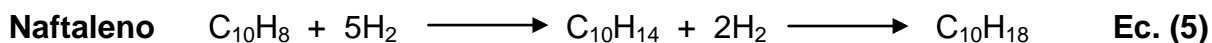
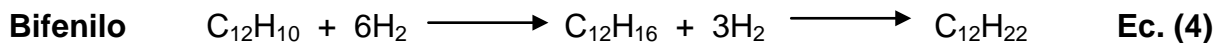


La reactividad de los sustratos frente a la hidrodesulfuración tiene una dependencia crítica con su tamaño y estructura. Se ha reportado que mientras más grande es la molécula, más bajo es el grado de desulfuración alcanzado y que grupos sustituyentes adyacentes al átomo de azufre generalmente retardan la hidrodesulfuración, mientras que grupos sustituyentes distantes del átomo de azufre generalmente incrementan la reactividad del sustrato. Este efecto puede ser atribuido al aumento de la densidad electrónica sobre el átomo de azufre (efecto inductivo). Estos mismos sustituyentes en posiciones adyacentes al átomo de azufre disminuyen la reactividad debido a un efecto estérico ^[6].

En el crudo, el azufre se encuentra en forma de tioles (mercaptanos), sulfuros, disulfuros, tiofenos, benzotiofenos y, en general, tiofenos de orden superior. Para estudiar el mecanismo de la HDS, los investigadores han recurrido al uso de compuestos puros organosulfurados. Las reacciones modelos de mayor interés industrial son las que consideran compuestos de azufre tipo tiofeno, ya que estos son los más representativos de las moléculas de azufre contenidas en las fracciones pesadas del petróleo.

2.1.2 b Reacciones de hidrogenación (HYD):

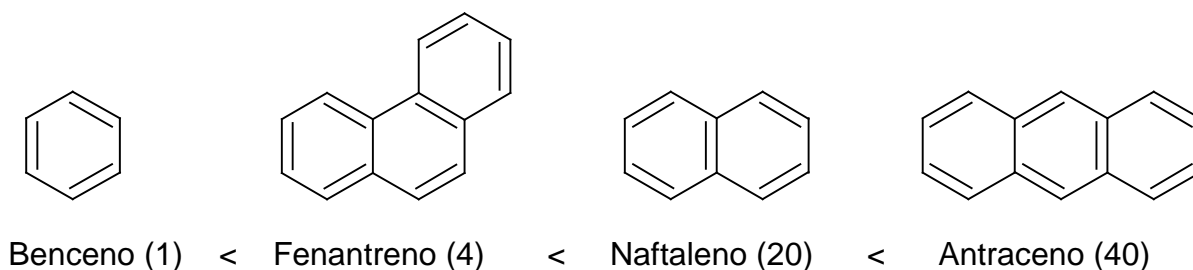
El proceso de hidrogenación es utilizado para eliminar las insaturaciones en las olefinas y diolefinas de las corrientes de refinería, ya que estas tienden a polimerizar. También son hidrogenados parcialmente los compuestos aromáticos y poliaromáticos hacia compuestos hidroaromáticos.



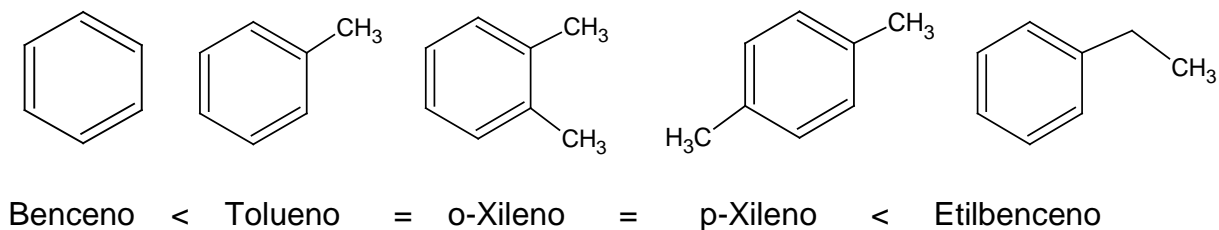
La hidrogenación de olefinas es relativamente sencilla. Se realiza generalmente a una atmósfera de presión de hidrógeno y la reactividad disminuye con un aumento en la longitud de la cadena y con la presencia de sustituyentes adyacentes al doble enlace. Contrario a las olefinas, la hidrogenación de aromáticos requiere de altas presiones de hidrógeno para llevar a cabo la saturación.

Este comportamiento es una consecuencia de la baja reactividad de las estructuras aromáticas como función de la estabilidad que le confiere a la molécula el efecto de resonancia en los sistemas conjugados y parcialmente debido al estrecho equilibrio de presión y temperatura empleadas. En efecto, la hidrogenación de aromáticos está determinada por un equilibrio termodinámico. A presiones de hidrógeno típicas del hidrotratamiento, el incremento de temperatura desplaza la hidrogenación de compuestos aromáticos hasta un límite a partir del cual, aumentos en el valor de la temperatura de operación se traduce en una disminución de la hidrogenación. Mientras mayor es la presión de hidrógeno, mayor es esta temperatura límite.

En un estudio detallado de reactividad de moléculas modelos poliaromáticas, en la reacción de hidrogenación, utilizando catalizadores tipo Ni-Mo/Al₂O₃ sulfurados, la reactividad relativa a un anillo aromático establecida es la siguiente^[6]:



Los números (1, 4, 20 y 40) corresponden a los valores de las constantes de conversión relativas. De este modo, en una serie homóloga, mientras más anillos posea la molécula, más fácil será hidrogenar uno de estos anillos. Sin embargo, el fenantreno, el cual tiene una configuración distinta a la del antraceno, (ambos con tres anillos aromáticos) es mucho menos reactivo, lo que probablemente se deba a la baja densidad electrónica del sistema aromático que conduciría a una fuerza de adsorción mucho más baja. Los sustituyentes sobre el anillo bencénico también aumentan la reactividad frente a la hidrogenación, como lo indica la siguiente serie^[6]:



Para compuestos aromáticos condensados, la hidrogenación del primer anillo externo es rápida, los anillos restantes son más resistentes a la hidrogenación. La razón para la disminución de la reactividad es que la estabilización por resonancia de un anillo en una molécula policíclica condensada es menor que la del benceno.

2.2 Catalizadores utilizados en hidrotratamiento

El hidrotratamiento de los crudos pesados y extrapesados constituye uno de los principales retos en la industria petrolera, específicamente en el área de la catálisis. La efectividad del hidrotratamiento por esta vía depende tanto de la eficiencia del catalizador como de las características de la carga tratada. En el mejoramiento de cargas pesadas la capacidad del catalizador depende de su eficiencia para tratar los asfaltenos, cuya fracción es la de mayor proporción de contaminantes causantes de la pérdida de actividad de los catalizadores^[7].

Los catalizadores comúnmente utilizados a nivel industrial, en reacciones de hidrotratamiento, consisten principalmente de sulfuros de Mo o W promovidos por Ni o Co soportados sobre alúmina. Esta combinación de metales se utiliza debido a que muestra el denominado efecto de sinergia.

2.2.1 Sinergia

La adición de metales de transición tales como Ni, Co o Fe (promotores) a los catalizadores de sulfuro de molibdeno MoS_2 (fase activa), aumenta de manera sustancial la actividad catalítica en las reacciones de hidrotratamiento, con respecto a la obtenida para los catalizadores en donde se encuentran las fases metálicas por separado. La actividad observada en el catalizador promovido es mayor que la suma de las actividades que muestran ellos por separado, por lo que se dice que hay un efecto de sinergia en estos sistemas. Con la finalidad de contribuir en alguna medida, a la comprensión del comportamiento sinérgico que exhiben los catalizadores estudiados en las reacciones de hidrotratamiento, se hará una breve descripción de los modelos más aceptados para explicar el fenómeno de sinergia. Estos modelos son:

2.2.1a Modelo de sinergia por contacto

Para proponer este modelo, Delmon y colaboradores^[6] estudiaron catalizadores no soportados de Co-Mo. Ellos establecieron que existen dos fases en el catalizador, una fase de Co_9S_8 y otra de MoS_2 (Figura 1), y que el efecto promotor del Co proviene del contacto entre estas dos fases. Como resultado de este contacto, sugirieron que se produce una migración del hidrógeno atómico desde la superficie del Co_9S_8 a la superficie de MoS_2 (spill-over). Es así como, cuando co-existen ambas fases, la actividad aumenta debido a que una de ellas (Co_9S_8) proporciona el hidrógeno necesario para la reacción y la otra (MoS_2) el sitio de adsorción de la molécula a desulfurar en donde la reacción se lleva a cabo.

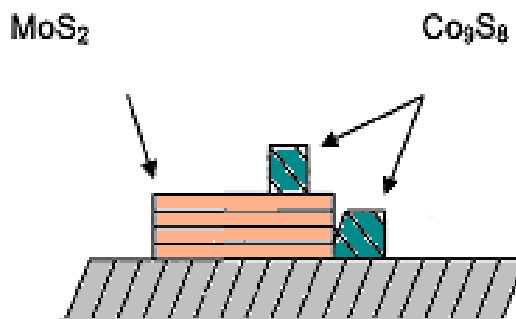


Figura 1. Modelo de sinergia por contacto o de spill-over de hidrógeno

2.2.1 b Modelo de la fase Co-Mo-S^[6]

La observación directa de la fase Co-Mo-S en los catalizadores de Co-Mo, identificada principalmente, por Espectroscopía Mössbauer in situ, Espectroscopía de Absorción de Rayos X y por Espectroscopía de Infrarrojo, permitió a Topsoe^[6] proveer una descripción estructural detallada de los catalizadores Co-Mo y proponer una nueva explicación al efecto promotor. La fase Co-Mo-S consiste en estructuras laminadas de MoS₂ con los átomos promotores de Co localizados en los bordes de los planos del MoS₂ como se puede observar en la Figura 2 (cobalto en la posición D), el cual es el que ejerce el efecto promotor generando vacancias (las cuales se han propuesto como los sitios activos), y por ende un incremento en la actividad.

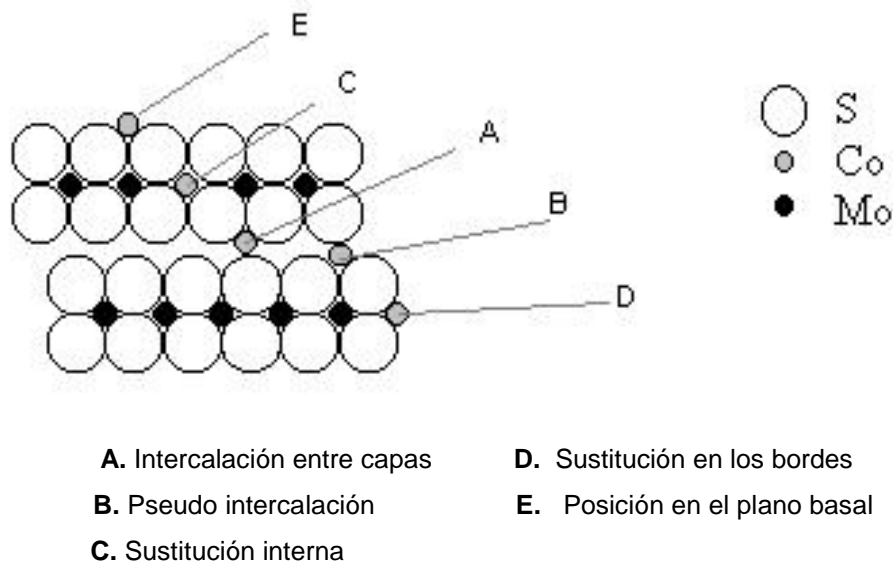


Figura 2. Fase Co-Mo-S. Posiciones del átomo de Co en las láminas de MoS₂

2.3 Ultrasonido

La tecnología ultrasónica ha sido estudiada intensamente en los últimos años debido a sus propiedades particulares (generación de elevadas presiones y temperaturas, entre otras) y a sus amplias aplicaciones. Una de estas aplicaciones está en el campo de los materiales laminares; Chatakondy y colaboradores^[8] en uno de sus trabajos muestran de manera general la influencia del ultrasonido sobre este tipo de sólidos; en él se sostiene que la cavitación aumenta las colisiones interpartículas provocando fragmentaciones; este fenómeno incrementa sustancialmente el área específica disponible en los sólidos y también las velocidades de reacción en la interfase sólido-líquido^[9]. Un ejemplo de este efecto se consigue en la aplicación del ultrasonido al proceso de intercalación molecular llevada a cabo en sólidos inorgánicos laminares^[10].

La adsorción de compuestos orgánicos e inorgánicos entre las láminas de los sólidos laminares permite un cambio sistemático en sus propiedades ópticas, electrónicas y catalíticas. La cinética de intercalación por lo general es extremadamente lenta y las síntesis usualmente requieren altas temperaturas y tiempos de reacción largos. La alta intensidad del ultrasonido incrementa dramáticamente las velocidades de intercalación de un amplio rango de compuestos (incluyendo aminas, metalocenos y agregados de sulfuros metálicos) en varios tipos de sólidos inorgánicos laminares (tales como arcillas, MoS_2 , ZrS_2 , V_2O_5 y sólidos tipo hidrotalcita). Se ha demostrado por microscopia electrónica de barrido hecha a los sólidos laminares, junto con estudios cinéticos^[11], que el origen del incremento observado en las velocidades de reacción proviene de la fragmentación de las partículas y a una menor extensión del daño en la superficie. Para entender mejor lo anteriormente expuesto haremos un breve de resumen acerca del ultrasonido:

El ultrasonido (US) es la parte del espectro del sonido con frecuencia de aproximadamente entre 16 KHz y los 10 MHz, que cae fuera del rango normal de audición del ser humano. Este a su vez puede dividirse en tres zonas: el ultrasonido de poder (20 – 100 KHz) empleado en reacciones químicas, el ultrasonido de alta frecuencia (100KHz – 1MHz) empleado en los sonares submarinos y el ultrasonido diagnóstico (1 – 10MHz) empleado en medicina para imágenes ultrasónicas^[12]. Los efectos químicos del ultrasonido son derivados de la creación, expansión y destrucción de pequeñas burbujas que aparecen cuando un líquido es irradiado. Este fenómeno, denominado “cavitación”, genera altas temperaturas y presiones en puntos definidos dentro del líquido (burbujas o cavidades). El líquido circundante enfría rápidamente las burbujas de cavitación del medio; por eso una cavidad del tamaño de unas micras desaparece en menos de 1/1000000 de segundo. La temperatura de cavitación varía entre 1000 a 10000 K, pero más frecuentemente entre 4500 y 5500 K.

Hay que mencionar que la radiación acústica es “energía mecánica” que se transforma en energía térmica (principalmente) a través del fenómeno de la cavitación. Los equipos utilizados para producir la mencionada radiación se basan en el efecto piezoeléctrico. El ultrasonido se genera al aplicar un campo eléctrico a las caras de un cristal, lo que ocasiona el desplazamiento de los iones que, por fuerzas electrostáticas, producen una deformación mecánica y de esta manera se convierte la energía eléctrica en energía vibracional (sonido).

2.4 Sólidos tipo hidrotalcita (HTLC´s)^[13]

Los sólidos tipo hidrotalcitas (HTLC´s, Hydrotalcite Like Compounds) pertenecen a la familia de los llamados hidróxidos dobles laminares (LDH´s, Layered Double Hydroxides); la estructura de este tipo de material puede ser visualizada partiendo de la conformación de la brucita, en la cual el ión Mg^{2+} está rodeado por seis grupos hidroxilo en una coordinación octaédrica, y estos octaedros están conectados compartiendo bordes, formando hojas o láminas infinitas. Dichas láminas se sitúan una encima de la otra formando una red laminar la cual se mantiene a través de enlaces de hidrógeno. Si uno de los iones Mg^{2+} es sustituido por un catión trivalente que tenga un radio iónico parecido, la carga positiva de la lámina se incrementa. Para mantener la electroneutralidad, se posicionan aniones en las intercapas junto al agua de cristalización que queda ocluida durante la formación de las láminas.

Las láminas contienen ambos, cationes bi y trivalentes ocupando huecos octaédricos al azar dentro de la configuración cerrada de los grupos hidroxilo, y los

constituyentes de las intercapas, concretamente el anión y el agua, también están ubicados al azar y además poseen un elevado grado de movilidad (ver figura 3). Estos materiales poseen la fórmula general $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}]_{x/n} \cdot m H_2O$ donde M(II) y M(III) son una variedad de cationes metálicos bivalentes y trivalentes, A es el anión de la intercapa, n es su carga, x puede tener valores entre 0,1 y 0,5 (ver apartado 2.4.1 b) y m es el número de moléculas de agua de hidratación (generalmente vale 4).

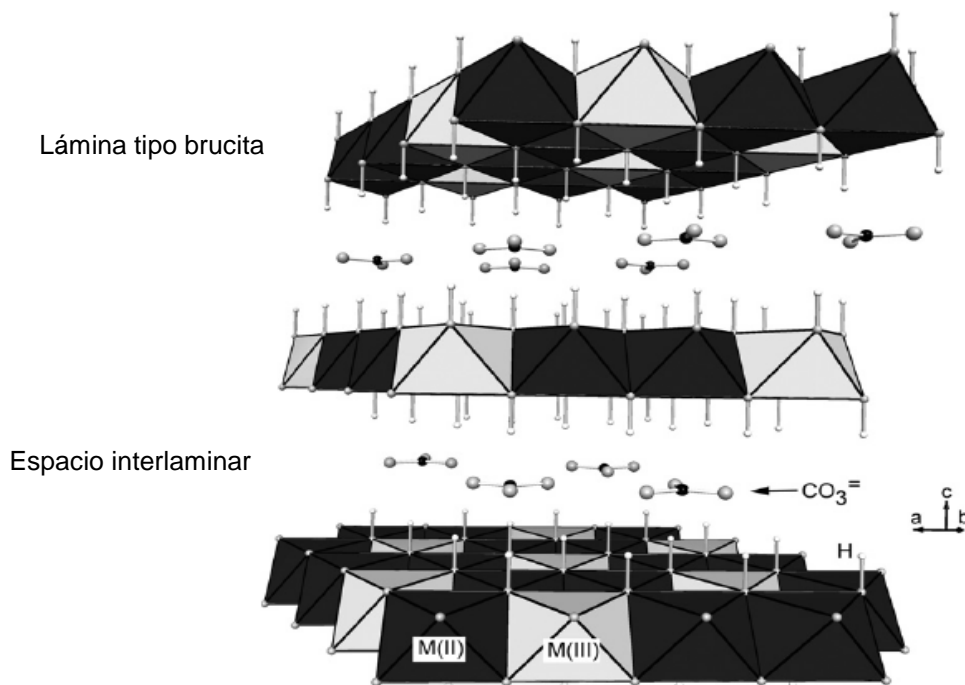


Figura 3. Estructura de un LDH

La siguiente tabla muestra la composición de algunos LDH's y sus respectivos nombres mineralógicos^[14]:

Tabla 3. Composición de algunos LDH's

Cationes		Aniones	Nombre del mineral	
M(II)	M(III)	A ⁿ⁻	Romboédrico	Hexagonal
Mg	Al	CO ₃ ²⁻	Hidrotalcita	Manasita
Mg	Al	OH ⁻	Meixnerita	-
Mg	Cr	CO ₃ ²⁻	Stichita	Barbentonita
Mg	Fe	CO ₃ ²⁻	Piroaurita	Sjogrenita
Mg	Fe	Cl ⁻	Iowaita	-
Mg	Mn	CO ₃ ²⁻	Desautelsita	-
Mg,Fe	Al	Cl ⁻	Cloromagaluminita	-
Ni	Al	CO ₃ ²⁻	Eardliyita	Takovita
Ni	Fe	CO ₃ ²⁻	Reevesita	Honesita

El apilamiento de las láminas tipo brucita puede tener dos simetrías distintas, romboédrica y hexagonal. Las dos formas sólo se pueden distinguir por difracción de rayos X, pues presentan las mismas propiedades y su descomposición térmica es similar. La simetría romboédrica es la de más fácil obtención, mientras que la fase hexagonal es la más estable a temperaturas elevadas. Según su simetría las láminas pueden representarse como en la figura 4, donde se puede evidenciar la periodicidad de las láminas según la secuencia BC-CB-BC (dos láminas por celda unidad con simetría hexagonal), y BC-CA-AB-BC (3 láminas por celda unidad con simetría romboédrica).

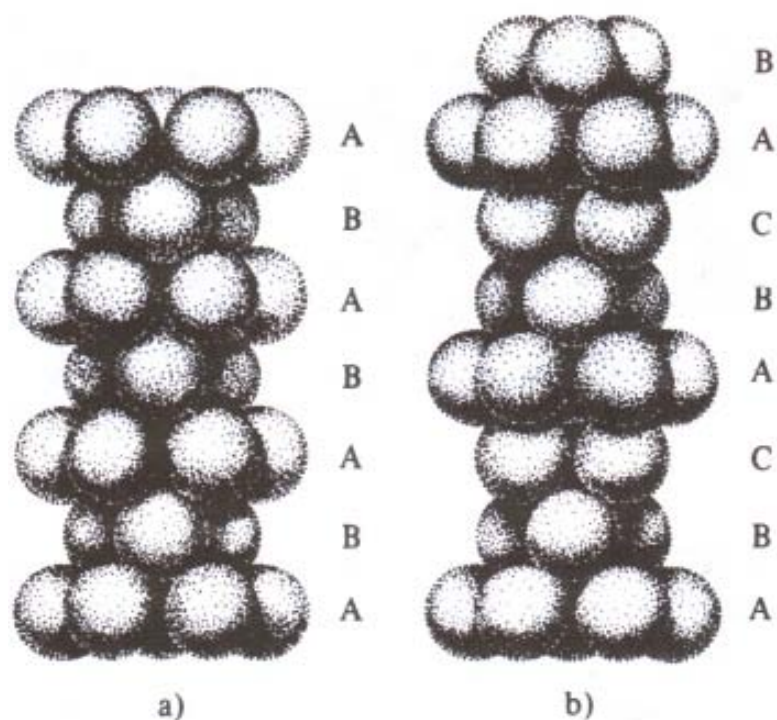


Figura 4. Simetrías de un LDH: a) romboédrica y b) hexagonal

Para ambas simetrías la celda unidad se caracteriza por los parámetros a y c . En la simetría romboédrica (3R), $c=3c'$, donde c' es el espesor de una lámina formada por una capa de brucita y una intercapa (espaciamiento basal); mientras que en la simetría hexagonal (2H), $c=2c'$. Para calcular este valor generalmente se toma como referencia el pico atribuido al plano de reflexión cristalográfico [003] obtenido por difracción de rayos x; mientras que para calcular el valor de a se toma el pico atribuido al plano de reflexión [110] y es igual a dos veces la distancia interplanar d_{110} .

2.4.1 Generalidades de los sólidos tipo LDH's

2.4.1 a Naturaleza de los cationes^[14]

Una gran diversidad de metales bivalentes y trivalentes forman estructuras tipo LDH acomodándose en los huecos octaédricos del empaquetamiento de grupos OH de las láminas tipo brucita, siempre y cuando posean radios iónicos no muy diferentes al del ion Mg^{2+} . Por ejemplo, el Be^{2+} es muy pequeño para poder coordinarse octaédricamente; por otro lado tanto el Ca^{2+} como el Ba^{2+} son demasiado grandes. De hecho, estos metales forman otro tipo de estructuras (como aluminatos, óxidos o hidróxidos), aunque se han reportado LDH's con baja cantidad de Ca^{2+} dentro de las láminas tipo brucita^[14]. La tabla 4 muestra los radios iónicos de varios metales a modo de comparación:

Tabla 4. Radios iónicos de algunos cationes (Å)

M^{2+}	Be	Mg	Cu	Ni	Co	Zn	Fe	Mn	Cd	Ca
Radio iónico	0,30	0,65	0,69	0,72	0,74	0,74	0,76	0,80	0,97	0,98
M^{3+}	Al	Ga	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	In
Radio iónico	0,50	0,62	0,62	0,63	0,64	0,66	0,69	0,74	0,76	0,81

2.4.1 b El valor de x ^[14]

El parámetro x se define como:

$$x = \frac{M^{3+}}{M^{3+} + M^{2+}} \quad \text{Ec. (6)}$$

Las estructuras tipo LDH's pueden existir en el rango de valores de x comprendido entre 0,1 y 0,5, aunque muchos estudios han puesto en evidencia que es posible obtener LDH's totalmente puros solo para $0,2x \leq 0,33$. Para valores de x por encima del rango mostrado se pueden obtener tanto LDH's puros como otros compuestos con estructuras distintas (generalmente espinelas). En algunos casos la formación de fases puras de LDH's se ha reportado cuando se emplea un exceso de iones Al^{3+} . En dichos casos es probable la formación de $Al(OH)_3$ amorfo, el cual es indetectable por difracción de rayos X.

Para valores superiores a 0,33 se incrementa el número de octaedros de Al que pueden llevar a la formación de $Al(OH)_3$; por el contrario valores inferiores conducen a un aumento de la densidad de octaedros de Mg en las láminas tipo brucita, los cuales actúan como núcleos para la formación de $Mg(OH)_2$.

2.4.1c Naturaleza del anión^[14]

Prácticamente no existe limitación en el tipo de anión que puede neutralizar la carga positiva de las láminas tipo brucita, la única limitante está relacionada con la

preparación de fases puras y bien cristalizadas. Se han logrado obtener LDH's con los siguientes aniones en la intercapa:

1. Aniones inorgánicos: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , NO_3^- , OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , WO_4^{2-} , etc.
2. Heteropoliácidos: $PMo_{12}O_{40}^{3-}$, $PW_{12}O_{40}^{3-}$, $W_7O_{24}^{6-}$, $V_{10}O_{28}^{6-}$, entre otros.
3. Ácidos orgánicos: adípico, oxálico, succínico, malónico, acil y arilsulfonatos, clorocinámico y complejos organometálicos.

El número, el tamaño, la orientación y la fuerza de los enlaces entre los aniones y los grupos hidroxilo de las láminas tipo brucita determinan el espesor del espacio interlaminar. Los valores de c' se calculan a partir de la reflexión del primer plano basal d_{003} ; mientras que el valor de a no se ve afectado por la naturaleza del anión. El tamaño del espacio interlaminar es la diferencia entre c' y $4,8 \text{ \AA}$ (espesor de una lámina tipo brucita); así, se ha demostrado que c' aumenta linealmente con el número de átomos de carbono, para el caso de aniones orgánicos, y para los halógenos es proporcional al radio aniónico.

Sin embargo, los bajos valores observados para el CO_3^{2-} y el OH^- , así como también los elevados valores para el NO_3^- , y la diferencia entre ClO_4^- y SO_4^{2-} (los cuales poseen radios iónicos semejantes) no pueden ser explicados teniendo como base el tamaño del anión (ver tabla 5).

Tabla 5. Valores de c' para diferentes aniones

Anión	OH^-	CO_3^{2-}	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	ClO_4^-
c' (Å)	7,55	7,65	7,66	7,86	7,95	8,16	8,79	8,58	9,20

2.5 Polioxometalatos^[15,16]

El término polioxometalato (POM) es aplicado en general a un grupo sumamente grande de clusters aniónicos conformados por oxoaniones de metales de transición unidos entre sí por puentes con dichos aniones óxido. El término es aplicado usualmente a agregados de 3 o más átomos de metales de transición, generalmente de los grupos 5 y 6 de la tabla periódica en altos estados de oxidación (configuraciones electrónicas d^1 y d^0), por ejemplo (V^{5+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} y Mo^{6+} , W^{6+}).

El anión fosfomolibdato $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, fue descubierto en 1826. Una estructura parecida, el anión fosfotungstato fue determinada en 1934, y es llamada la estructura de Keggin en honor a su descubridor. En los años posteriores se siguieron descubriendo nuevas estructuras fundamentales, como el ión de Wells-Dawson, determinándose su química y sus aplicaciones como catalizadores. Las investigaciones realizadas han llevado a la aparición de nuevas áreas y estructuras de interés como lo son:

- a. El descubrimiento de polioxomolibdatos de gran tamaño y altamente simétricos, como los aniones azules de molibdeno.

- b. Numerosos materiales híbridos orgánicos/inorgánicos que contienen núcleos de POM.
- c. Desarrollo de nuevos materiales con POM's que exhiben propiedades magnéticas y ópticas anormales.
- d. Potenciales aplicaciones medicinales, en especial anti- tumoral y anti- viral.

2.5.1 Estructuras de polioxometalatos fundamentales^[15,16]

Uno de los primeros polioxometalatos identificados fue el ión de Keggin, cuya estructura es común tanto a molibdatos como tungstatos con heteroátomos centrales diferentes. El ión hexamolibdato, por ejemplo, es un isopolioxometalato, mientras que las estructuras tipo Keggin, Dawson, y los aniones tipo Anderson (mostrados en la figura 5) son heteropolioxometalatos. Las estructuras tipo Keggin y Dawson poseen heteroátomos coordinados tetraédricamente, como P o Si; mientras que los aniones tipo Anderson poseen un átomo central coordinado octaédricamente, por ejemplo Al.

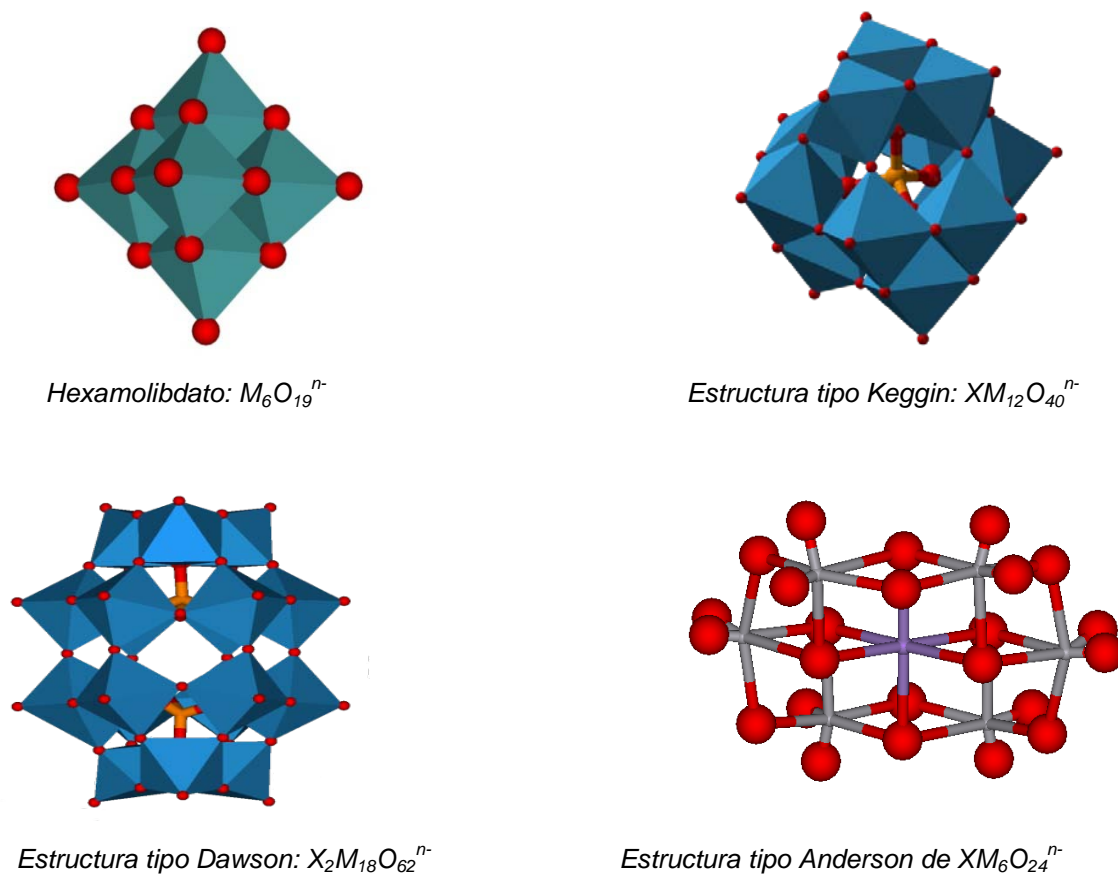


Figura 5. Polioxometalatos

2.5.2 Constituyentes de un polioxometalato^[15,16]

Los átomos metálicos que conforman la red cristalina (llamados *addenda atoms* en los *heteropolianiones*) son típicamente Mo, W, Nb y V. Cuando más de un elemento está presente en la red cristalina, el agregado es llamado un agregado tipo "mixed addenda".

Los ligandos coordinados a los átomos de metal que moldean la estructura puenteada son generalmente los iones óxido, pero otros elementos, como S y Br, pueden sustituir algunos de los iones óxido. También se han conseguido POM's estables, coordinados con nitrosilos y grupos alcoxi.

La celda unitaria básica está conformada por bloques poliédricos, con 4, 5, 6 ó 7 centros metálicos coordinados. Estas unidades generalmente comparten bordes y/o vértices (el compartimiento de caras es poco común, pero no desconocido, por ejemplo el ión $\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}^{8-}$ tiene caras octaédricas compartidas con átomos de Mo en los vértices de un icosaedro). La unidad más común para los polimolibdatos es el arreglo octaédrico MoO_6 , que es un octaedro distorsionado, en donde unos de los enlaces Mo-O es más corto que el resto.

Gran cantidad de elementos diferentes, con variedad de estados de oxidación y números de coordinación, pueden actuar como heteroátomos de los polioxometalatos. Algunos ejemplos se presentan a continuación:

- a. Coordinación 4 (tetraédrica): en las estructuras tipo Keggin, Dawson (por ejemplo PO_4 , SiO_4 , AsO_4).
- b. Coordinación 6 (octaédrica): en estructuras tipo Anderson (por ejemplo $\text{Al}(\text{OH})_6$, TeO_6).
- c. Coordinación 8 (antiprisma cuadrado) en $[(\text{CeO}_8) \text{W}_{10}\text{O}_{28}]^{8-}$.
- d. Coordinación 12 (icosaédrica) en $[(\text{UO}_{12}) \text{Mo}_{12}\text{O}_{30}]^{8-}$.

2.6 Técnicas de caracterización

2.6.1 Análisis elemental^[17]

Comúnmente, el contenido metálico de una muestra se analiza por espectroscopia de absorción atómica, la cual se basa en gran medida en la ley de Beer-Lambert. En resumen, los electrones de los átomos pueden ser promovidos a orbitales más energéticos mediante la absorción de cierta cantidad de energía (es decir, luz de una determinada longitud de onda). Esta cantidad de energía (o longitud de onda) se refiere específicamente a una transición de electrones en un elemento particular, y en general, cada longitud de onda corresponde a un solo elemento, pudiéndose obtener una señal que es proporcional a la concentración del elemento que se mide.

2.6.2 Fisorción de Nitrógeno: área BET^[18]

La técnica de fisorción de N₂ es una de las más utilizadas para determinar el área específica y la distribución de tamaño de poros, como parámetros importantes en la caracterización de un sólido. Para que las medidas con esta técnica sean fiables se deben conocer los mecanismos de fisorción así como su dependencia con la porosidad. El fenómeno de fisorción se produce cuando un gas adsorbible se pone en contacto con la superficie de un sólido, mediante interacciones de tipo Van der Waals, produciéndose un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase

gaseosa. Este proceso depende de la presión y la temperatura, de manera que la adsorción física de los gases en los sólidos aumenta cuando la temperatura decrece y cuando la presión aumenta. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede representar en una isoterma de adsorción.

El proceso de fisisorción de nitrógeno se conduce a temperatura criogénica, normalmente a la del nitrógeno líquido (77,35 K a presión atmosférica). La cantidad de gas adsorbida se expresa como el volumen en las condiciones estándar de presión y temperatura, mientras que la presión se expresa como presión relativa (presión de gas en cada punto dividido por la presión de saturación del gas adsorbido). Según la I.U.P.A.C., en función del tamaño de poro, existe la siguiente clasificación:

- a. Macroporos: el tamaño de los poros es superior a 500 Å (50 nm).
- b. Mesoporos: los poros presentan un tamaño cuya anchura está comprendida entre los 20 y los 500 Å.
- c. Microporos: el tamaño de los poros es inferior a los 20 Å.

Estos límites son bastante arbitrarios ya que el mecanismo de llenado de los poros depende de la forma de los mismos y de las interacciones adsorbato-adsorbente. Por otro lado, la fisisorción en los poros transcurre en dos etapas: la adsorción en monocapa/multicapa y la condensación capilar. En la adsorción en monocapa, las moléculas de adsorbato se adsorben en la superficie del sólido, mientras que en la multicapa, las moléculas se adsorben en capas consecutivas. La condensación capilar viene acompañada normalmente por el fenómeno de histéresis, lo cual implica que el proceso de adsorción no coincide con el de desorción. Este fenómeno nos da información del tipo y forma de los poros que posee el material.

El método más utilizado para la determinación de las áreas específicas es el método BET, basado en la isoterma de Brunauer, Emmet y Teller. La teoría BET está

basada en la desarrollada por Langmuir, incorporando el concepto de multicapa, donde las fuerzas activas en la condensación de gases son también responsables de la energía de enlace en la adsorción multicapa. Se tienen en cuenta las siguientes consideraciones:

- a. No existen centros preferentes de adsorción porque todos ellos tienen la misma energía superficial.
- b. No existen interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas.
- c. Las fuerzas de condensación son activas en la adsorción.

La expresión 7 es la ecuación BET en su forma lineal. Esta ecuación debe generar una línea que intercepta en $1/V_m C$ y con pendiente $(C - 1)/V_m C$

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{V_m C P_0} \quad \text{Ec. (7)}$$

donde: P : presión de equilibrio de adsorción

P_0 : Presión de saturación del nitrógeno a 77 K.

V : Volumen de gas adsorbido a la presión P.

V_m : Volumen de gas de la monocapa.

C : Constante de adsorción.

Con este método se determina el V_m (volumen o capacidad de la monocapa), con el que se podría calcular el área específica A_s ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) a partir de la ecuación 8.

$$A_s = \frac{V_m N_A a_m}{m V_0} \quad \text{Ec. (8)}$$

donde N_A es el número de Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$), m es la masa de muestra adsorbente, V_0 es el volumen molar de gas (22414 cm^3) y a_m es la sección transversal de la molécula de adsorbato. En este caso, la molécula de adsorbato considerada es el N_2 , y su sección es de $16,2 \text{ \AA}^2$.

Generalmente, las isothermas pueden seguir una de las 6 formas existentes, según se muestra en la figura 6. Las cinco primeras fueron asignadas por Brunauer, y la sexta fue reportada posteriormente. Todas ellas representan el volumen adsorbido a una determinada presión, y permiten calcular el área específica, y el tamaño y volumen de los poros. Las isothermas constan de una rama de adsorción y una de desorción, produciéndose histéresis cuando la isoterma de adsorción no coincide con la de desorción.

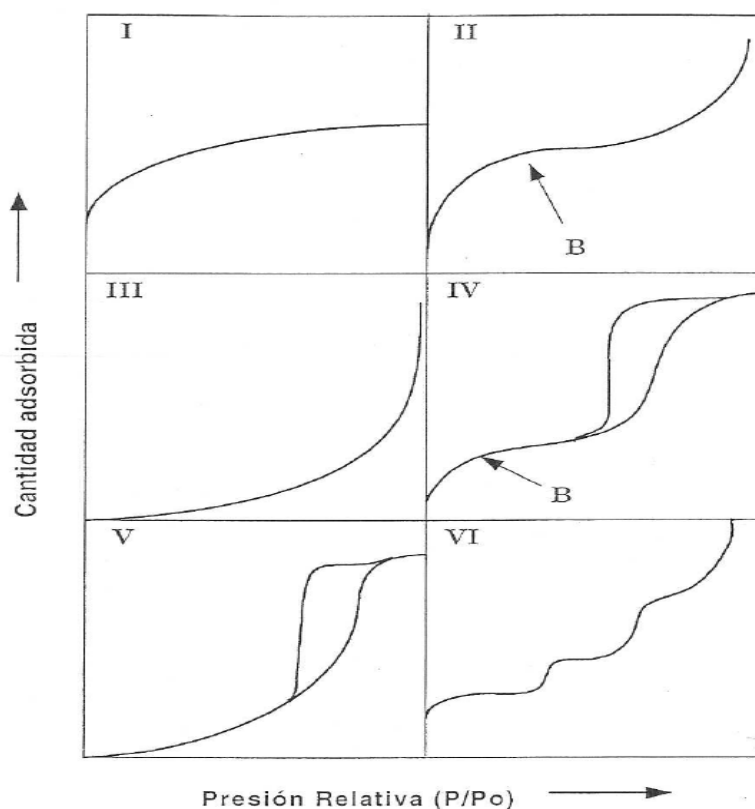


Figura 6. Tipos de isothermas de adsorción

La isoterma de tipo I es característica de materiales que tienen poros extremadamente pequeños o microporos. Las de tipo II y IV son indicativas de materiales no porosos o bien, de materiales que presentan poros relativamente grandes. Concretamente, en las isotermas de tipo II se considera una adsorción en monocapa-multicapa. Se define un punto B en la isoterma, que señala el momento en que la monocapa está completa y empieza la adsorción en multicapa. En las de tipo IV, son característicos los ciclos de histéresis, conocidos por la condensación capilar producida en los mesoporos, así como los límites de cantidad adsorbida a elevada presión relativa. Las de tipo III y V se dan en condiciones en las que las moléculas de N_2 tienen más afinidad hacia ellas mismas y no hacia el sólido, aunque son isotermas poco frecuentes. La de tipo VI raramente se presenta e indica un sólido no poroso con una superficie completamente uniforme.

Los ciclos de histéresis aparecen en la zona de multicapa de las isotermas de fisorción debido a la condensación capilar en estructuras mesoporosas y pueden también presentar una variedad de formas. En la figura 7 se muestran los ciclos de histéresis reportados, en donde los denominados como H1 y H4 representan tipos extremos de este fenómeno. En el primer caso, la isoterma de adsorción es vertical y paralela a la de desorción, mientras que en el segundo caso, las dos isotermas son paralelas y horizontales. El de tipo H1 corresponde a materiales con poros tubulares o empaquetamientos de esferas uniformes, dispuestos de forma regular, y que por tanto, muestran una distribución de tamaño de mesoporos estrecha. El de tipo H4 se asocia a poros estrechos en forma de rendija, con presencia de microporosidad.

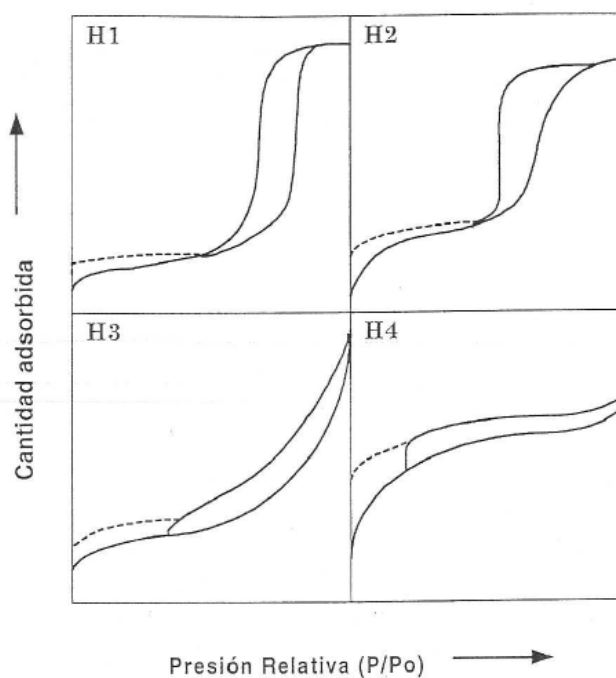


Figura 7. Ciclos de histéresis

Las isothermas del tipo H2 y H3 pueden considerarse como situaciones intermedias entre las anteriores. En H2, la distribución de tamaños y formas de poro no están del todo bien definidas, aunque pueden asociarse a poros con un diámetro grande pero con una pequeña apertura. Los de tipo H3 se asocian a materiales con forma de placas, dando lugar a poros en forma de rendija. Las líneas de trazos de la figura 7 representan la histéresis a bajas presiones en materiales microporosos, debido a la retención irreversible de moléculas en la entrada de los poros o por hinchamiento de la estructura.

2.6.3 Difracción de rayos X^[17]

La técnica de difracción de rayos X es una herramienta de importancia primordial para la elucidación de la cristalinidad de una estructura, así como en la identificación cualitativa y cuantitativa de los compuestos que la conforman. Cuando un haz estrecho de radiación de rayos X alcanza la superficie de un cristal a cualquier ángulo de incidencia, una porción de ellos es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra en la segunda capa de átomos, donde otra fracción de radiación vuelve a dispersarse, y la que queda vuelve a penetrar en una tercera capa, y así sucesivamente. La radiación difractada sale con un ángulo igual al de entrada, por lo que respecto al ángulo de incidencia, la radiación difractada sale con un ángulo 2θ (ver figura 8).

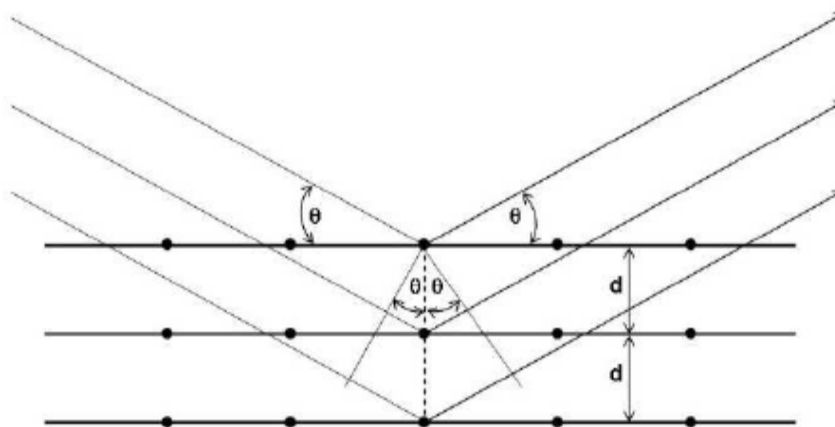


Figura 8. Difracción de rayos x por un cristal

Los tubos de rayos X tienen un vacío permanente y poseen un filamento de wolframio incandescente, que actúa como cátodo, proporcionando los electrones que son acelerados contra el ánodo mediante una diferencia de potencial de entre unos 20 a 100 kV. Aproximadamente un 98% de la energía de los electrones se transforma en calor, y por ello, el ánodo debe ser de un material de elevada conductividad térmica, normalmente cobre, y este debe estar refrigerado.

Para que la difracción de rayos X ocurra tienen que cumplirse dos requisitos: (i) que el espaciado entre las capas de átomos del material sea similar a la longitud de onda de la radiación y (ii) que los centros de dispersión estén distribuidos de forma regular en el espacio. En 1912, W.L. Bragg estudió la difracción de rayos X en cristales, tal como se muestra en la figura 8.

La intensidad de la radiación difractada es función de la distancia entre los planos del cristal de la estructura del material y del mismo ángulo θ . Para realizar el análisis de difracción de rayos X se realiza un barrido desde ángulos θ pequeños hacia ángulos altos. La radiación difractada se recoge por un detector móvil que va siguiendo la dirección de los rayos difractados. Finalmente se obtiene un difractograma que representa la intensidad de la radiación difractada en función del ángulo θ o 2θ .

La ley de Bragg indica la relación entre el ángulo de la radiación difractada θ , el espaciado reticular d_{hkl} y la longitud de onda λ de la radiación de rayos X, según la ecuación 9:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \operatorname{sen}\theta \qquad \text{Ec. (9)}$$

siendo n un número entero.

Según el tipo de muestra, la técnica puede usarse con dos configuraciones:

- a. Difracción de polvo cristalino.
- b. Difracción de monocristal.

La información que se puede obtener a partir del difractograma es la siguiente:

- a. Espaciado interplanar.
- b. Índices de Miller (hkl).
- c. Dimensiones de la celda unidad y tipo de red.
- d. Intensidad de las reflexiones.
- e. Identificación relativa de los compuestos cristalinos.
- f. Análisis cuantitativo de mezclas cristalinas.
- g. Determinación de tamaños de cristal a partir de la anchura del pico de difracción.

El tamaño de cristal se determina mediante la ecuación de Scherrer (ecuación 10), que relaciona el diámetro de la partícula cristalina con la anchura de pico del difractograma de rayos X.

$$F_{hkl} = \frac{k\lambda}{b \cos \theta} \quad \text{Ec. (10)}$$

donde b es el tamaño del cristalito, λ es la longitud de onda utilizada, θ es el ángulo de difracción, k es la constante de Scherrer (suele tomar el valor de 0,9) y F_{hkl} es la anchura del pico a la altura media en radianes.

La ecuación de Scherrer tiene sus límites de aplicabilidad, principalmente debido a que fue derivada asumiendo que el pico de difracción está asociado con una familia de planos cristalinos en un tamaño de cristal limitado, haciendo la aproximación de que se tienen estructuras cristalinas fundamentales (redes cristalinas)^[19]. La existencia de imperfecciones en el cristal o incluso la elevada proporción de átomos en su superficie (anomalías), hacen que el pico de difracción presente un ensanchamiento (broadening), principalmente cuando los cristalitos están por debajo de los 100 nm. En el caso más simple en donde la partícula está libre de estrés, es decir, sin anomalías estructurales o imperfecciones, el tamaño del cristalito puede ser estimado a partir de un solo pico de difracción; pero en los casos en donde exista estrés del material, debe ser empleado un método más adecuado que involucre una mayor cantidad de picos de difracción.

2.6.4 Espectroscopia FT-IR^[17]

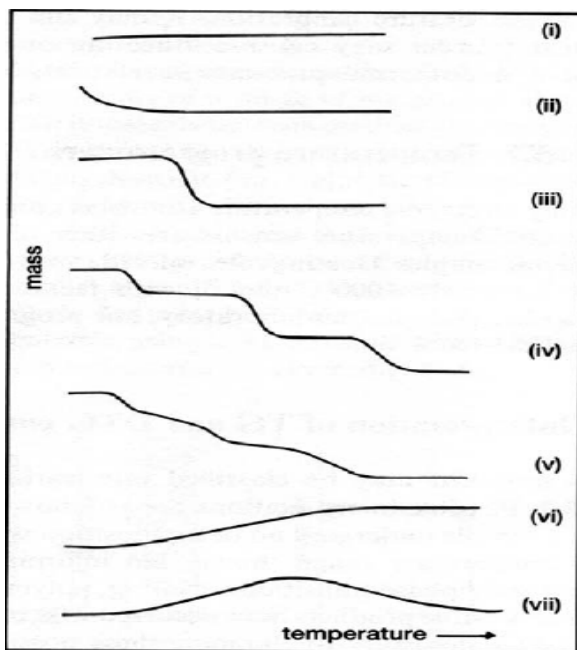
La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier tiene una gran aplicación en el análisis cualitativo y cuantitativo, utilizándose principalmente en la identificación de compuestos orgánicos. El espectro infrarrojo se divide en tres regiones denominadas infrarrojo cercano, medio y lejano, lo que corresponde a longitudes de onda entre 0,78 y 1000 μm . La mayoría de aplicaciones se han centrado en la región del infrarrojo medio comprendida entre los 4000 y los 400 cm^{-1} (de 2,5 a 25 μm). Las unidades para medir la radiación infrarroja pueden ser la longitud de onda λ (μm) o el número de onda ν (cm^{-1}). En la ecuación 11 se muestra la relación que existe entre ambas:

$$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{10^{-4}}{\lambda (\mu\text{m})} \quad \text{Ec. (11)}$$

El número de onda es directamente proporcional a la energía E o la frecuencia mediante la ecuación de Planck. Para absorber radiación infrarroja, la molécula experimenta un cambio neto en su momento dipolar, debido a su movimiento de vibración y de rotación. La identificación de compuestos mediante esta técnica se lleva a cabo en dos etapas. La primera implica la determinación de grupos funcionales en la región de frecuencias de grupo, que abarca la zona 3600 a 1200 cm^{-1} . La segunda etapa consiste en la comparación del espectro desconocido con espectros de compuestos puros que contienen los grupos funcionales encontrados en la primera etapa. Así, la región de la huella digital entre 1200 y 600 cm^{-1} es útil ya que las diferencias en la estructura molecular generan cambios importantes en la distribución de picos en el espectro.

2.6.5 Análisis termogravimétrico y termodiferencial (TGA-DTA)^[17]

En un análisis termogravimétrico (TGA) se registra la pérdida masa de forma continua, de una muestra colocada en atmósfera controlada, en función de la temperatura y del tiempo. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma (ver figura 9) o curva de descomposición térmica y se utiliza en el estudio de descomposición o calcinación de materiales.



Interpretación de las curvas

- i) No hay pérdida aparente de peso.
- ii) Rápida pérdida de masa inicial (desorción, secado).
- iii) Descomposición en un solo paso.
- iv) Descomposición multietapas.
- v) Descomposición multietapas pero con inestabilidad de los productos.
- vi) Ganancia de peso.
- vii) Ganancia de peso con pérdida subsecuente de la misma.

Figura 9. Termogramas típicos

Los equipos comerciales constan de una balanza analítica sensible, un horno, un sistema de gas, y un ordenador para el control del instrumento y adquisición de datos. Durante la descomposición de la muestra, el termograma va mostrando distintas etapas, pudiéndose con ello representar el gráfico de su derivada, a la vez que también pueden registrarse cambios de temperaturas durante el proceso (análisis térmico diferencial, DTA). Esta derivada proporciona información complementaria a la obtenida en el termograma ordinario. Entre la información que nos puede suministrar esta técnica tenemos:

- a. Estabilidad térmica.
- b. Humedad (agua libre).
- c. Agua cristalización.
- d. Retención de solventes.
- e. Pureza de una sustancia.
- f. Cambios de fase.
- g. Calores asociados.
- h. Inflamabilidad.
- i. Sitios ácidos.

2.6.6 Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS)^[20,21]

La reflectancia difusa representa actualmente una de las técnicas experimentales más poderosas que permite obtener información acerca de la estructura electrónica de los componentes que conforman sistemas heterogéneos dispersos, tanto de sus superficies externas como de las internas. Dicha técnica se centra en el estudio de la radiación reflejada por la muestra, la cual puede ser especular o difusa.

La reflectancia especular viene descrita por las leyes de Fresnel y predomina cuando el material sobre el que se produce la reflexión tiene valores altos de coeficientes de absorción para la longitud de onda incidente; cuando la penetración de la radiación es muy pequeña en comparación con la longitud de onda y cuando las dimensiones de la superficie reflectante son mucho mayores que la longitud de onda empleada.

La reflectancia difusa tiene lugar en todas las direcciones de la superficie como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión, y predomina cuando los materiales de la superficie reflectante son débilmente absorbentes a la longitud de onda incidente y cuando la penetración de la radiación es grande en relación a la longitud de onda.

Las teorías de dispersión de luz pueden ser clasificadas en dos grupos. En el primero, las magnitudes de los coeficientes de dispersión, las distribuciones angulares de la luz dispersada, y de otras propiedades, como la distribución de la polarización y la longitud de onda, son derivadas de las propiedades de las partículas individuales que componen el medio turbido y de los mecanismos de procesos elementales implicados en la dispersión. Uno de las primeras teorías de este estilo fue la de Rayleigh acerca del efecto Tyndall para partículas pequeñas, y el trabajo de Mie acerca de partículas esféricas grandes, dieléctricas y no absorbentes.

El segundo grupo contiene las teorías fenomenológicas que son mucho más sencillas y pueden ser verificadas experimentalmente. Desafortunadamente, también son de aplicabilidad limitada, por ser restringidos prácticamente a la dispersión de la luz difusa. Aunque parten de puntos de vista diferentes, son casos más o menos especiales de uno más general, el presentado por Kubelka.

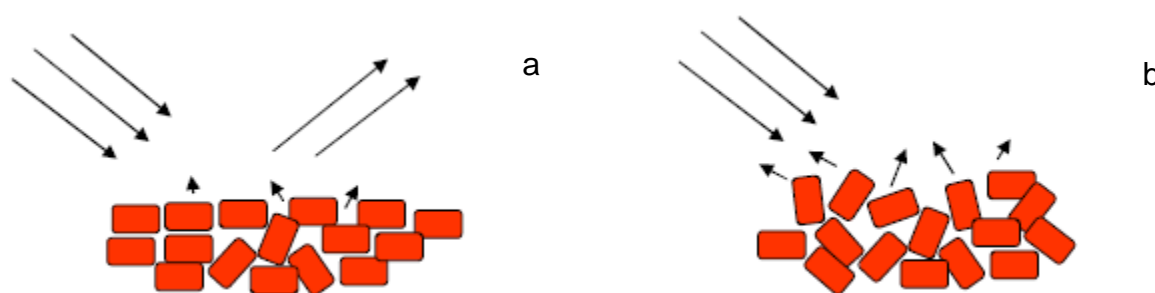


Figura 10. a) Reflectancia especular y b) reflectancia difusa

Las medidas de reflectancia, en condiciones normales, contienen las dos componentes de la reflexión. La componente especular contiene escasa información sobre la composición, por lo que su contribución se minimiza con la posición del detector respecto a la muestra (para la reflectancia difusa se usa un ángulo de 45°), mientras que la componente difusa es la que aporta información útil acerca de la muestra. La reflectancia difusa se explica por la teoría de Kubelka-Munk. Esta teoría asume que la radiación que incide en un medio dispersante sufre simultáneamente un proceso de absorción y dispersión, de forma que la radiación reflejada puede describirse en función de las constantes de absorción k y de dispersión s . La ecuación 12 representa la función de Kubelka-Munk.

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad \text{Ec. (12)}$$

Donde R es la reflectancia absoluta de la muestra, que es la fracción de radiación incidente que es reflejada. En análisis cuantitativo la ecuación puede escribirse en función de la concentración del analito c como:

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} = \frac{ac}{s} \quad \text{Ec. (13)}$$

Siendo a la absorptividad molar

En la práctica, en vez de utilizar la reflectancia absoluta R_{∞} se utiliza la reflectancia relativa R que es la relación entre las intensidades de luz reflejadas por la muestra y por un estándar. El estándar es un material estable, con una elevada y relativamente constante reflectancia absoluta, tal como el teflón, sulfato de bario, óxido de magnesio o placas cerámicas de alúmina de alta pureza.

Reescribiendo la ecuación de Kubelka-Munk en términos de reflectancia relativa se obtiene:

$$f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{ac}{s} \quad \text{Ec. (14)}$$

Así, para aquellas muestras que siguen esta relación, un gráfico de $f(R)$ en función de la concentración es una línea recta con una pendiente a/s . Sin embargo si la matriz presenta absorción o si el analito tiene bandas de absorción intensas, la reflectancia difusa no cumple la ecuación de Kubelka-Munk y el gráfico de $f(R)$ frente a la concentración no es lineal.

Se acepta que la ecuación de Kubelka-Munk, como la ley de Beer, es una ecuación límite que sólo puede aplicarse a bandas absorbentes de baja intensidad. Este supuesto se cumple pero como no puede aislarse la absorción del analito de la absorción de la matriz (que frecuentemente absorbe a la misma longitud de onda del analito), se producen desviaciones de la ecuación.

2.6.6a Información de la estructura electrónica de los sólidos^[21]

Cuando se irradia una muestra la radiación penetra la capa superficial de las partículas, excita los electrones a niveles energéticos más altos y luego se dispersa en todas direcciones. De este modo, se produce un espectro de reflectancia difusa que depende de la composición de la muestra.

Sólidos iónicos que contienen iones de capa cerrada no absorben luz excepto en el ultravioleta lejano, lo cual es debido a la transferencia de carga que se manifiesta entre el anión y el catión constituyentes de la red cristalina. Por otro lado, sólidos iónicos que contienen iones de capa abierta, como los óxidos de metales de transición, exhiben espectros correspondientes a las transiciones electrónicas entre los niveles energéticos accesibles, influenciados además por el campo electrostático de sus aniones vecinos. Estas transiciones por lo general son de baja energía y se encuentran bien separadas en el espectro, sin embargo, pueden presentarse transferencias de carga a elevados números de onda.

La interpretación del espectro se realiza asignando a las bandas las transiciones electrónicas permitidas según la teoría del campo ligando o la teoría del campo cristalino. Muchos compuestos de metales de transición presentan espectros característicos, en donde los cationes están colocados en el centro de arreglos tetraédricos u octaédricos de aniones oxígeno, como se muestra en la figura 11:

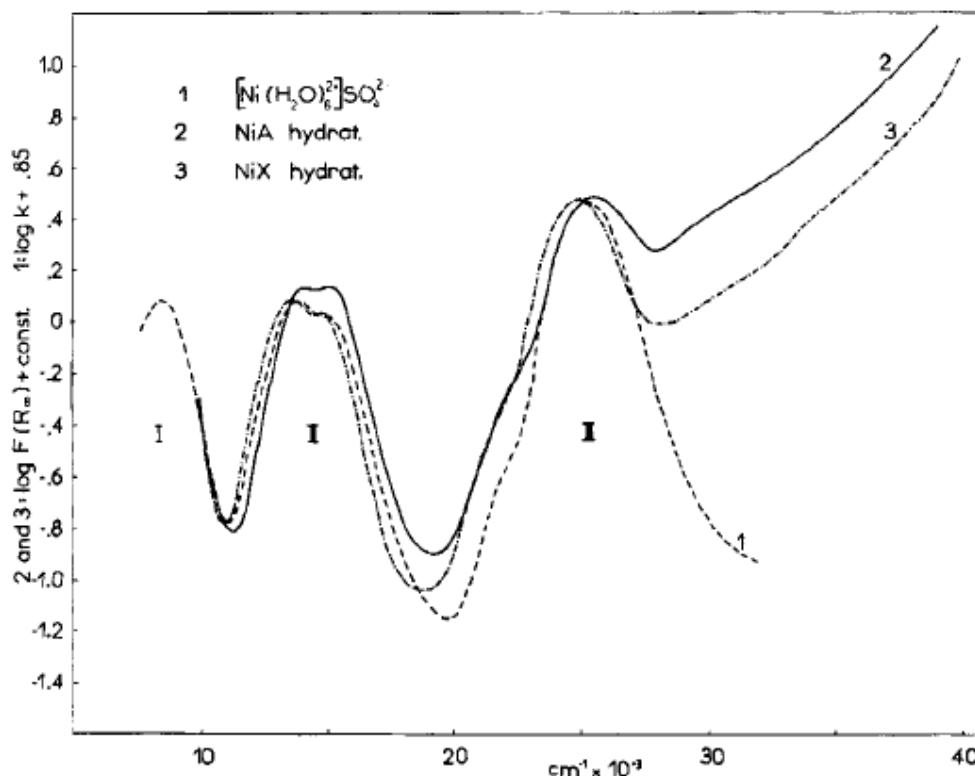


Figura 11. Espectros de reflectancia difusa del Ni^{2+} en diferentes entornos. Comparación entre 1) espectro de transmisión del $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]\text{SO}_4^{2-}$, 2) Ni en una zeolita sintética tipo A y 3) Ni en una zeolita sintética tipo X^[21]

La serie de los metales de transición se caracteriza por tener cinco orbitales d parcialmente ocupados, cada uno de ellos capaces de alojar a un par de electrones. Tanto la teoría del campo cristalino como la del campo ligando se basan en la premisa de que las energías de los orbitales d de los metales de transición no son iguales y que la absorción supone la transición de los electrones de un orbital d de menor energía a otro mayor energía. Así por ejemplo, en las zeolitas hidratadas tipo A y X el Ni^{2+} está enlazado como la especie $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]$, lo cual fue determinado al comparar sus espectros de reflectancia difusa con el espectro de transmisión de la sal $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]\text{SO}_4^{2-}$ en solución. Ligeros desplazamientos en las longitudes de onda

indican, sin embargo, que el acuocomplejo en el aluminosilicato no es exactamente el mismo que se encuentra en solución debido a los efectos de la segunda esfera de coordinación, de las moléculas del solvente y del esqueleto del aluminosilicato respectivamente.

Los sólidos tipo hidrotalcita se han usado ampliamente en catálisis; en 1971 apareció una de las primeras patentes de un sólido tipo hidrotalcita obtenido por coprecipitación que fue utilizado en reacciones catalíticas (reducción de nitrobenzeno a anilina)^[22]. En un gran número de procesos catalíticos, los HTLC's se utilizan después de someterlos a tratamiento térmico con lo cual se generan óxidos mixtos con las siguientes propiedades destacables:

- a. Elevada área superficial (dependiendo de los metales constituyentes).
- b. Basicidad.
- c. Tamaños de partícula muy pequeños.
- d. Efecto memoria (reconstrucción de la red cristalina al estar en contacto con una solución que contenga los precursores originales).

Como consecuencia los LDH's son usados como precursores catalíticos, y sus óxidos mixtos pueden obtenerse con estructuras definidas mediante calcinación a diferentes temperaturas. Debido a la alta homogeneidad en la distribución de los cationes, los óxidos mixtos cristalizan, en algunos casos, en estructuras tipo espinela las cuales exhiben altas selectividades y actividades catalíticas, principalmente en reacciones orgánicas de oxidación.

La característica más importante de los LDH's es su capacidad de intercambio aniónico. Un gran número de aniones interlaminares pueden ser intercambiados con una gran variedad de otros aniones (ejemplo: aniones coordinados de metales de transición, polioxometalatos, macromoléculas porfirinicas, surfactantes, etc.)^[23].

Los aniones presentes en los LDH's pueden ser intercambiados con relativa facilidad debido a la alta movilidad que estos poseen en el interior de la estructura.

Como se mencionó anteriormente un grupo de aniones de gran interés para este tipo de reacciones lo constituyen los polioxometalatos (POM's) de elevada carga formal. Hasta la fecha se han reportado tres metodologías para lograr un intercambio satisfactorio de esta clase de aniones:

- a. Intercambio directo.
- b. Intercambio en el material preexpandido.
- c. Recristalización de la estructura del precursor en presencia del anión polioxometalato.

La primera preparación de un LDH-POM intercalado fue llevada a cabo en la reacción por intercambio aniónico del decavanadato ($V_{10}O_{28}^{6-}$) e iones tipo Keggin ($XM_{12}O_{40}^{n-}$) con el sólido tipo hidrotalcita Zn_2Al-NO_3 ^[24]. Desde entonces varios métodos de intercalación se han venido desarrollando. En el método utilizado por Drezdon^[25] iones orgánicos de gran tamaño fueron utilizados para pre-expandir la intercapa e intercalar el POM deseado. Chibwe y Jones^[26] utilizaron Mg_2Al-NO_3 calcinado para formar un óxido metálico precursor el cual fue rehidratado para obtener meixnerita, un $Mg_2Al-LDH$ intercalado con OH^- , que posteriormente se intercambió por el POM deseado. Dimotakis^[26] demostró que la meixnerita puede ser previamente pre-expandida con glicoles para facilitar las reacciones de intercambio aniónico de los POM's. La síntesis del LDH fue finalmente seguida por la intercalación de polioxometalatos de gran tamaño tipo Dawson por Sang y Pinnavaia^[28].

Un novedoso método de intercalación fue empleado por Hu y colaboradores^[29] utilizando la radiación ultrasónica. En dicho trabajo se logró intercalar el anión $[SiW_{11}O_{39}Co(H_2O)]^{6-}$ en el sólido tipo hidrotalcita $Zn_2Al(OH)_6NO_3 \cdot mH_2O$ para obtener el LDH $Zn_2Al(OH)_6[SiW_{11}O_{39}Co(H_2O)]_{1/6} \cdot 4H_2O$ en apenas 7 minutos de sonicación con un 100% de intercambio. Los análisis por difracción de Rx mostraron

que el espaciado interlaminar fue de 1,00 +/- 0,02 nm y que el heteropolianión mantuvo su integridad estructural tipo Keggin.

En un trabajo realizado por Cariazzo y colaboradores^[30], LDH's de MgAl y ZnAl fueron intercalados con iones paramolibdato ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$) partiendo de HTLC's con diferentes aniones en la intercapa (NO_3^- , OH^- , y tereftalato). Las muestras y los óxidos obtenidos después de calcinación, mostraron que el heptamolibdato ocupa el espacio de la intercapa y que la calcinación entre 300 y 400 °C provoca el colapso de toda la estructura, obteniéndose sólidos microporosos con diámetros de poro entre 3 y 5 nm; mientras que las muestras originales exhibían diámetros de poros de entre 1 y 2 nm. Después de la calcinación los aglomerados de partículas obtenidos presentaban tamaños promedio de alrededor de 2 μm .

Xie y colaboradores^[31] reportaron un método distinto para la síntesis del material precursor, utilizando el ultrasonido para obtener sólidos ZnAl-HTLC's con una elevada cristalinidad y tamaños de partículas muy pequeños con una estrecha distribución media. En el mencionado trabajo se estudiaron diferentes variables de operación como la frecuencia y la potencia de la radiación ultrasónica, obteniéndose que al variar la potencia de la radiación (de 250 a 88 W) el tamaño medio de partícula se incrementó de 0,37 a 0,82 μm , cuando la frecuencia se mantuvo fija en 59 KHz.

Viviani^[32] utilizó otro tipo de materiales conocidos como arcillas pilareadas (muy parecidas en morfología a las HTLC's) en las reacciones de HDS de tiofeno. En esta investigación se sintetizaron arcillas pilareadas con Al, Cr y Co a partir de una Ca-Montmorillonita, empleando radiación ultrasónica (baño ultrasónico). Con la arcilla intercalada con cobalto la reacción de HDS arrojó conversiones del 50 %, la cual fue

mejorada ligeramente tras la incorporación de molibdeno por impregnación incipiente; mientras que para las arcillas con cromo la actividad en HDS fue muy baja.

Biomorgi^[33] empleó arcillas pilareadas con Al, Cr y Fe en reacciones de hidrotratamiento, observando que presentaban baja actividad en las reacciones de HDS de tiofeno, mientras que Sychev y colaboradores^[34] probaron arcillas pilareadas con cromo en la misma reacción, registrando una mayor actividad catalítica a mayor concentración de pilares. Por otro lado, Alvez y colaboradores^[35] sintetizaron arcillas con Al y estas fueron utilizadas como soporte para la preparación de catalizadores de Ni, W y Ni-W. Las áreas reportadas oscilan entre 44 y 111 m²/g con espaciamentos basales de entre 14 y 19 Å. Dichos sólidos fueron impregnados con cantidades variables de Ni, W y Ni-W y fueron entonces sometidos a la reacción de HDS de tiofeno. Se determinó que estos catalizadores eran activos hacia la HDS de tiofeno y que poseían una alta selectividad hacia la formación de cis y trans buteno. También demostraron que el catalizador de Ni-W fue el más activo, debido presumiblemente a la interacción por sinergia entre ambos metales.

Sólidos tipo hidrotalcita soportados sobre γ -Al₂O₃ fueron sintetizados y probados en HDS de gasolinas FCC por el grupo de Zhao^[36]. Los HTLC's de Mg-Al, Cu-Al, Zn-Al fueron sintetizados por el método de coprecipitación. La actividad y selectividad catalíticas de los sólidos CoMo/ γ -Al₂O₃ y CoMo/ γ -Al₂O₃ + HTLC's fueron determinadas en reacciones llevadas a cabo en un microreactor a altas presiones. Los resultados mostraron que los catalizadores con óxidos mixtos obtenidos de los HTLC's arrojaron menores niveles de hidrogenación de olefinas que los obtenidos con los catalizadores que solo tenían γ -Al₂O₃ como soporte, así como menor reducción en el número de octano y conversión.

Los resultados anteriormente mostrados parecen indicar que este tipo de sólidos (pilareados) presentan gran potencialidad para las reacciones de hidrotratamiento, y por

este motivo se pretende explorar, en la presente investigación, la utilización de los HTLC's intercalados con polioxometalatos para este tipo de procesos, lo cual no ha sido evaluado con anterioridad utilizando la metodología propuesta.

3.1 Importancia del trabajo

Se ha demostrado en la revisión presentada, que la necesidad de formular nuevas preparaciones de catalizadores para la producción de combustibles más limpios es evidente. Los procesos de hidrotratamiento están en continuo desarrollo y los catalizadores comerciales actuales cumplen las expectativas hasta cierto punto. Con lo riguroso del control en el nivel de contaminantes permitidos, la investigación a nivel mundial tiene como norte la obtención de catalizadores cada vez más activos y selectivos.

Para conseguirlo, la síntesis de catalizadores con tamaños de partícula en el orden de los nanómetros parece ser una de las vías con más potencial, y la misma se ha venido explorando en los últimos años. En esta investigación se pretende obtener catalizadores con las mencionadas propiedades, partiendo del hecho, como se ha mostrado, que los sólidos tipo hidrotalcita pueden conducir a la formación de estructuras con tamaños de partículas promedio por debajo de un micrómetro. Se puede pensar que, como el tamaño del espaciado interlaminar limita el tamaño del anión intercalado, se pueden obtener sólidos con tamaños de partícula muy pequeños y elevada dispersión; con contenidos metálicos superiores a los presentes en catalizadores comerciales utilizados actualmente por las refinerías.

4.1. Objetivo General

Estudiar la preparación de catalizadores de sulfuros metálicos y bimetálicos de tamaño nanométrico mediante el uso del intercambio iónico en sólidos tipo hidrotalcita, asistido por ultrasonido, y evaluar su actividad en reacciones de hidrotratamiento.

4.2. Objetivos específicos

- 4.2.1** Estudiar la preparación de catalizadores de MoS_2 de tamaño nanométrico a partir del intercambio iónico de un polioxometalato en sólidos tipo hidrotalcita utilizando radiación ultrasónica.
- 4.2.2** Estudiar la preparación de catalizadores bimetálicos de Ni-Mo-S de tamaño nanométrico a partir del intercambio iónico de un polioxometalato como precursor en sólidos tipo hidrotalcita utilizando radiación ultrasónica
- 4.2.3** Estudiar la preparación de catalizadores de MoS_2 y de fase tipo Ni-Mo-S de tamaño nanométrico a partir de la impregnación de un polioxometalato o de una sal metálica como precursores en sólidos tipo hidrotalcita.
- 4.2.4** Evaluar la actividad de los sólidos en las reacciones de HDS de tiofeno.

- 4.2.5** Caracterizar detalladamente los sólidos obtenidos mediante las técnicas de Difracción de Rayos X, Determinación del Área Específica (B.E.T), Análisis Químico Elemental, Análisis Térmico e Infrarrojo.
- 4.2.6** Caracterizar los productos de reacción mediante la técnica de Cromatografía de Gases.

5.1 Reactivos

En la tabla se muestran los reactivos empleados durante el trabajo de investigación:

Tabla 6. Reactivos empleados

Reactivo	Pureza	Procedencia
Nitrógeno	99,9 %	BOC Gases
Hidrógeno	99,9 %	BOC Gases
Mezcla de H ₂ S/H ₂ al 15 %	99,9 %	Praxair
Tiofeno	99+ %	Aldrich Chemicals
Heptano	99 %	B&J Brand
Zn(NO ₃) ₂ • 6H ₂ O	98 %	Riedel-deHaën
Al(NO ₃) ₃ • 9 H ₂ O	98 %	Riedel-deHaën
NiSO ₄	98 %	Hopkins & Williams
Ni(NO ₃) ₂ • 6H ₂ O	99,9 %	Across Organics
NaOH	99 %	Riedel-deHaën
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ • 4 H ₂ O	99 %	Across Organics

5.2 Síntesis del HTLC Zn₂Al(OH)₆NO₃ • m H₂O

5.2.1 Método convencional

Basándonos en la metodología de Hu y colaboradores^[29] 30 g de Zn(NO₃)₂•6H₂O y 20 g de Al(NO₃)₃•9H₂O fueron agregados a 300 mL de agua destilada decarbonatada (el agua destilada fue tratada en un baño ultrasónico por espacio de 30 min para desgasificarla). Bajo atmósfera de nitrógeno (200 mL/min, burbujeado directamente en la mezcla) se goteó una solución de NaOH al 15% (a razón

de 1 gota cada 7 segundos) bajo agitación vigorosa hasta que el pH de la solución fue de 9,0-9,5 (generalmente esto tomó entre 4 y 5 horas). Con estas cantidades se utilizaron aproximadamente 45 mL de NaOH para alcanzar el pH deseado. El sólido blanco obtenido se filtró por succión y se lavó con agua destilada decarbonatada hasta alcanzar un pH de 7 (normalmente en este punto se visualiza como se comienza a disolver el sólido). Luego de esto, el sólido blanco se secó a 80 °C por 12 horas al vacío y transcurrido este tiempo se pulverizó hasta obtener un polvo muy fino.

Posteriormente se hizo una suspensión en 150 mL de agua destilada decarbonatada y se realizó una digestión en un montaje con reflujo, manteniendo un flujo de nitrógeno de 200 mL/min. Este proceso se mantuvo por un espacio de 15 horas a una temperatura de 97 °C (aproximadamente) y agitación constante. Después de esto, el sólido blanco se separó por centrifugación para finalmente secarse a 80 °C por 12 horas al vacío.

5.2.2 Método con ultrasonido

En este método, se siguió la misma metodología que la explicada anteriormente para el método convencional con la salvedad de que se aplicó ultrasonido durante el goteo de la solución de NaOH.

La serie con ultrasonido se sintetizó utilizando una punta ultrasónica marca Sonics & Materials modelo Vibra-Cell VCX-600 con una frecuencia de 25 KHz y una potencia de 600 W, con ciclos de sonicación de 10 segundos (esto es 10 segundos de ultrasonido, 10 segundos sin aplicación).

5.3 Síntesis del polioxometalato $(\text{NH}_4)_4[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ^[37]

Se agregó una solución acuosa de NiSO_4 (8,7643 g en 100 mL de H_2O) a una solución acuosa de heptamolibdato de amonio (60 g disueltos en 520 mL de H_2O) en ebullición. La relación molar $\text{Mo}^{6+}/\text{Ni}^{2+}$ utilizada fue igual 6. La mezcla se dejó reaccionar entre 10 y 20 minutos y una vez transcurrido este tiempo se concentró la solución a 80 °C. Posteriormente se dejó enfriar y se filtró por succión. El sólido obtenido (azul cielo) se lavó con agua, etanol y acetona y se recristalizó dos veces del agua.

5.4 Intercalación del isopolianión $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ en el sólido $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{NO}_3 \cdot m \text{H}_2\text{O}$ ^[38]

Bajo atmósfera de nitrógeno se preparó una suspensión del HTLC previamente preparado (2g) en agua destilada decarbonatada (70 mL) con la punta ultrasónica por espacio de 6 minutos. Luego de este tiempo se agregaron 1,4534 g de heptamolibdato de amonio (HMA) (20% en exceso con respecto a los moles necesario para neutralizar la carga en la intercapa) disueltos en 30 mL de agua (a esta última solución se le adicionó HNO_3 3M hasta alcanzar un pH entre 4,5 y 5); luego se sonicó la mezcla por espacio de 20 min. Posteriormente el producto se separó por centrifugación, se lavó con agua destilada decarbonatada caliente (a 70 °C) varias veces y finalmente se puso a secar a 80 °C al vacío por 14 horas.

5.5 Intercalación del heteropolianión $[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{4-}$ (HPA NiMo) en el sólido $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{NO}_3 \cdot m \text{H}_2\text{O}$ [38]

Bajo atmósfera de nitrógeno se preparó una suspensión del HTLC previamente preparado (2g) en agua destilada decarbonatada (70 mL) con la punta ultrasónica por espacio de 6 minutos. Luego de este tiempo se agregaron 2,0648 g de la sal de amonio del HPA NiMo (20% en exceso con respecto a los moles necesario para neutralizar la carga en la intercapa) disueltos en 30 mL de agua (a esta última solución se le adicionó HNO_3 3M hasta alcanzar un pH entre 4,5 y 5); luego se sonicó la mezcla por espacio de 20 min. Posteriormente el producto se separó por centrifugación, se lavó con agua destilada decarbonatada caliente (a 70 °C) varias veces y finalmente se puso a secar a 80 °C al vacío por 14 horas.

5.6 Impregnación del isopolianión $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ en el sólido $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{NO}_3 \cdot m \text{H}_2\text{O}$

La impregnación del heptamolibdato se realizó mediante la técnica de impregnación húmeda, para ello se tomaron 1,2112 g del heptamolibdato de amonio (HMA) y se disolvieron en 30 ml de agua destilada acidificada hasta pH de 4,5. Una vez alcanzado el pH deseado, 2 g del sólido tipo hidrotalcita fueron suspendidos en la solución y se prosiguió a evaporar la misma a una temperatura de 80 °C en una plancha con agitación constante. Posteriormente el sólido se puso a secar a 80 °C por 14 horas al vacío.

5.7 Impregnación del $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ en el sólido $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{NO}_3 \cdot m \text{H}_2\text{O}$ intercalado con el isopolianión $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$

Para esta impregnación se utilizó la técnica de impregnación incipiente, para tal fin se determinó primeramente el volumen de absorción del sólido tipo hidrotalcita como sigue: el sólido tipo hidrotalcita (no intercalado) se secó a 120 °C por 14 horas, luego se tamizó a tamaños de partícula por debajo de 0,15 mm; posteriormente el sólido se colocó en un beaker de 20 mL formando una capa lo más homogénea posible de aproximadamente 1 mm de espesor. Con una bureta se fue añadiendo agua gota a gota hasta alcanzar un estado en el cual el sólido no absorbió más agua. El volumen de absorción mínimo obtenido fue de 0,6998 mL/g. Se utilizó 0,70 para los cálculos.

La cantidad de níquel a impregnar fue la necesaria para obtener una relación molar de Ni/(Ni+Mo) igual a 0,3; para ello se asumió que la cantidad de molibdeno intercalado normalmente es de 20 % tal y como se obtuvo por análisis químico de las muestras intercaladas. Para 20,74 % de molibdeno se necesitaron 0,2695 g de la sal de níquel (tomando como base 1 g del sólido tipo hidrotalcita), y esta cantidad se disolvió en los 0,70 mL de agua (destilada y desgasificada) requeridos.

El sólido tipo hidrotalcita intercalado con el isopolianión $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ (seco y tamizado) se colocó en un beaker de 50 mL formando igualmente una capa homogénea, como se explicó anteriormente, y con una pipeta pasteur se goteó la solución de níquel hasta cubrir completamente la superficie del sólido. Una vez hecho esto, el sólido impregnado se dejó madurar por 24 horas en un humidificador y luego se secó a 120 °C por 14 horas.

5.8 Pretratamiento de los precursores: calcinación

Se realizó una serie de HTLC's calcinados previamente a la activación con sulfuro de hidrógeno empleando dos temperaturas diferentes 300°C y 500 °C, utilizando las siguientes condiciones:

- a. 250 mg del sólido respectivo
- b. Rampa de calentamiento a 10 °C/min
- c. Tiempo de reacción de 5 horas con un flujo de aire de 60 mL/min.

5.9 Activación de los precursores catalíticos

Para todas las reacciones se utilizó un reactor de flujo continuo fabricado de vidrio Pyrex en forma de U, el cual posee un bulbo provisto de una placa porosa sobre la cual se coloca el sólido.

5.9.1 Reducción/sulfuración con H₂/H₂S

Para este procedimiento se utilizó una mezcla de H₂S en H₂, con el objetivo de reducir el Mo⁶⁺ a Mo⁴⁺ y sulfurarlo para obtener la especie respectiva deseada (MoS₂), o en el caso de la especie bimetálica el NiMoS (ver apartado 2.2.1 b) y, al igual que en

la calcinación, se utilizaron dos temperaturas diferentes. El montaje experimental empleado se muestra en la figura 12, y los parámetros de reacción usados fueron:

- a. Masa de sólido = 250 mg.
- b. Tamizado del sólido a tamaños de partícula menores a 0,15mm (-107,41 mesh).
- c. Temperaturas = 400 °C y 300 °C.
- d. Tiempo = 4 horas (con una rata de calentamiento de 10°C/min).
- e. Flujo = 60 ml/ min de una corriente 10% v/v de H₂S en H₂.

Cabe destacar que previamente al pretratamiento los sólidos fueron secados a 120 °C por 14 horas.

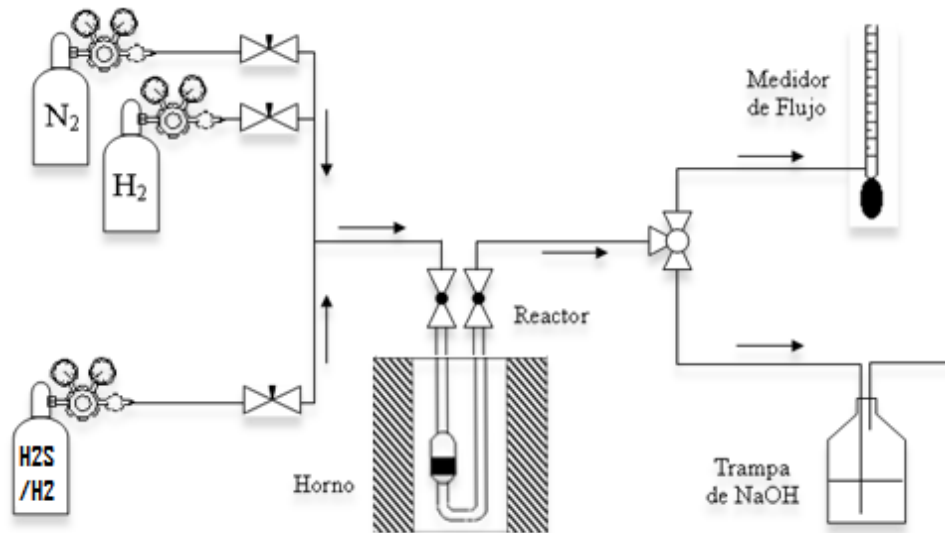


Figura 12. Esquema del equipo de sulfuración

5.10 Determinación de la actividad catalítica de los sólidos

La actividad de los catalizadores se determinó mediante la reacción de HDS de tiofeno; para esto el catalizador ya activado se trasladó dentro del mismo reactor al equipo destinado para tal fin. La reacción se llevó a cabo en un sistema de flujo continuo a presión atmosférica. La temperatura de la línea se aumentó bajo flujo de hidrógeno hasta 150 °C, para luego pasar la alimentación a través de un bypass, con la finalidad de tomar una muestra gaseosa previamente a la reacción catalítica. La mezcla de reacción (10% v/v de tiofeno en n-heptano) se alimentó al reactor por medio de una bomba perfusora a flujo constante, posteriormente, una vez tomada la muestra del bypass, la alimentación se desvió hacia el lecho catalítico.

Las condiciones de reacción empleadas para la HDS de tiofeno se presentan en la tabla 7 junto con un esquema del montaje experimental en la figura 13.

Tabla 7. Condiciones de reacción para la HDS de tiofeno

Rampa de calentamiento	10 °C/min
Temperatura	280 °C
Mezcla de reacción	10% v/v de tiofeno en n-heptano
Flujo de mezcla (líquida)	2 mL/h
Flujo de mezcla (gaseosa) (553 K)	0,6721 L/h
Flujo de hidrógeno	12 mL/min
Velocidad espacial (553K)	6,7221 L/g h
Masa de catalizador	250 mg
Presión	1 atm
Tiempo de reacción	Hasta alcanzar estado estacionario

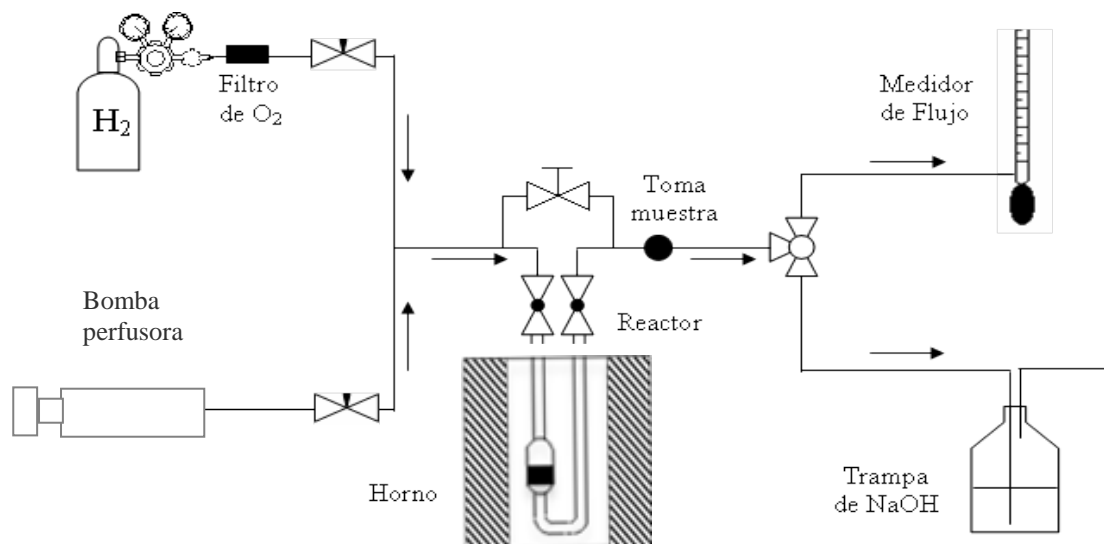


Figura 13. Esquema del equipo de hidrodesulfuración

El sistema está compuesto por dos trampas (una para eliminar el agua y otra para eliminar el oxígeno que pueda contener el hidrógeno reaccionante); y por una bomba perfusora, que permite suministrar la alimentación de la molécula modelo (tiofeno diluido en heptano); estas dos corrientes (hidrógeno y heptano+tiofeno) se mezclan para formar una sola corriente que representa la alimentación del reactor. Este último se coloca dentro de un horno provisto con un termopar y un controlador que permiten regular y mantener la temperatura deseada. Los productos de la reacción y los reactantes en exceso pasan a través de la tubería (la tubería se encuentra cubierta por una manta que ajusta la temperatura del sistema a 150°C con la finalidad de mantener los reactantes y productos en estado gaseoso), la cual contiene un puerto provisto de un septum que permite tomar la cantidad de muestra necesaria para ser analizada por cromatografía de gases.

El curso de la reacción se siguió mediante cromatografía de gases con un VARIAN 3800, equipado con un inyector split-splitless y un detector de ionización a la llama (FID).

Tabla 8. Condiciones del cromatógrafo

Temperatura inyector	180 °C
Flujo de N₂	4,0 mL/min
Programación del horno	Temperatura 1= 60 °C por 10 min Rampa 1= 10 °C/min Temperatura 2= 230 °C por 7 min Rampa 2= 10 °C/min Temperatura 3= 240 °C por 3 min
Temperatura detector	230 °C
Mezcla oxidante FID (Aire + H₂)	300ml/min + 30 mL/min
Rango	12
Atenuación	1
Volumen de inyección	0,1 mL (splitless)

La columna utilizada fue una RT-QPLOT marca Restek de 30 m x 0,53 mm con una fase del copolímero poliestireno-divinilbenzeno. Las muestras gaseosas se tomaron cada 40 minutos aproximadamente de un punto ubicado a la salida del reactor y se siguió la reacción hasta que hubo alcanzado el estado estacionario.

5.11 Caracterización de los sólidos catalíticos

5.11.1. Difracción de rayos X de polvo (DRX-P)

Los difractogramas correspondientes a los precursores catalíticos y a los catalizadores fueron determinados con un difractómetro marca Phillips, modelo Pw 1830 provisto con una fuente de Cu ($\lambda = 1,5405$ nm), bajo condiciones presentadas en la tabla 9.

La identificación de las fases presentes en los sólidos se realizó comparando las distancias interplanares (d) obtenidas de sus patrones de difracción comparadas con las distancias interplanares de la base de datos reportadas en las fichas del International Centre for Diffraction Data (JCPDS) y obtenidas a través del programa PCPDFWIN versión 1.30. (1993). Las condiciones de operación a las cuales se obtuvieron los difractogramas se muestran a continuación:

Tabla 9. Condiciones a las cuales se obtuvieron los difractogramas

Ángulo barrido (2θ)	2,0-80,0
Velocidad de barrido (2θ)	0,020
Tiempo por paso (s)	1,000
Slit (apertura de la rendija)	0,3
Medida del paso	0,020

5.11.2. Análisis elemental de los sólidos

Los análisis de los sólidos se realizaron en el Centro de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la UCV (Escuela de Química); para ello se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica (a la llama). Marca GBC modelo Avanta.

5.11.3 Determinación del área específica de los precursores y de los catalizadores

Las áreas específicas de los sólidos se determinaron a través del método B.E.T., el cual consiste en la determinación de la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa de moléculas. Esta adsorción es hecha cerca del punto de ebullición del gas que es adsorbido. Bajo ciertas condiciones específicas, el área cubierta por cada molécula de gas es conocida con un margen de error muy estrecho.

El área de la muestra en cuestión, es calculada directamente a partir de la cantidad de moléculas de gas adsorbido en la superficie del catalizador.

Las áreas específicas de los catalizadores fueron determinadas por el método de adsorción y desorción de nitrógeno a una temperatura de -196°C (77°K). Para esta determinación se utilizó un equipo FLOWSORB II 2300 marca Micromeritics.

Para la realización de las determinaciones se emplearon de 100 a 200 mg de catalizador. Previamente a la determinación, cada muestra de catalizador sulfurado y después de reacción fue pretratado por 2 horas a una temperatura de 200°C mientras

que los precursores fueron pretratados a 120 °C por 3 horas con un flujo de helio-nitrógeno, en relación 7:3, con el objeto de eliminar la humedad y así evitar errores en las medidas.

5.11.4 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (IR-TF)

Se utilizó un equipo de IR con transformada de Fourier marca Nicolett modelo IR200. Esta técnica permitió la identificación positiva del heteropolianión de níquel-molibdeno una vez sintetizado.

5.11.5 Análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TGA-DTA)

La evolución textural en función de la temperatura de los sólidos tipo hidrotalcita y de los polioxometalatos estudiados, se siguió mediante un analizador simultáneo TGA-DTA modelo SDT 2960 TA Instruments.

Tabla 10. Condiciones de trabajo para el análisis termogravimétrico de los precursores

Masa muestra (mg)	10-20
Rampa de calentamiento	10°C /min
Intervalo de temperatura	25°C - 1100°C
Flujo de aire	60 mL/min

5.11.6 Espectroscopia de UV-Visible y Reflectancia Difusa (RD/UV-Vis)

Para obtener información acerca de la estructura de los sólidos tipo hidrotalcita se utilizó un equipo de UV-visible Ocean Optics modelo S2000, que recibe la luz transmitida través de una fibra óptica y la dispersa hacia un detector de sección transversal fija. La energía es provista por una fuente de luz combinada (deuterio-tungsteno) para el ultravioleta y el visible, en un rango de 200-900 nm. Por otro lado, para comprobar la estabilidad de los polimolibdatos en solución se utilizó únicamente la espectroscopia UV-Vis.

6.1 Abreviaturas y nomenclatura utilizadas

a) Abreviaturas

HTLC= Compuesto tipo hidrotalcita

LDH= Hidróxido doble laminar

HMA= Heptamolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \bullet 4 \text{H}_2\text{O}$

HPA NiMo= Heteropolianión de níquel-molibdeno $[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{4-}$

b) Nomenclatura

Para los precursores y los catalizadores preparados se utilizó la siguiente nomenclatura para facilitar su presentación y discusión:

Método de síntesis
Anión intercalado o impregnado

HTLC

Temperatura de sulfuración
Temperatura de calcinación

Existen casos en donde aparece una letra i delante de la respectiva especie, esto significa impregnación. En otros casos, aparece HCl después de la temperatura de calcinación, lo que significa que después de calcinar se realizó un tratamiento con ácido. Por ejemplo,

**US
HMA HTLC³⁰⁰
300 HCl**

Este catalizador fue preparado a partir del HTLC sintetizado por ultrasonido, se intercaló con HMA, luego se calcinó a 300 °C, se lavó con ácido y por último fue sulfurado a 300 °C

**Conv
NiMo HTLC**

Este precursor fue preparado a partir del HTLC sintetizado por el método convencional y luego se intercaló con el HPA NiMo

**Conv
HMA iNi HTLC³⁰⁰**

Este catalizador fue preparado a partir del HTLC sintetizado por el método convencional, se intercaló con HMA, luego se impregnó con níquel, y por último se sulfuró a 300 °C

6.2 Área específica y composición química de los precursores catalíticos

6.2.1 Precursores obtenidos a partir del HTLC sintetizado por el método convencional

En la tabla 11 se muestran las áreas específicas y la composición química de los precursores obtenidos a partir del sólido ^{Conv}HTLC antes de activarlos. Notamos que el área específica del sólido intercalado con el HPA NiMo disminuye con respecto al sólido original, presumiblemente debido al efecto de dilución; mientras que el área del sólido tipo hidrotalcita intercalada con HMA aumenta. Para los sólidos impregnados con níquel la disminución en el área específica no es inesperada debido al taponamiento de los poros por causa del metal depositado.

En la literatura se reporta un aumento en el área específica cuando se intercalan polioxometalatos de V, Mo y W en HTLC's. Por ejemplo, para sólidos tipo hidrotalcita de MgAl intercalados con $W_7O_{24}^{6-}$, $V_{10}O_{28}^{6-}$ y $Mo_7O_{24}^{6-}$, las áreas específicas determinadas fueron de 25, 50 y 45 m²/g respectivamente; mientras que el área del sólido original de partida intercalado con NO_3^- era de 16 m²/g^[39].

El aumento en el área se debe a la generación de microporosidad cuando se intercalan aniones de gran tamaño^[30], igualmente está reportado que los HTLC's con aniones en la intercapa tales como NO_3^- , SO_4^- o Cl^- , no son microporosos^[40]; posiblemente se deba a que la separación entre las láminas tipo

brucita no es tan marcada considerando los radios iónicos pequeños de este tipo de especies.

Tabla 11. Área específica y composición química de los sólidos obtenidos a partir del *Conv HTLC*

Precursor catalítico	Área específica (m ² /g)	%p/p Zn	%p/p Al	%p/p Mo	%p/p Ni	Relación Zn/Al (molar)	Relación Ni/Ni+Mo (molar)
<i>Conv HTLC</i>	19	37,70	7,80	-----	-----	1,99 (1,90)*	-----
<i>Conv HMA HTLC</i>	24	25,00 (31,30)	6,00 (6,50)	20,48	-----	1,72 (1,90)	-----
<i>Conv NiMo HTLC</i>	13	26,00 (31,05)	4,80 (6,40)	21,00	0,41	2,24 (1,90)	0,03 (0,14)
<i>Conv iNi HTLC</i>	3,6	-----	-----	-----	----- (5,40)	-----	-----
<i>Conv HMA iNi HTLC</i>	8,5	21,90 (30,50)	5,00 (6,30)	19,00	4,60	1,81 (1,90)	0,28 (0,30)
HPA NiMo	-----	-----	-----	49,00 (48,50)	3,94 (5,00)	-----	0,12 (0,14)

*Los valores entre paréntesis indican lo esperado

Dependiendo de la separación entre las láminas y del tipo de especie intercalada se alcanza un mayor o menor grado de porosidad y esto se ve influenciado principalmente por varios factores: a) la orientación del anión entre las láminas, b) el tipo de interacción con la lámina (interacción electrostática o grafting), y c) la presencia de otra oxoespecie debido a una depolimerización parcial^[3]. Cabe destacar que estos factores tienen una enorme influencia en el grado de expansión de las láminas y por ende en el espaciado basal.

En la tabla 11 también se resumen los porcentajes metálicos presentes en los HTLC's precursores. Podemos apreciar que todos los sólidos incorporaron una cantidad de molibdeno de alrededor de 20 %, corroborando que existe algún tipo de interacción entre las especies de molibdeno estudiadas y las láminas tipo brucita del HTLC. Por otro lado, es notoria la ligera disminución en el porcentaje de Zn en los sólidos intercalados con respecto al porcentaje presente en el sólido original (37 %). Según el efecto de dilución esperado, al incorporar una masa adicional al precursor se debió obtener alrededor de un 30 % de Zn y 6,5 % de Al, pero vemos que la cantidad nominal de Zn es un poco inferior a la esperada. Si nos detenemos a analizar la relación Zn/Al observamos que para el caso de los sólidos $\text{Conv}_{\text{HMA}} \text{HTLC}$ y $\text{Conv}_{\text{HMA iNi}} \text{HTLC}$ esta disminuye ligeramente; hecho que parece indicar que existe una pérdida de Zn durante la intercalación, mientras que para el sólido $\text{Conv}_{\text{NiMo}} \text{HTLC}$ dicha relación aumenta, lo que es debido al bajo porcentaje de aluminio determinado para este precursor, ya que las cantidades de Zn para los tres sólidos intercalados son muy parecidas entre sí.

Esta disminución en la cantidad de Zn puede justificarse de la siguiente manera: como se verá más adelante (apartado 6.4.1), junto con los sólidos tipo hidrotalcita precipitó también una fase identificada como óxido de zinc; es sabido que esta fase tiene propiedades básicas y, aunado al hecho de que los polioxometalatos son especies ácidas, es posible suponer que ocurrió una reacción ácido-base entre estas especies o, como ha sido reportado con anterioridad para diversos HTLC's que incorporan oxometalatos a sus estructuras^[3,39], que el pH ácido utilizado en la intercalación haya provocado la disolución de este metal.

La enorme disminución en el porcentaje de níquel para el sólido $\text{Conv}_{\text{NiMo}} \text{HTLC}$ parece apoyar la idea de la reacción ácido-base, aunque también pudo haber ocurrido una depolimerización por efecto de un cambio de pH durante la

intercalación. Estos resultados ponen de manifiesto que la estructura del HPA NiMo no se mantiene durante el proceso de incorporación a las láminas tipo brucita ya que la relación Ni/Ni+Mo disminuye apreciablemente.

Los porcentajes de Al determinados presentan diferencias entre sí, y en el caso del sólido $\text{Conv}_{\text{NiMo}}$ HTLC esta cantidad es muy baja, lo que parece indicar que este metal también se pierde durante el proceso de intercalación, aunque no es descartable el hecho de un error durante su determinación, debido a que el porcentaje en peso de Al determinado para los otros precursores intercalados está muy cercano al esperado.

El porcentaje de molibdeno presente del 20 % está en buena concordancia con lo reportado para este tipo de HTLC's y para el tipo de oxometalato intercalado^[23,30], cuyos valores aproximados son de un 25 % en peso de molibdeno para sólidos similares a los preparados en el presente trabajo. Hay que tener en consideración que el porcentaje de molibdeno incorporado pudo haber sido mayor ya que existe una buena cantidad de Zn que no precipitó como HTLC, por lo que existía en principio, una menor densidad de láminas tipo brucita en las cuales poder incorporar la especie de molibdeno.

Tomando en cuenta lo explicado anteriormente, podemos atribuir las diferencias en las áreas específicas de los sólidos intercalados, a la forma como interactúan y se orientan los polioxometalatos, considerando las diferencias estructurales explicadas más adelante (apartado 6.3.3). El hecho de que en nuestro caso no se observara un aumento en el área específica para el caso del sólido $\text{Conv}_{\text{NiMo}}$ HTLC, corrobora lo que se discute en la sección de difracción de rayos x (apartado 6.4), en la que los espaciamientos basales no demostraron que hubo intercalación, pero con la desaparición del pico atribuido al plano de reflexión [003], podemos decir que hubo cierto grado de intercambio pero que la especie incorporada al HTLC no fue la deseada.

6.2.2 Precursores obtenidos a partir del HTLC sintetizado por ultrasonido

En la tabla 12 se muestran las propiedades fisicoquímicas de los precursores antes de activarlos. Para esta serie, las áreas específicas de los sólidos intercalados aumentaron con respecto al sólido original, mientras que la del sólido impregnado con HMA disminuyó bastante, posiblemente por el taponamiento de los poros. Este resultado estaría a favor de que en los sólidos no impregnados, las especies de Mo están intercaladas, ya que de lo contrario se debería haber obtenido un área similar al del sólido impregnado. Sin embargo, dadas las cantidades tan parecidas de Mo presentes en todos los sólidos, podemos suponer que hubo cierto grado de intercalación en el HTLC impregnado, dadas las condiciones que se utilizaron para lograr la incorporación.

Tabla 12. Área específica y composición química de los sólidos obtenidos a partir del $^{US}HTLC$

Precursor catalítico	Área específica (m ² /g)	%p/p Zn	%p/p Al	%p/p Mo	%p/p Ni	Relación Zn/Al (molar)	Relación Ni/Ni+Mo (molar)
$^{US}HTLC$	11	37,50	7,70	-----	-----	2,01 (1,90)*	-----
$^{US}_{HMA}HTLC$	18	18,81 (31,60)	6,60 (6,49)	18,68	-----	1,18 (1,90)	-----
$^{US}_{NiMo}HTLC$	15	17,05 (31,50)	5,85 (6,47)	18,24	0,79 (1,90)	1,20 (1,90)	0,07 (0,14)
$^{US}_{iHMA}HTLC$	3,5	17,65 (31,53)	8,46 (6,47)	18,94	-----	0,86 (1,90)	-----

*Los valores entre paréntesis indican lo esperado

Uno de los objetivos planteados era evaluar si existían diferencias entre los sólidos influidas por el método de incorporación empleado, por lo tanto, se debía impregnar el sólido tipo hidrotalcita original con la misma cantidad de molibdeno determinada previamente en los HTLC's intercalados. La cantidad de HMA necesaria para tener un 20 % de molibdeno en el sólido era tan grande no se pudo realizar una impregnación al seco, debido a que esta cantidad de sal no se disolvía en el volumen necesario de agua para llenar los poros; por tal motivo se realizó la impregnación con un exceso de volumen y se fue evaporando la solución a una temperatura aproximada de 80 °C. En estas condiciones, es posible que se haya alcanzado algún grado de intercalación, debido a que metodologías parecidas han sido usadas para intercalar polioxometalatos de molibdeno en sólidos tipo hidrotalcitas de ZnAl, consiguiéndose un elevado grado de incorporación^[23,30].

En la tabla 12 también se resumen los porcentajes metálicos presentes en los HTLC's precursores provenientes del sólido ^{US}HTLC. Al igual que en los sólidos obtenidos a partir del HTLC preparado por el método convencional, en esta serie, la relación Zn/Al disminuyó para los sólidos intercalados e impregnados, pero con la diferencia de que la pérdida de Zn ocurrió en mayor proporción.

Si asumimos que efectivamente está ocurriendo una reacción ácido-base entre la fase de ZnO presente en los sólidos y los polioxometalatos, como se explicó con anterioridad, la mayor pérdida de zinc podría atribuirse en principio a una mayor cantidad de ZnO presente en el sólido preparado convencionalmente en comparación con el sólido sintetizado por ultrasonido, por lo que la reacción ácido-base ocurriría en mayor extensión. Estos resultados no son concluyentes debido a la imposibilidad de determinar exactamente cuánto zinc está presente como óxido o como HTLC en los dos sólidos sintetizados (^{Conv}HTLC y ^{US}HTLC).

Por otro lado, en esta serie de sólidos el porcentaje de molibdeno intercalado se situó alrededor del 18 %. Esta aparente disminución en la cantidad de molibdeno intercalado con respecto a la serie convencional pudiera deberse a que el sólido original presentaba una menor área específica producida por la radiación ultrasónica aplicada durante su precipitación; lo que pudo conducir a una disminución en el arreglo de las láminas tipo brucita y por ende a una disminución en los sitios en donde se pudiese intercalar el polioxometalato; aparte se confirma esta observación por el mayor tamaño de cristalito obtenido para este sólido (apartado 6.4.2a). Este resultado sustenta el hecho de que el sólido ^{US}HTLC incorporara un menor porcentaje de metal en comparación con su análogo, si lo vemos desde la perspectiva de que existía un menor arreglo laminar y por ende menor capacidad de intercambio iónico.

El porcentaje de níquel para el sólido _{NiMo}^{US}HTLC también disminuyó apreciablemente y la relación Ni/Ni+Mo fue menor a la esperada, lo que nos lleva a concluir que efectivamente no se mantiene la estructura del heteropolianión durante el proceso de intercalación, debido posiblemente, a la depolimerización del polianión por un cambio en el pH^[3] o por la reacción directa con la fase ZnO. Asimismo, los porcentajes de aluminio no variaron en gran medida, como se muestra en la tabla 12, lo que indica que posiblemente este metal no se vea afectado por las condiciones de reacción.

6.3 Caracterización de los polioxometalatos $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \bullet 4 \text{H}_2\text{O}$ (HMA) y $(\text{NH}_4)_4[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \bullet 5 \text{H}_2\text{O}$

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

En los aniones tipo Anderson cada heteroátomo forma un complejo octaédrico con seis grupos hidroxilo. En la figura 14 se muestra el espectro de infrarrojo del heteropolianión NiMo; se pueden apreciar 8 bandas características así como una una banda mucho más grande entre 3500 y 3000 cm^{-1} .

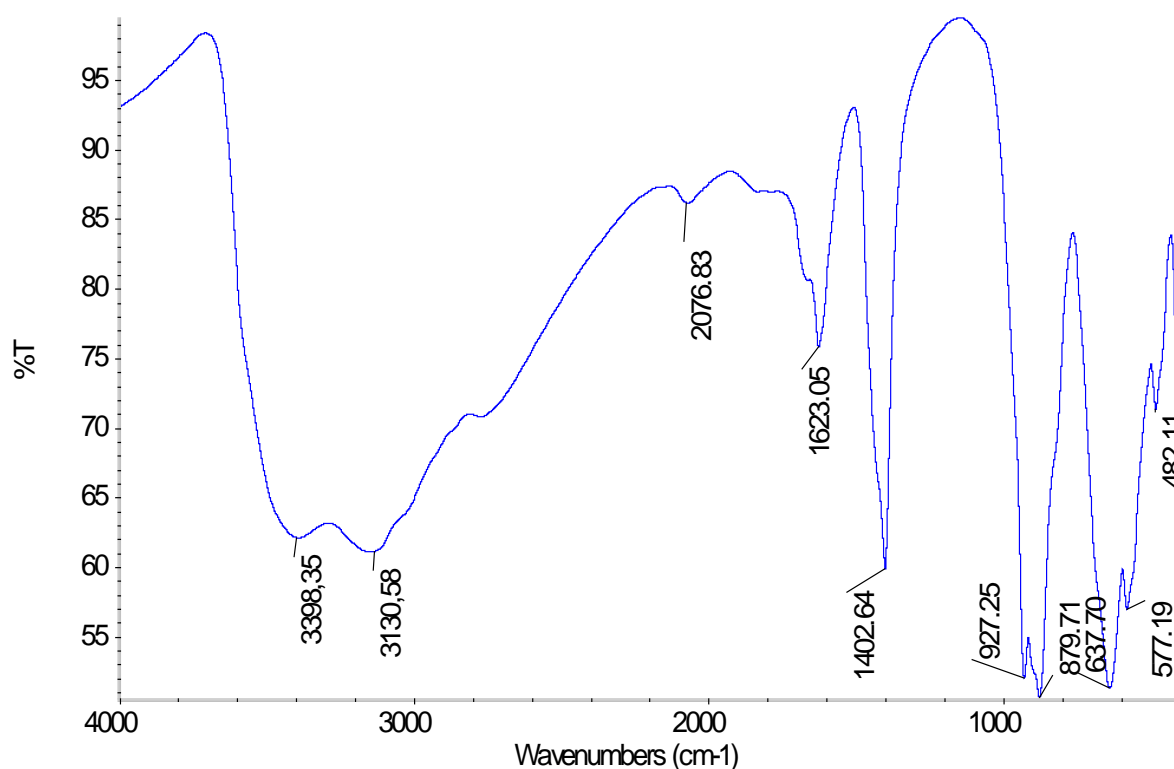


Figura 14. Espectro infrarrojo del HPA NiMo

Las regiones entre $950\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ y $650\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ son independientes del heteroátomo y son comunes a todos los aniones tipo Anderson^[37]. Como el heteropolianión tipo Anderson es una sal de amonio, el espectro muestra una absorción debida al ion amonio (NH_4^+) entre $3300\text{-}3030\text{ cm}^{-1}$, asignada a la vibración de estiramiento del enlace N-H (stretching) y una banda de combinación a 2077 cm^{-1} ; mientras que la absorción a 1402 cm^{-1} corresponde a la vibración de tijereteo del enlace N-H (bending)^[41]. La absorción a 3400 cm^{-1} se atribuye a la vibración de estiramiento del enlace O-H y la observada a 1623 cm^{-1} a la vibración de tijereteo H-O-H^[42]. En la tabla 13 se resumen las vibraciones características del polioxometalato que confirman las síntesis exitosa de este compuesto.

Tabla 13. Modos de vibración característicos de los polioxometalatos. Se presentan las bandas reportadas del HMA y del HPA NiMo para efectos de comparación^[43]

Polioxometalato	Número de onda (cm^{-1})			
	ν (Mo=O) stretching	ν (Mo-O) stretching		
HMA	918	895	840	651
HPA NiMo	900	923	878	646
HPA NiMo (sintetizado)	900	927	880	638

La vibración de estiramiento del enlace Mo=O (stretching) para el polianión sintetizado está presente pero no se observa con claridad debido al solapamiento parcial de la misma por causa de las bandas adyacentes.

6.3.2 Espectroscopia UV-visible

6.3.2a Nuclearidad en solución de los polioxometalatos estudiados

Está reportado que los iones molibdato polimerizan a pH ácido^[15,44,45], así la estructura del heptamolibdato se forma en un rango de pH de entre 4 y 6, como se puede apreciar en la tabla 14; comportamiento que es extensible al HPA NiMo.

Tabla 14. Nuclearidad de las especies molibdato en función del pH del medio^[46]

pH	Ión predominante	Nombre de la especie
7 – 8	MoO_4^{2-}	Molibdato
6 – 7	$\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$	Dimolibdato
4 – 6	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$	Heptamolibdato
2 – 4	$\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$	Octamolibdato
1 – 2	$\text{Mo}_{12}\text{O}_{37}^{2-}$	Dodecamolibdato
< 1	$\text{HMoO}_4^-/\text{MoO}_3$	Ácido molibdico

A fin de realizar la caracterización de los polioxometalatos respectivos por espectroscopia UV-visible, se prepararon soluciones de cada una de las especies en estudio a pH de 4,5-5, con el objetivo de estudiar el grado de polimerización del polianión y así conocer y controlar el tipo de estructura que estaría presente en la solución de intercalación, la cual se pretendió fuesen las especies $[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{4-}$ o $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. Los espectros UV-Vis obtenidos para los polioxometalatos se muestran en la figura 15.

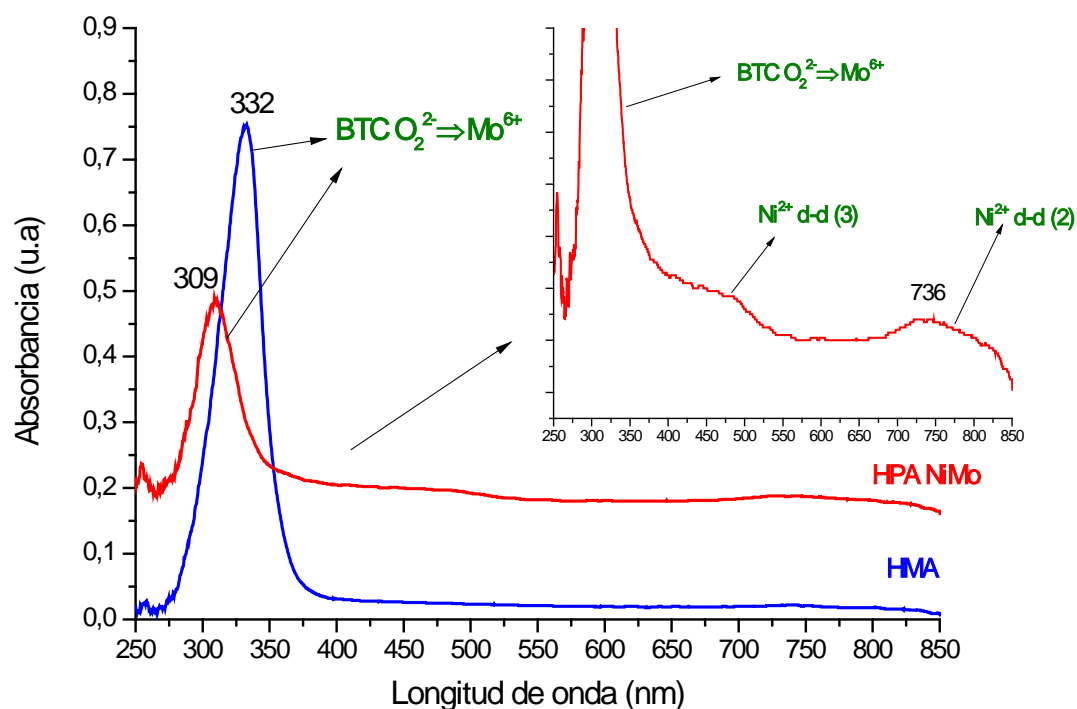


Figura 15. Espectros UV-Vis en solución acuosa a pH 4,5-5 de los polioxometalatos estudiados

Se observa, para ambas soluciones, una banda muy intensa entre los 250 y los 400 nm. El máximo correspondiente al HMA se ubica a una longitud de onda mayor que su análogo de níquel-molibdeno. La posición de la banda más intensa para ambas soluciones demostró la presencia de las especies deseadas. En el caso de la solución del HPA NiMo, se observó un máximo a 309 nm, además de apreciarse una banda poco intensa y muy ancha en el rango 406-540 nm, cuya intensidad está enmascarada por la banda de transferencia de carga presente, aparte no se observó ninguna señal atribuible al $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (ver tabla 15).

Para la solución de HMA, el máximo de esta señal se obtuvo en 332 nm siendo el reportado por Jeziorowsky y colaboradores^[47] de 300-320 nm. Este máximo ha sido atribuido a la banda de transferencia de carga (BTC) $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$, donde el Mo^{6+} tiene configuración electrónica d^0 .

Las bandas más pequeñas observadas en la solución del HPA NiMo fueron atribuidas por Nomiya y colaboradores^[37] a las transiciones electrónicas d-d del Ni^{2+} (d^8) en un entorno octaédrico, desde su estado basal ${}^3A_{2g}$, hacia los estados más altos, ${}^3T_{2g}$, ${}^3T_{1g}$, y ${}^3T_{1g}$ (P) (esta última a 1075 nm correspondiente al IR cercano). En la tabla 15 se resumen las longitudes de onda características de las especies estudiadas, junto con las reportadas para el acuocomplejo de níquel $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ^[45].

En definitiva, los espectros de UV-Visible indican que efectivamente el complejo sintetizado se corresponde con el HPA NiMo.

Tabla 15. Absorciones UV-Vis obtenidas para los complejos en solución acuosa a pH 4,5-5

Especie	Longitud de onda (nm)		
	BTC $O_2^{2-} \rightarrow Mo_6^{6+}$	Ni^{2+} d-d (3) *	Ni^{2+} d-d (2)
$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ [45]	-----	384	649
$[NiMo_6O_{24}H_6]^{4-}$	309	(406-540)	736
$Mo_7O_{24}^{6-}$	332	-----	-----

* El valor entre paréntesis indica el número de transición, 3 significa que es la tercera y más energética.

6.3.3 Espectroscopia de Reflectancia Difusa en el ultravioleta-visible (RD/UV-Vis)

En la figura 16 se muestra el espectro RD/UV-Vis del polioxometalato $(NH_4)_4[NiMo_6O_{24}H_6] \cdot 5 H_2O$ sintetizado.

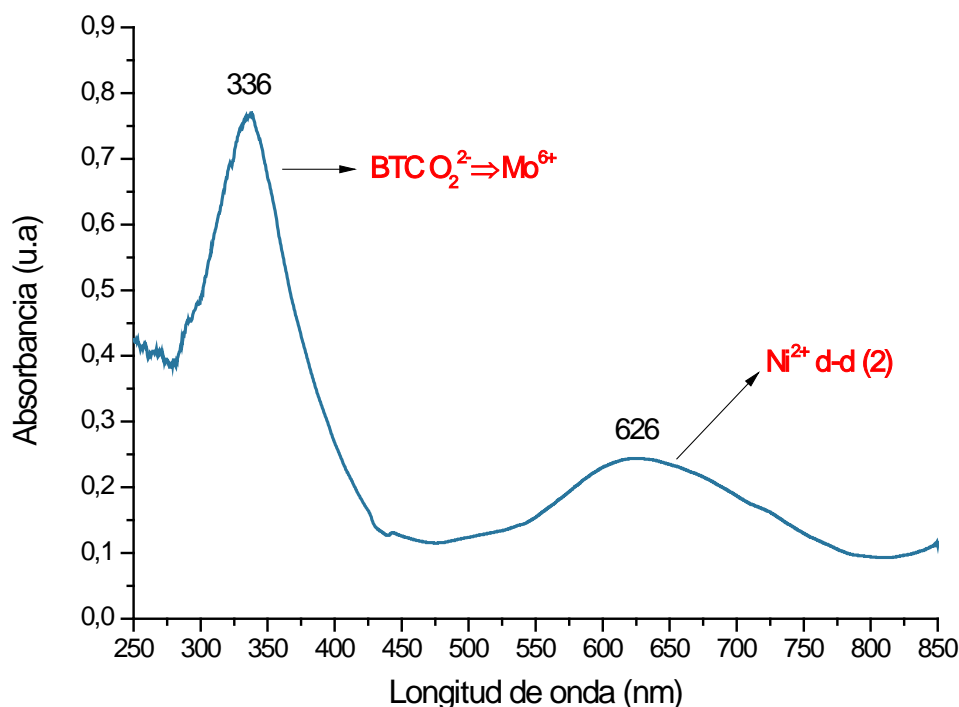


Figura 16. Espectro RD/UV-Vis del sólido $(\text{NH}_4)_4[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

En este espectro se observan dos absorciones de gran intensidad a 336 y 626 nm. Como se ha explicado anteriormente para el HPA NiMo en solución (ver apartado 6.3.2a), el Ni^{2+} es un d^8 , y para un entorno octaédrico se esperan tres transiciones d-d desde el estado base ${}^3A_{2g}$, hacia los estados más altos, ${}^3T_{2g}$, ${}^3T_{1g}$, y ${}^3T_{1g}$ (P). Las absorciones reportadas para el HPA NiMo (correspondientes al IR cercano) son atribuidas al agua fisisorbida (1666 nm) y a la primera transición permitida d-d octaédrica del Ni^{2+} (1052 nm)^[48]. La intensa absorción a 336 nm es asignada a una transferencia de carga metal-ligando entre las especies $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$; mientras que la observada a 626 nm corresponde a la segunda transición permitida d-d del Ni^{2+} . Existe una tercera transición permitida para el

Ni^{2+} pero está solapada por la elevada intensidad de la banda de transferencia de carga (336 nm). En la tabla 16 se comparan las absorciones obtenidas con las reportadas en la literatura para este tipo de estructura.

Tabla 16. Bandas reportadas y obtenidas para el HPA NiMo por espectroscopia de reflectancia difusa en el UV-Vis

$[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{4-}$	Longitud de onda (nm)			
	BTC $\text{O}_2^{2-} \rightarrow \text{Mo}_6^{6+}$	Ni^{2+} d-d (2) *	Ni^{2+} d-d (1)	$\text{H}_2\text{O}(\text{f})^a$
Reportado ^[48]	312	625	1052	1666
Obtenido	336	626	-----	-----

* El valor entre paréntesis indica el número de transición, 2 significa que es la segunda más energética.

^aagua fisisorbida

Al igual que el espectro obtenido en solución discutido en el apartado 6.3.2a se obtuvo gran similitud entre las absorciones determinadas y lo reportado en la literatura.

La figura 17 muestra los espectros RD/UV-Vis del sólido tipo hidrotalcita ZnAl y de este intercalado con HMA y con HPA NiMo.

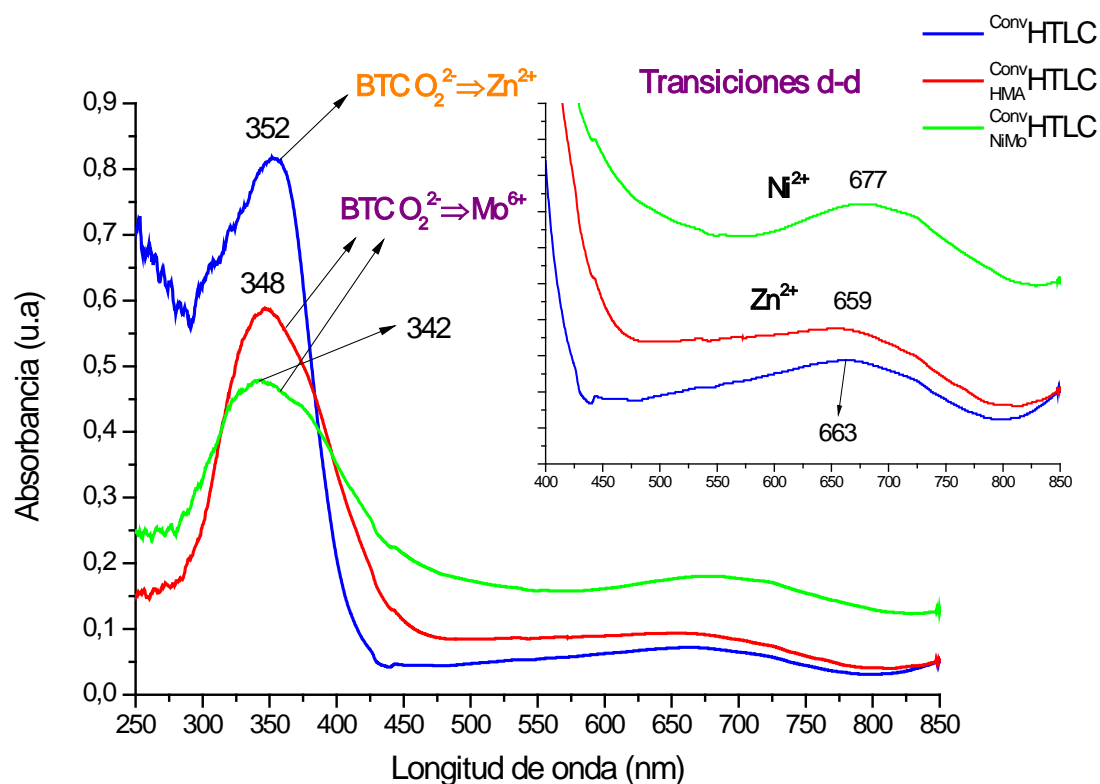


Figura 17. Espectros RD/UV-Vis de los sólidos tipo hidrotalcita original e intercalados

En los espectros obtenidos se observan 2 señales en 352 y 663 nm para el sólido ^{Conv}HTLC y dos señales en 348 y 659 nm y 342 y 677 nm para los sólidos intercalados con HMA y HPA NiMo, respectivamente, las cuales se resumen en la tabla 17.

Tabla 17. Bandas obtenidas para los HTLC'S por RD/UV-Vis

Sólido	Longitud de onda (nm)	
	BTC $O_2^{2-} \rightarrow M^{x+}$	Transición d-d
ConvHTLC	352 (Zn^{2+})	663 (Zn^{2+})
ConvHMAHTLC	348 (Mo^{6+})	659 (Zn^{2+})
ConvNiMoHTLC	342 (Mo^{6+})	677 (Ni^{2+})

En el caso del sólido tipo hidrotalcita no intercalado la transición a 352 nm puede ser atribuida a una transferencia de carga metal-ligando entre las especies $O^{2-} \rightarrow Zn^{2+}$ (d^9); como ha sido reportado previamente para otros HTLC's con diferentes metales^[49,50]; mientras que la absorción a 663 nm es atribuida a transiciones electrónicas d-d del Zn^{2+} .

La energía de la transición depende de la simetría, el estado de oxidación del metal y la naturaleza el ligando o de otro metal adyacente^[51]. En general la ubicación del máximo de absorción de la banda de transferencia de carga se desplaza con un aumento en la diferencia de electronegatividades ópticas entre el metal y el ligando según la siguiente ecuación^[51]:

$$v_{CT} = 30000[x_{opt}(l) - x_{opt}(M)] = 30000 \Delta x_{opt} \quad (cm^{-1}) \quad \text{Ec. (15)}$$

donde $x_{opt}(L)$ and $x_{opt}(M)$ son las electronegatividades ópticas de los orbitales donadores y aceptores del ligando y el metal, respectivamente.

Nótese que cuando se comparan los máximos del $^{Conv}HTLC$ resumidos en la tabla 16 con los sólidos intercalados con HMA y HPA NiMo, $^{Conv}_{HMA}HTLC$ y $^{Conv}_{NiMo}HTLC$, respectivamente, los máximos se desplazan hacia longitudes de onda menores (incremento en la energía). En los sólidos intercalados la transferencia de carga entre las especies $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$ se vuelve más importante a expensas de la transferencia $O^{2-} \rightarrow Zn^{2+}$ del sólido original debido a que la diferencia entre las electronegatividades ópticas (Δx_{opt}) es mayor para el Mo^{6+} que para el Zn^{2+} . Incluso entre los sólidos intercalados $^{Conv}_{HMA}HTLC$ y $^{Conv}_{NiMo}HTLC$, existe un desplazamiento de la banda de transferencia de carga, y se observa que la del $^{Conv}_{NiMo}HTLC$ es más energética. Este hecho pudiese ser debido al arreglo espacial del HPA NiMo en comparación al del heptamolibdato de amonio.

Como es sabido, los compuestos tipo Anderson $[XMo_6O_{24}H_a]^{n-}$ (X=heteroátomo, a=0 ó 6) son estructuras planas hexagonales compuestas de un ión central X rodeado por seis grupos octaédricos MoO_6 (de radio 6 Å), en donde cada MoO_6 comparte un borde con cada uno de los dos MoO_6 adyacentes y otro de sus bordes con el grupo XO_6 o $X(OH)_6$ octaédricos^[52]. Por otro lado, la estructura del HMA difiere ligeramente de la de los heteropolimolibdatos, distinguiéndose en que el molibdeno central no se encuentra rodeado por un anillo plano de 6 átomos de molibdeno sino por un anillo deformado, como se muestra en la figura 18^[45]. Debido a esto, pudiésemos decir, que el HMA al estar deformado alcanza una mayor estabilidad que su análogo estructural de NiMo; hecho que se traduce en una menor energía de su banda de transferencia de carga.

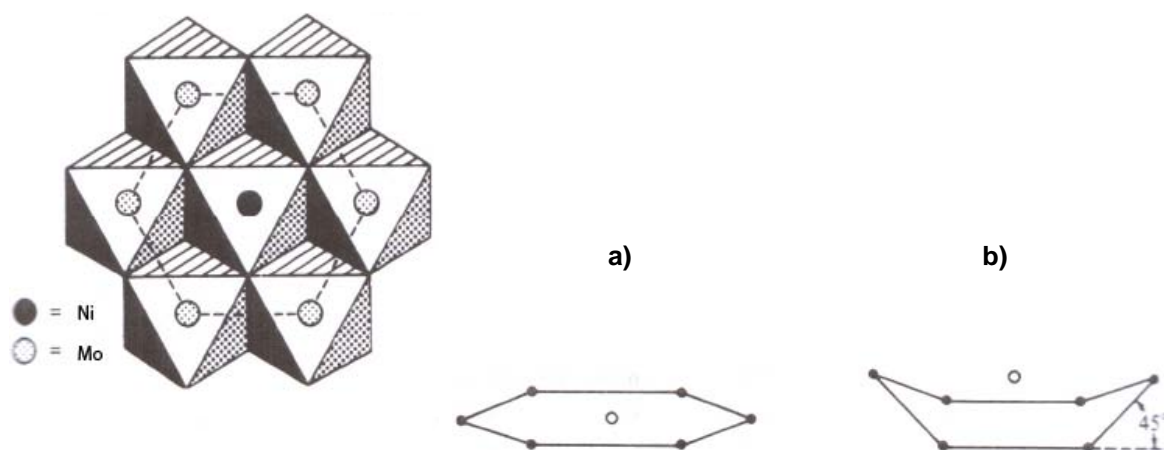


Figura 18. Estructura de los aniones tipo Anderson y su arreglo espacial: a) anillo plano, b) anillo deformado

Para los sólidos $\text{Conv}_{\text{HMA}} \text{HTLC}$ y $\text{Conv}_{\text{NiMo}} \text{HTLC}$, las bandas a 659 y 677 nm, corresponden a las transiciones electrónicas d-d en entornos octaédricos del Zn^{2+} y del Ni^{2+} , respectivamente.

La figura 19 muestra el efecto de calcinar el sólido intercalado con HPA NiMo. Se observa, en el sólido calcinado, que la banda a 677 nm desaparece presumiblemente debido a que cuando se calcina el sólido, el Ni^{2+} pasa a formar otro tipo de estructuras (óxidos o espinelas) dejando de estar coordinado octaédricamente, por lo que las transiciones electrónicas entre sus orbitales d cambian de energía. Igualmente sigue estando presente la banda de transferencia de carga pero con un ensanchamiento, que podría atribuirse, a la presencia de varias fases productos del colapso de la red laminar y/o a la descomposición térmica del heteropolianión hacia óxidos mixtos.

Seftel y colaboradores^[53] reportaron, para sólidos tipo hidrotalcita de ZnAl, que la calcinación a 500 °C lleva a la destrucción del arreglo laminar y a la formación de ZnO (confirmado por difracción de Rx), y que la intensidad de la

absorción en esta zona (banda de transferencia de carga) se incrementa con el aumento en la cantidad de Zn en la estructura. La absorción obtenida por Seftel y colaboradores^[53] para la banda de transferencia de carga de sus sólidos se situó alrededor de 350 nm, aunque dicha banda presentó un gran ensanchamiento, siendo lo reportado en este mismo trabajo, que el máximo de absorción para un óxido de zinc de referencia está alrededor de los 345 nm.

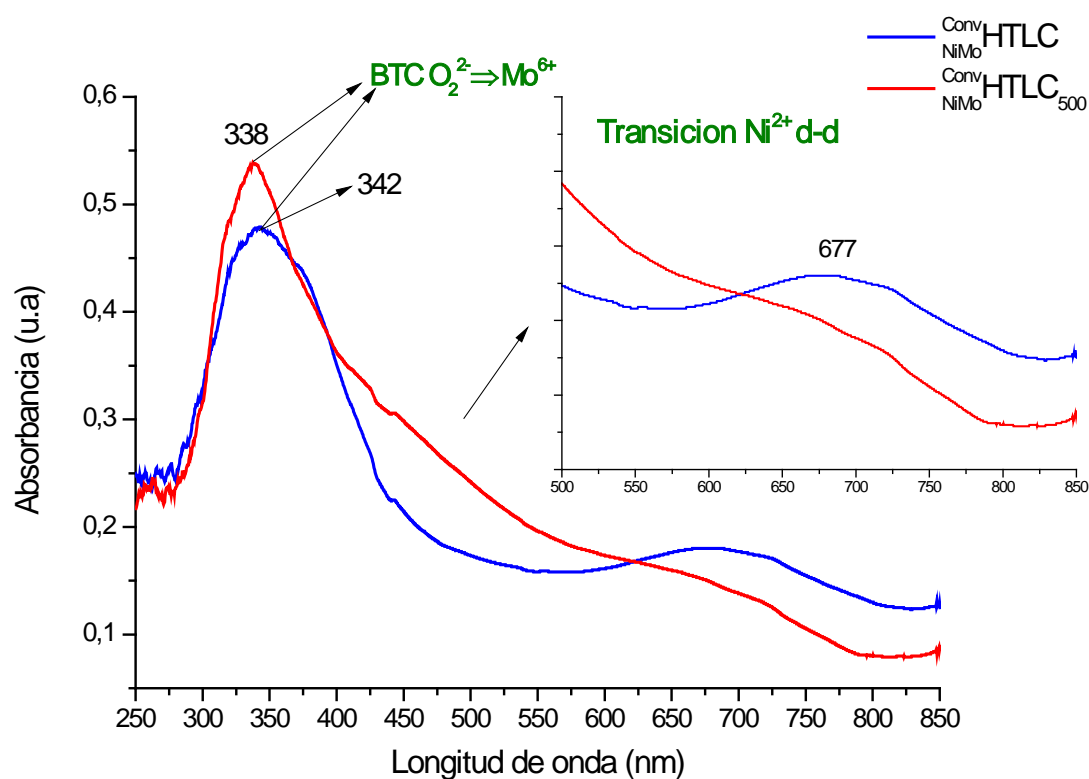


Figura 19. Espectros RD/UV-Vis de los sólidos tipo hidrotalcita intercalado con HPA NiMo e intercalado con HPA NiMo calcinado a 500 °C

De los resultados anteriores se puede inferir que los polioxometalatos se intercalaron en los sólidos tipo hidrotalcita manteniendo su estructura original, pero que esta parece colapsar con la calcinación a 500 °C, posiblemente por la formación de nuevas especies ZnO, NiO u óxidos mixtos de Zn, Mo y Ni. Esto está en concordancia con lo reportado por Carriazo y colaboradores^[30] para HTLC's de ZnAl intercalados con polimolibdatos.

6.3.4 Análisis termogravimétrico y térmico-diferencial (TGA-DTA)

En una primera aproximación se esperaría que la estabilidad térmica alcanzada por los sólidos intercalados se incrementase debido a la mayor interacción electrostática existente entre los polioxometalatos de elevada carga (6- para el HMA y 4- para el HPA NiMo) y las láminas tipo brucita, en comparación con la densidad de carga del NO_3^- . Miyata y colaboradores^[54] afirman que los sólidos tipo hidrotalcita tienen una enorme preferencia por múltiples aniones cargados y que la selectividad hacia el intercambio aniónico se incrementa con el aumento en la densidad de carga del anión.

En las figuras 20 y 21 se muestran los termogramas obtenidos para los polioxometalatos estudiados. Para el HPA NiMo (fig. 20) se observan las siguientes pérdidas de peso: la primera entre los 30 y los 95 °C se atribuye a la pérdida del agua fisisorbida; la segunda entre 95 y 163 °C se atribuye a la pérdida del agua de hidratación; la tercera entre los 163 y los 353 °C se debe a la pérdida

del agua conformacional (de los seis átomos de hidrógeno enlazados a los oxígenos coordinados al níquel) y al amoníaco. Entre los 353 y los 466 °C la pérdida es debida a la destrucción del arreglo cristalino y, probablemente, a la formación de NiMoO_4 y MoO_3 ^[48], como se puede observar en los dos máximos exotérmicos que aparecen en el análisis térmico diferencial (DTA) en este rango de temperaturas.

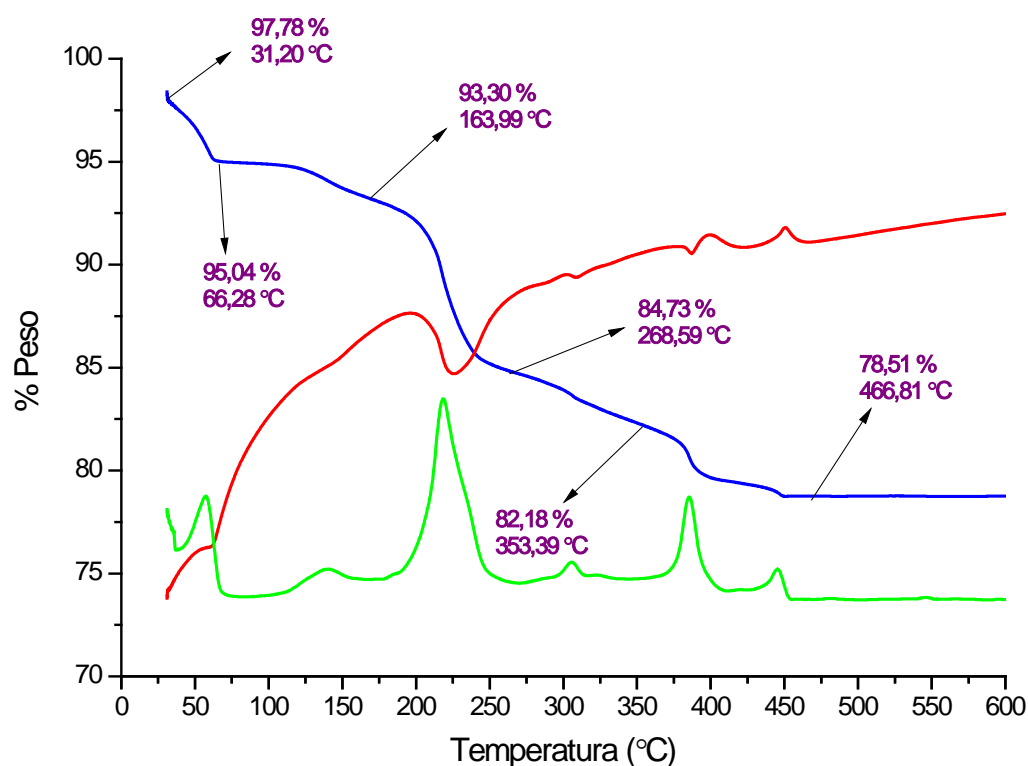


Figura 20. Termograma del HPA NiMo. Se representan: el TGA (curva azul), el DTA (curva roja) y la primera derivada del peso con respecto a la temperatura (DTG) (curva verde)

En la figura 21 está representado el termograma para el heptamolibdato de amonio. El patrón de este compuesto es muy similar al mostrado para el HPA NiMo. El primer cambio de peso es observado entre los 30 y los 163 °C, y corresponde a las pérdidas de agua fisisorbida y de hidratación. Esta pérdida no afecta las características estructurales del isopolianión^[55,56]. La segunda pérdida, entre 205 y 261 °C se atribuye al amoníaco, obteniéndose la formación de especies del tipo $[(\text{NH}_4)\text{O}]_x\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})_y$ (donde $x= 0,075-0,085$ y $y= 0,32-0,42$)^[55]. Este proceso involucra una liberación parcial de NH_3 con una pérdida adicional de agua (proveniente de los átomos de hidrógeno intermoleculares); mientras que la pérdida entre 261 y 350 °C es asociada con la completa descomposición de la sal, llevando a la formación de MoO_3 ^[55].

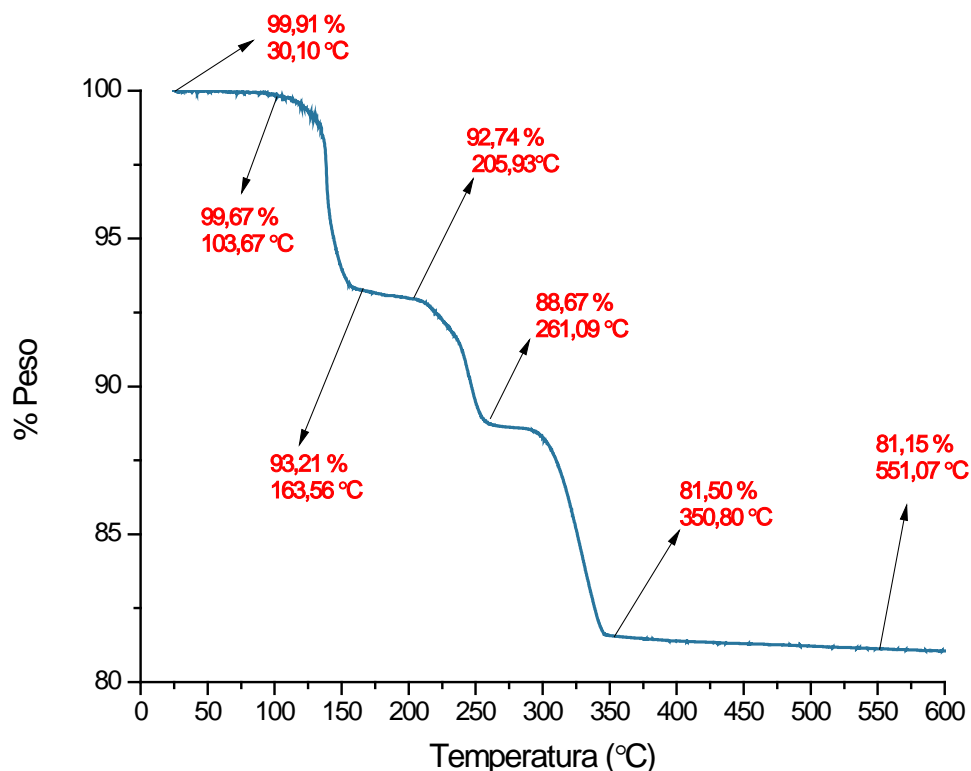


Figura 21. Termograma del heptamolibdato de amonio (HMA)

6.4 Caracterización de los sólidos tipo hidrotalcita (HTLC's)

6.4.1 Estabilidad térmica de los sólidos obtenidos a partir del HTLC sintetizado por el método convencional

En el termograma realizado al sólido ^{Conv}HTLC (figura 22) se aprecia una primera pérdida de peso entre 35 y 147 °C asociada al agua fisisorbida y de hidratación de la misma. La segunda pérdida, entre los 147 °C y hasta aproximadamente 500 °C está conformada por dos transformaciones sucesivas como se puede apreciar en la derivada de la curva y se pueden atribuir a la remoción del agua interlaminar y la deshidroxilación de la estructura junto con la liberación de NO_x (NO o NO₂), respectivamente, lo que conlleva a su colapso^[14]. Todas las transiciones son endotérmicas como lo muestra el análisis térmico diferencial (DTA).

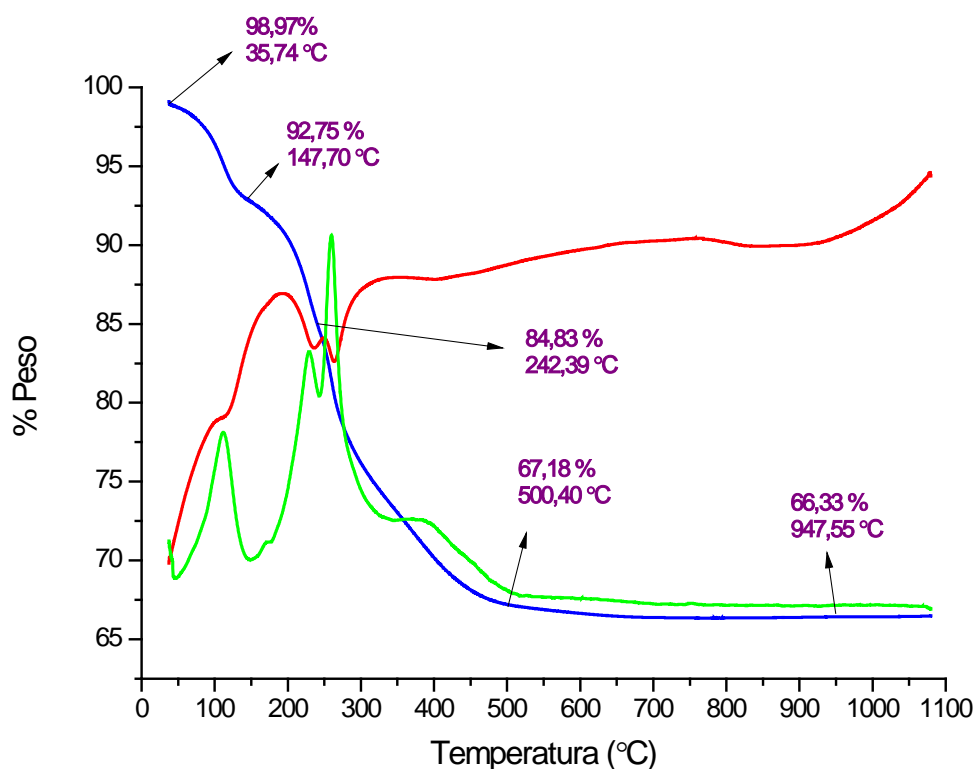


Figura 22. Termograma del sólido Conv HTLC. Se representan: el TGA (curva azul), el DTA (curva roja) y la primera derivada del peso con respecto a la temperatura (curva verde)

6.4.1a Efecto del anión intercalado en la estabilidad térmica

En la figura 23 se muestran los termogramas correspondientes a los sólidos intercalados con los polianiones, HMA y HPA NiMo, ($^{Conv}_{HMA}$ HTLC y $^{Conv}_{NiMo}$ HTLC, respectivamente). Ambos precursores exhiben patrones de descomposición térmica parecidos al sólido original Conv HTLC.

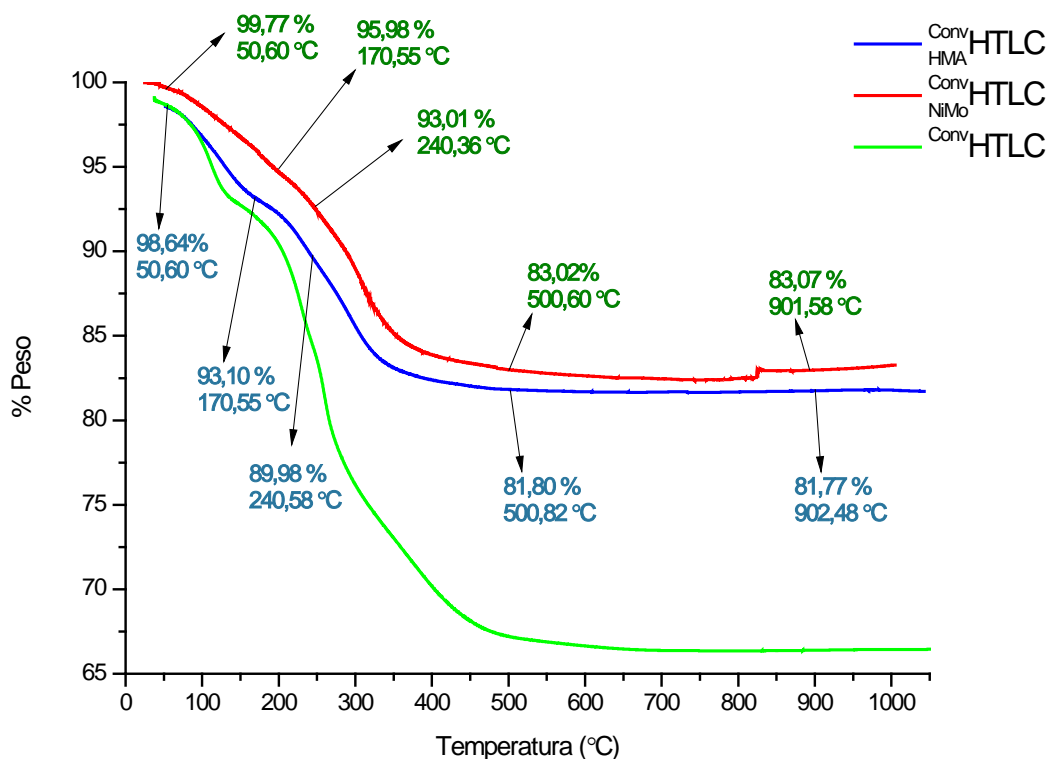


Figura 23. Termogramas de los sólidos intercalados $\text{Conv}_{\text{HMA}} \text{HTLC}$ y $\text{Conv}_{\text{NiMo}} \text{HTLC}$, y del sólido original Conv HTLC

En la tabla 18 se resumen las pérdidas de peso para los rangos de temperaturas donde ocurre la deshidroxilación y colapso de la red laminar. En una primera aproximación se podría pensar que los sólidos intercalados muestran un aumento en la estabilidad térmica en comparación con el sólido tipo hidrotalcita original, en base a que los sólidos intercalados muestran un porcentaje menor de peso perdido. Analizando más a fondo los resultados y tomando como punto de partida que para el sólido Conv HTLC se obtuvo un porcentaje de molibdeno intercalado de alrededor de 20 % (apartado 6.2.1), se calcularon las pérdidas de peso teóricas tomando en consideración que se intercalaron entre las láminas tipo

brucita los aniones desnudos, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y $[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{4-}$, respectivamente, y que su destrucción a 500 °C lleva a los productos reportados de MoO_3 para el HMA y $\text{NiMoO}_4 + \text{MoO}_3$ para el HPA NiMo.

Tabla 18. Pérdidas de peso para los HTLC's convencionales intercalados

	Pérdidas de peso por zonas		Pérdida de peso teórica entre 200 y 500 °C			
	<200 °C	(200-500) °C	Suponiendo que se mantiene la estructura del HTLC y se destruye el anión	Suponiendo que se destruye la estructura del HTLC y se mantiene el anión	Suponiendo destrucción de ambas especies	Pérdida de peso del anión
Sólido						
Conv _{HTLC}	9,58 %	23,22 %	-----	-----	-----	-----
Conv _{HMA} HTLC	7,79 %	10,38 %	1,5 %	16 %	17,5 %	4,55 %
Conv _{NiMo} HTLC	5,32 %	11,69 %	2,1 %	14 %	16,1 %	5,76 %

Para visualizar mejor el comportamiento térmico de los sólidos supusimos tres casos idealizados en donde se consideran la completa estabilidad estructural del sólido tipo hidrotalcita y del anión respectivo, o su transformación a otras especies. En la tabla 18 se puede observar que para el primer caso considerado, en donde se mantiene la estructura del HTLC y se destruye el anión, la pérdida de

peso global está muy por debajo de la obtenida experimentalmente, lo que nos lleva a concluir que el arreglo laminar se destruye por efecto de la temperatura.

Para el segundo caso se supuso la destrucción total del HTLC y el mantenimiento de la estabilidad estructural del anión; la pérdida de peso obtenida fue de 16 % valor muy cercano al experimental de 10,38 % para el sólido $\text{Conv}_{\text{HMA}} \text{HTLC}$; resultado que parece afirmar que efectivamente se está destruyendo el arreglo laminar del sólido tipo hidrotalcita en su totalidad.

El tercer caso considerado supone la transformación total de las especies de partida y teóricamente se obtiene un 17,5 % de pérdida para el sólido $\text{Conv}_{\text{HMA}} \text{HTLC}$. Para el sólido $\text{Conv}_{\text{NiMo}} \text{HTLC}$ se obtienen unos valores parecidos. Como se puede observar los valores teóricos de pérdida de peso asumiendo solo la destrucción de la estructura laminar del sólido tipo hidrotalcita, y la destrucción del sólido tipo hidrotalcita y la transformación del HMA y del HPA NiMo son muy similares (17,5 y 16,1 % respectivamente), por lo que no se puede descartar la transformación de ambas especies.

Estos resultados ponen de manifiesto que está ocurriendo una destrucción completa de la red laminar y, posiblemente, solo una transformación parcial del polioxometalato respectivo o la formación de otro tipo de especies como la espinela ZnMoO_4 , la cual ha sido reportada para sólidos tipo hidrotalcita intercalados con HMA calcinados a 500 °C^[30].

El efecto de la intercalación en la estabilidad térmica al parecer tuvo una ligera influencia en hacer más resistente a la temperatura el arreglo laminar de los sólidos tipo hidrotalcita, ya que las diferencias entre los cálculos teóricos y los experimentales para el rango de 200 a 500 °C difieren apreciablemente; lo que pone de manifiesto que se destruyen menos láminas en comparación al sólido no intercalado, pero también hay que tener en consideración la cantidad de metal que

contribuye al peso del sólido tipo hidrotalcita en los HTLC's intercalados. Estas observaciones no son definitivas, ya que no se observó un incremento en la temperatura de deshidroxilación para ninguno de los sólidos estudiados.

6.4.1b Efecto de la impregnación en la estabilidad térmica

En la figura 24 se muestran los termogramas correspondientes al sólido convencional impregnado (no intercalado) con níquel ${}^{\text{Conv}}_{\text{iNi}}\text{HTLC}$, y al sólido intercalado con HMA impregnado con el mismo metal ${}^{\text{Conv}}_{\text{HMA iNi}}\text{HTLC}$. Ambos precursores exhiben patrones de descomposición térmica parecidos al sólido original ${}^{\text{Conv}}\text{HTLC}$. Las transformaciones en la estructura ocurren prácticamente a las mismas temperaturas, pero para el sólido ${}^{\text{Conv}}_{\text{iNi}}\text{HTLC}$ la pérdida de peso debida a la deshidroxilación es más pronunciada que la obtenida para el sólido original ${}^{\text{Conv}}\text{HTLC}$, como puede observarse en la tabla 19.

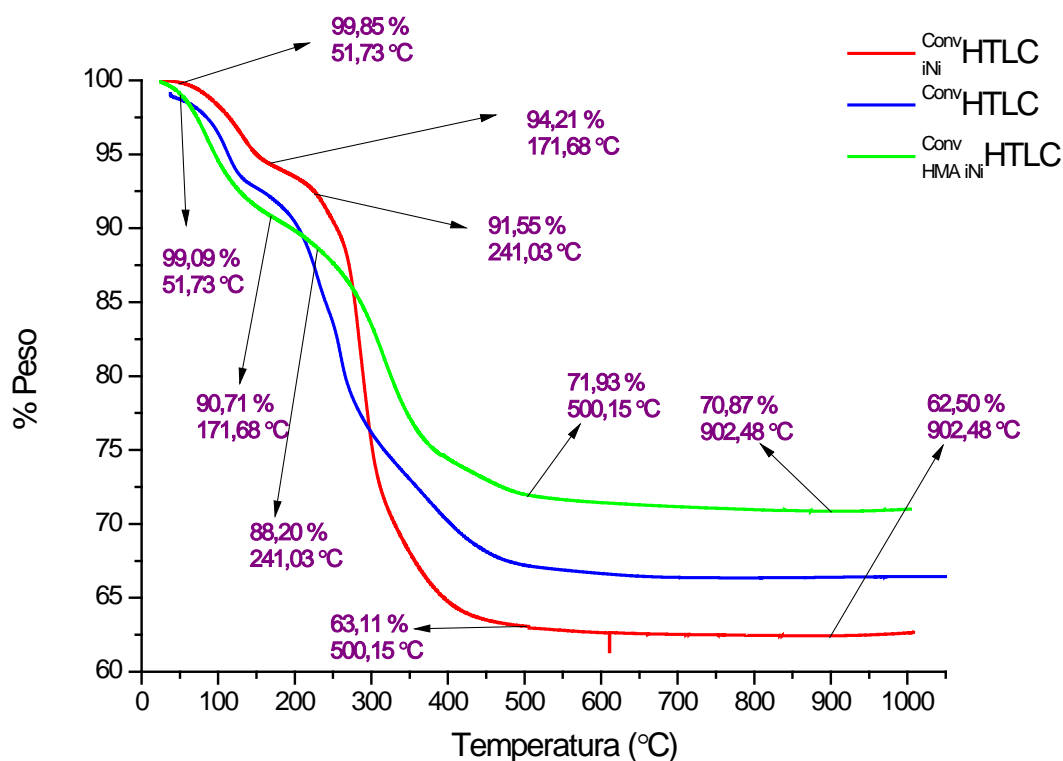


Figura 24. Termogramas de los sólidos $^{Conv}HTLC$, $^{Conv}_{iNi}HTLC$ y $^{Conv}_{HMA\ iNi}HTLC$

Al igual que en la sección anterior se calcularon las pérdidas de peso teóricas para estos sólidos tomando como punto de partida que para el sólido $^{Conv}HTLC$ se obtuvo un porcentaje de molibdeno intercalado de alrededor de 20 % (apartado 6.2.1), asumiendo que se intercaló entre las láminas tipo brucita el anión desnudo $Mo_7O_{24}^{6-}$ y que su destrucción a 500 °C lleva a la formación de MoO_3 .

Tabla 19. Pérdidas de peso para los HTLC's convencionales impregnados

Sólido	Pérdidas de peso por zonas		Pérdida de peso teórica entre 200 y 500 °C			
	<200 °C	(200-500) °C	Suponiendo que se mantiene la estructura del HTLC y se destruye el anión o la sal	Suponiendo que se destruye la estructura del HTLC y se mantiene el anión o la sal	Suponiendo destrucción de ambas especies	Pérdida de peso del anión o la sal
$\text{Conv}_{\text{HTLC}}$	9,58 %	23,22 %	-----	-----	-----	-----
$\text{Conv}_{\text{iNi}}\text{HTLC}$	6,51 %	30,40 %	10 %	19 %	29 %	59 %
$\text{Conv}_{\text{HMA iNi}}\text{HTLC}$	10,15 %	17,85 %	9,7 %	13 %	23 %	4,55 % (molibdato)

Para el caso del sólido impregnado con níquel $\text{Conv}_{\text{iNi}}\text{HTLC}$ se supuso que la sal de níquel utilizada para la impregnación $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ estaba deshidratada y que su oxidación a 500 °C lleva a la formación de óxido de níquel (NiO). Como no se disponía del porcentaje de níquel determinado por análisis químico, se tomó como valor el utilizado para impregnar el sólido de alrededor de 5,4 % en peso; mientras que para el sólido $\text{Conv}_{\text{HMA iNi}}\text{HTLC}$ se utilizó el valor de 4,6 % en peso determinado (apartado 6.2.1).

Los resultados obtenidos muestran que, para ambos sólidos los valores teóricos calculados suponiendo la destrucción del sólido tipo hidrotalcita y de las especies intercaladas o impregnadas por efecto de la temperatura son muy parecidos a los obtenidos experimentalmente; lo que efectivamente indica que se está destruyendo la red laminar y las especies metálicas están transformándose.

Con el comportamiento mostrado por estos sólidos no se observó un cambio en la estabilidad térmica por efecto de la impregnación. A pesar de que las pérdidas de peso teóricas y experimentales para el rango de 200 a 500 °C difieren muy poco entre sí, se debe tener en consideración el porcentaje metálico que contribuye al peso del sólido tipo hidrotalcita en los sólidos impregnados, ya que cálculos teóricos demuestran que aparentemente la pérdida de peso proveniente del HTLC de los sólidos estudiados siempre fue de un 23 %.

6.4.2 Estabilidad térmica de los sólidos obtenidos a partir del HTLC sintetizado mediante ultrasonido

En el termograma realizado al sólido ^{US}HTLC (figura 25) se aprecia una primera pérdida de peso entre 53 y 156 °C asociada al agua fisisorbida y de hidratación. La segunda pérdida se observa entre los 156 y los 500 °C, conformada por las dos transformaciones sucesivas explicadas anteriormente (apartado 6.3.1). El comportamiento de este sólido en comparación con el ^{Conv}HTLC es muy similar. Se puede concluir entonces, que la aplicación del ultrasonido durante la precipitación del sólido tipo hidrotalcita no tiene ninguna influencia en su evolución textural.

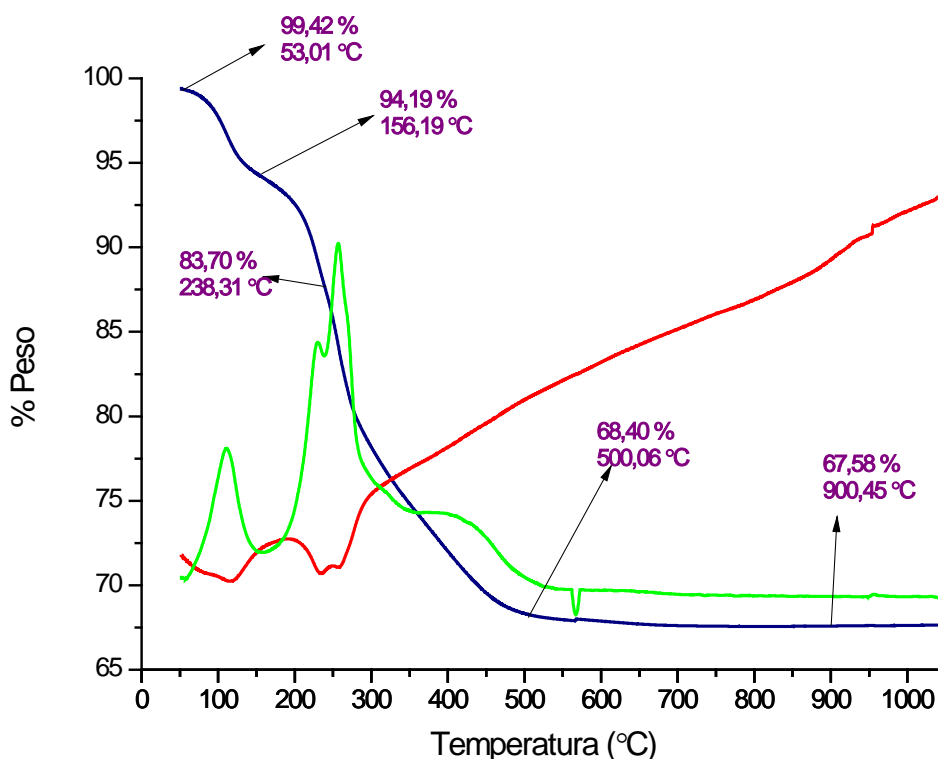


Figura 25. Termograma del sólido $^{US}HTLC$. Se representan: el TGA (curva azul), el DTA (curva roja) y la primera derivada del peso con respecto a la temperatura (curva verde)

En la figura 26 se muestran los termogramas correspondientes a los sólidos intercalados con los polioxometalatos, HMA y HPA NiMo ($^{US}_{HMA}HTLC$ y $^{US}_{NiMo}HTLC$, respectivamente). Todos los precursores exhibieron patrones de descomposición térmica parecidos al sólido original $^{US}HTLC$ y las diferencias en las pérdidas de peso globales de los sólidos intercalados no son muy diferentes entre sí; lo que pone de manifiesto que no existe una influencia significativa del tipo de anión intercalado en la descomposición de los sólidos.

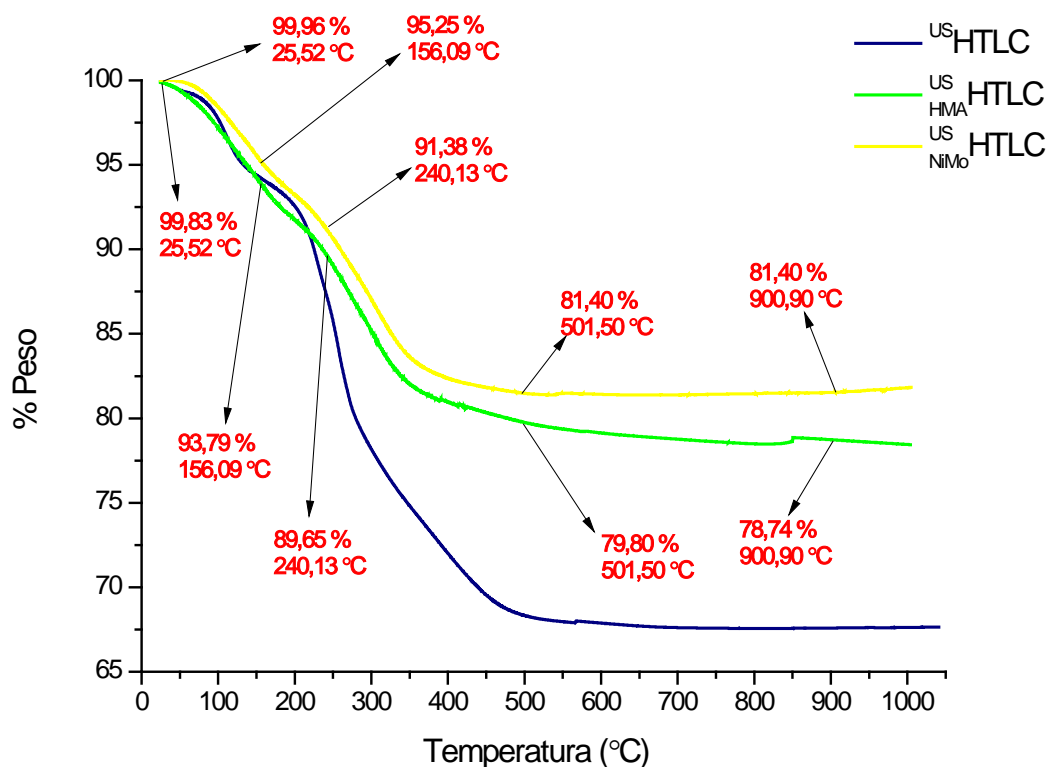


Figura 26. Termogramas de los sólidos intercalados $\text{US}_{\text{HMA}}^{\text{HTLC}}$ y $\text{US}_{\text{NiMo}}^{\text{HTLC}}$, y del sólido original US^{HTLC}

En la figura 27 se muestran los termogramas correspondientes al sólido impregnado con heptamolibdato de amonio ($\text{i}_{\text{HMA}}^{\text{US}}\text{HTLC}$), al sólido original y al HTLC intercalado con HMA. Todos los sólidos presentan un comportamiento térmico similar.

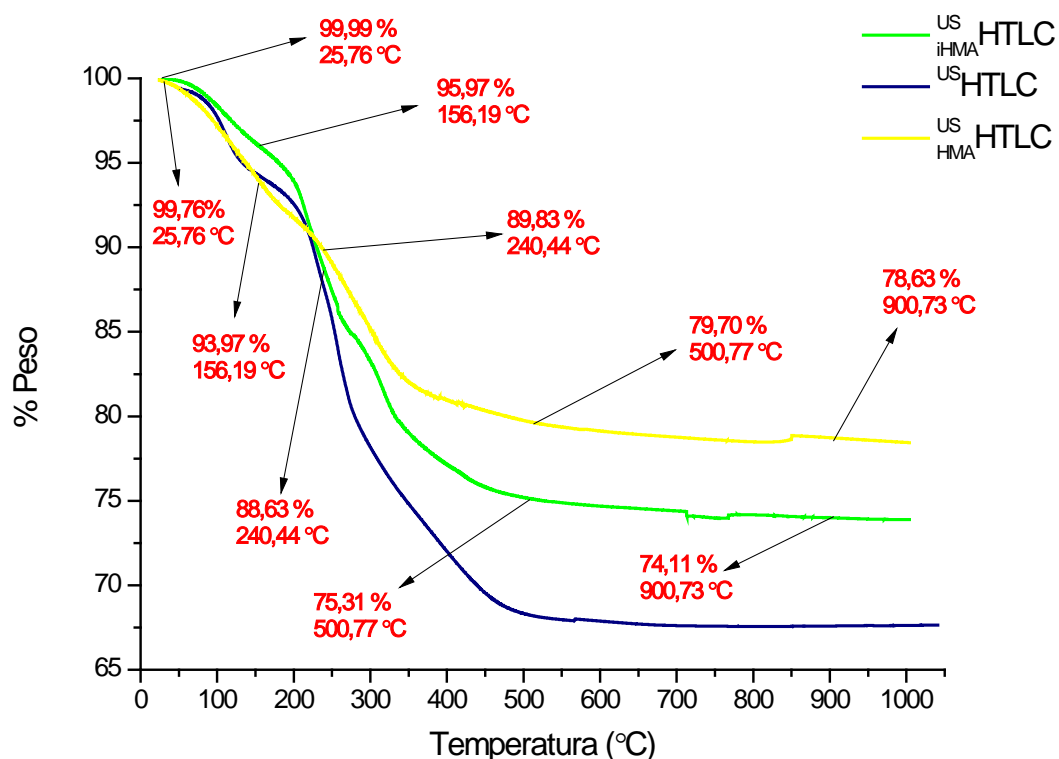


Figura 27. Termogramas de los sólidos $US_{iHMA} HTLC$, $US_{HMA} HTLC$ y $US HTLC$

Se puede apreciar que el sólido $US_{iHMA} HTLC$ fue el que perdió más peso en comparación con su análogo intercalado, lo que pone en evidencia que existen diferentes tipos de interacciones del heptamolibdato de amonio cuando se intercala en comparación a cuando solamente se impregna en la superficie, siendo que ambos sólidos poseen alrededor de un 18 % en peso de molibdeno (apartado 6.2.2). Este resultado pudiera justificarse por el hecho de que el heptamolibdato de amonio que está sobre la superficie del HTLC está más expuesto y es más fácil de oxidar; en cambio el anión heptamolibdato intercalado está siendo estabilizado por las láminas tipo brucita y por ende se encuentra menos disponible para reaccionar.

En la tabla 20 se presentan las pérdidas de peso por zonas para los sólidos preparados a partir del sólido sintetizado por ultrasonido. Fueron calculadas las pérdidas de peso teóricas únicamente para el sólido ${}_{iHMA}^{US}HTLC$, debido a los comportamientos tan similares entre las dos series de compuestos estudiados (serie convencional y serie por ultrasonido). Podemos notar que cuando se asume la destrucción de todas las especies (HMA y HTLC) el valor calculado coincide con el experimental, corroborando la destrucción del arreglo laminar y la descomposición del anión heptamolibdato.

Tabla 20. Pérdidas de peso para los HTLC's sintetizados por ultrasonido

Sólido	Pérdidas de peso por zonas		Pérdida de peso teórica entre 200 y 500 °C		
	<200 °C	(200-500) °C	Suponiendo que se mantiene la estructura del HTLC y se destruye el anión	Suponiendo que se destruye la estructura del HTLC y se mantiene el anión	Suponiendo destrucción de ambas especies
${}^{US}HTLC$	7,45 %	24,22 %	-----	-----	-----
${}_{HMA}^{US}HTLC$	8,26 %	11,98 %	-----	-----	-----
${}_{NiMo}^{US}HTLC$	6,77 %	11,75 %	-----	-----	-----
${}_{iHMA}^{US}HTLC$	6,09 %	18,71 %	1 %	17 %	18 %

Al igual que lo discutido anteriormente para los sólidos preparados a partir del ^{Conv}HTLC, los sólidos provenientes del ^{US}HTLC no muestran un cambio significativo en sus estabildades térmicas cuando son intercalados o impregnados. Hecho que nos lleva a pensar que la estabilidad térmica de esta clase de estructuras depende de los cationes constituyentes de las láminas tipo brucita y no de los polioxometalatos estudiados que se encuentran en el espacio interlaminar.

6.5 Difracción de rayos X

6.5.1 Precursores obtenidos a partir del HTLC sintetizado por el método convencional

En la figura 28 se presenta el difractograma del sólido tipo hidrotalcita $Zn_2Al(OH)_6NO_3 \cdot m H_2O$ sintetizado. Se observan los dos primeros picos atribuidos a la fase tipo brucita (2θ igual a 1020°) en concordancia con lo reportado^[30]. Las señales en $2\theta = 30^\circ, 34^\circ, 36^\circ, 47^\circ, 56^\circ$ y 63° pueden atribuirse a la zincita, ZnO (JCPDS ficha 36-1451), especie usualmente encontrada en la coprecipitación de hidrotalcitas que contienen zinc^[57].

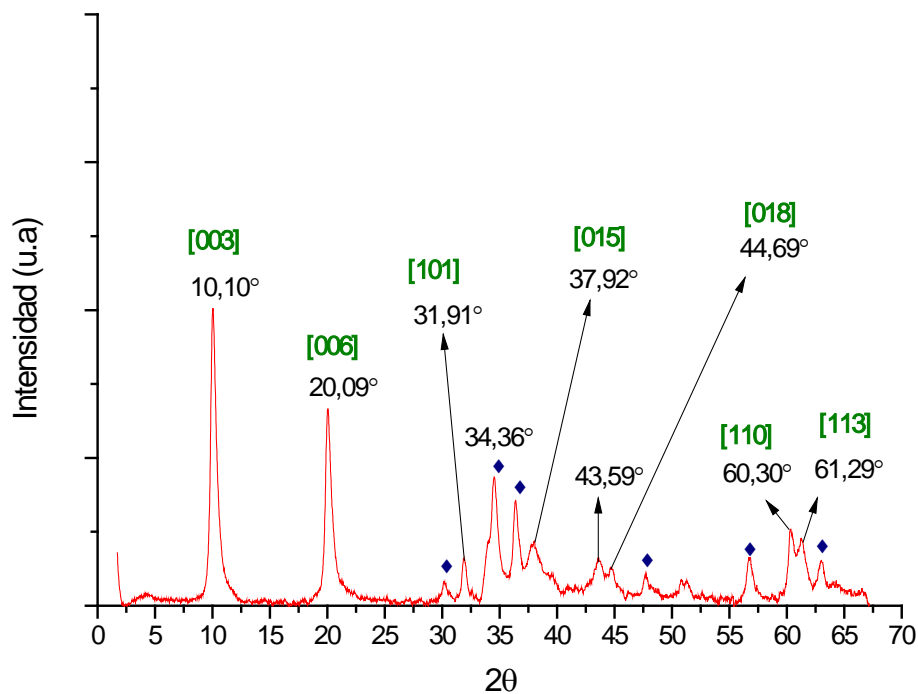


Figura 28. Difractograma del sólido tipo hidrotalcita preparado por el método convencional

^{Conv} HTLC . El rombo azul representa las señales atribuidas a la fase de ZnO

Los difractogramas para los sólidos intercalados con HMA y HPA NiMo, (^{Conv}_{HMA} HTLC y ^{Conv}_{NiMo} HTLC , respectivamente) se presentan en la figura 29.

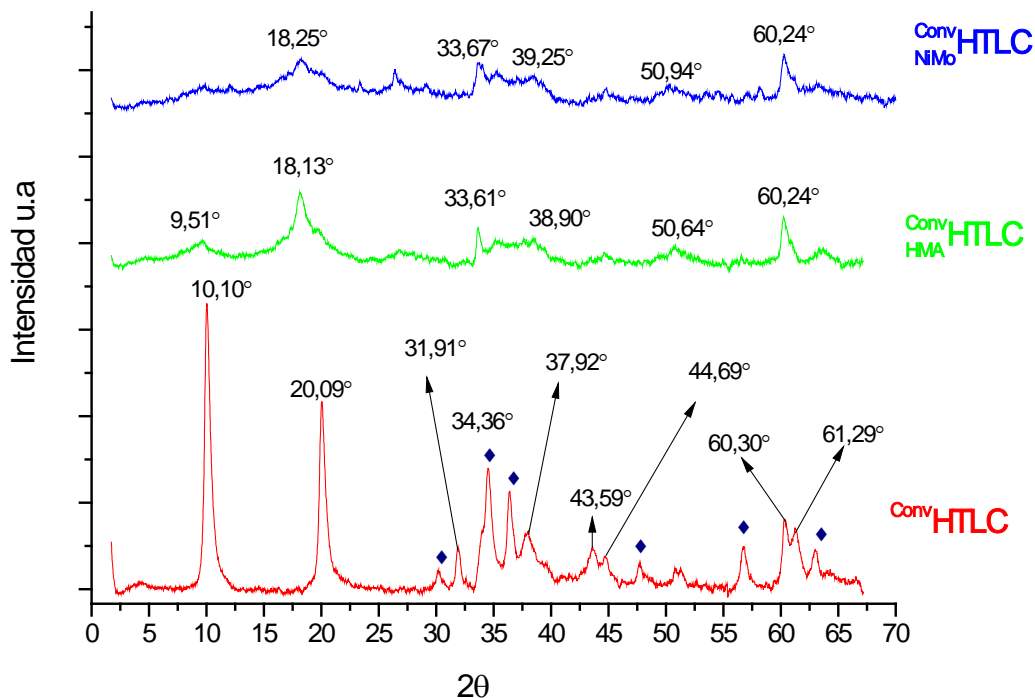


Figura 29. Difractogramas de los sólidos preparados a partir del precursor sintetizado empleando el método convencional. El rombo azul indica las señales atribuidas a la fase de ZnO

Se observa la desaparición de los picos a ángulos $2\theta = 10^\circ$ y 61° , y la aparición de nuevos picos a 2θ $9,5^\circ$; 18° , 33° - 39° y 50° . Los picos del sólido $^{Conv}HTLC$ entre 2θ 33° y 39° desaparecen cuando es intercalado y en su lugar aparece una envolvente que podemos suponer es la suma de varios picos que no pudieron ser resueltos. La desaparición del primer pico característico, atribuido al plano de reflexión [003] de la lámina tipo brucita, se explica por el hecho de que los polimolibdatos poseen un factor de dispersión (scattering) muy grande en la intercapa de la hidrotalcita^[58]. También se aprecia el desplazamiento del segundo

pico característico de las láminas tipo brucita en aproximadamente 2° (2θ) hacia la izquierda, lo que posiblemente evidencia que se produjo la intercalación.

El espaciamento basal calculado para el sólido $\text{Conv}_{\text{HMA}} \text{HTLC}$ utilizando el plano de reflexión [003] (2θ igual a $9,5^\circ$) fue de 4,4 Å; lo que está un poco alejado del valor de 7 Å reportado para el anión $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ [23,30,39]. Por otro lado, en el sólido $\text{Conv}_{\text{NiMo}} \text{HTLC}$ el pico correspondiente al plano de reflexión [003], pareciera estar pero no se observa con claridad. Lamentablemente los difractogramas obtenidos son de pobre calidad y esto dificulta mucho su interpretación, por lo que no podemos afirmar con propiedad si se logró intercalar la especie deseada en algún grado.

Estas observaciones (el que no esté presente el pico de difracción alrededor de 7° sino alrededor de $9,5^\circ$) parecen indicar que no se intercaló la especie $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, ni tampoco la especie $[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{4-}$; sin embargo la desaparición y ensanchamiento del pico correspondiente al plano de reflexión [003], así como el alto porcentaje de Mo presente en los sólidos intercambiados, parecen indicar lo contrario. Por otro lado, el hecho de que la señal observada a $2\theta = 9,5^\circ$ para el sólido $\text{Conv}_{\text{HMA}} \text{HTLC}$ muestre un ensanchamiento, podría indicar la presencia de varias contribuciones, quizás debidas a la presencia de diversas especies de molibdeno tales como el MoO_4^{2-} , como ha sido reportado en la literatura [30]; lo que pudiese estar afectando la correcta resolución del pico de difracción a bajos ángulos. Otro punto que sustenta esta afirmación es el valor del radio iónico reportado para el MoO_4^{2-} , el cual es muy parecido al del NO_3^{-} [4], por lo que en principio, no se debería observar una expansión apreciable de las láminas tipo brucita.

En la figura 30 se muestran los difractogramas correspondientes al sólido $\text{Conv}_{\text{HMA}} \text{HTLC}$ calcinado a 300 y 500 °C. En ambos patrones de difracción se observa una envolvente entre $2\theta=12^\circ$ y 40° , que posiblemente sea la suma de varias fases que no pudieron ser resueltas, tal vez mezclas de óxidos metálicos o, para el caso del sólido calcinado a 500 °C, a la formación de ZnMoO_4 (JCPDS ficha 35-0765), cuya presencia se ha detectado en HTLC's de ZnAl intercaladas con HMA calcinadas a partir de 450 °C^[30]. Podemos confirmar entonces la destrucción del arreglo laminar original por efecto de la calcinación.

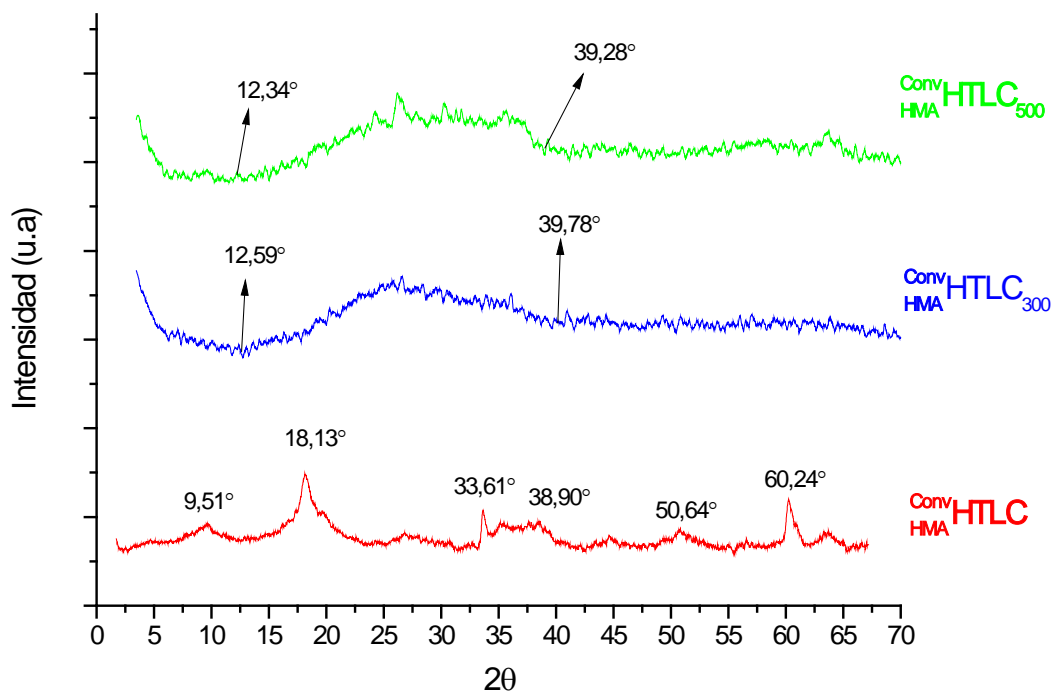


Figura 30. Efecto de la temperatura de calcinación en la cristalinidad de los sólidos tipo hidrotalcita

6.5.2 Precursores obtenidos a partir del HTLC sintetizado por ultrasonido

6.5.2a Influencia del ultrasonido en la cristalinidad de la fase tipo brucita

En la figura 31 se muestran los difractogramas de los dos precursores preparados $^{Conv}HTLC$ y $^{US}HTLC$. En una primera observación se puede inferir que el sólido $^{Conv}HTLC$ presenta una mayor cristalinidad en base a lo bien definido de sus picos y a las intensidades con respecto a los picos del sólido $^{US}HTLC$. Como se explicó con anterioridad, los dos primeros picos que se muestran en los patrones de difracción son atribuidos a la fase tipo brucita de los sólidos, más concretamente a los planos de reflexión [003] y [006]. El plano [003] representa el apilamiento de las láminas, por lo que se podría pensar que mientras más intenso sea este pico existe un mayor grado de ordenamiento.

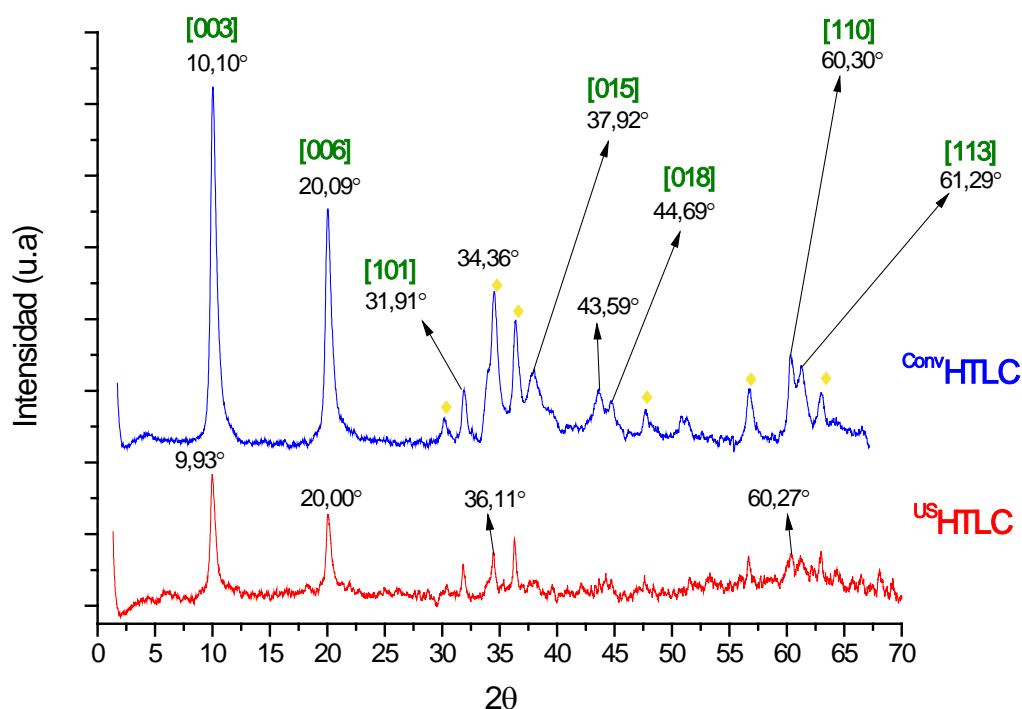


Figura 31. Difractogramas de los sólidos precursores preparados por diferentes métodos. El rombo amarillo indica las señales atribuidas a la fase de ZnO

En la tabla 21 se presenta una relación entre las intensidades relativas de los planos [003] y [006]; con lo que se puede tener una mejor visualización del grado de cristalinidad de los sólidos y la influencia que tuvo la aplicación del ultrasonido durante su síntesis en este parámetro. Cabe destacar que este grado de cristalinidad es solo relativo entre los sólidos respectivos.

Tabla 21. Relación de cristalinidad y tamaño de cristalito para los sólidos HTLC's sintetizados

Precursor	Ángulos 2θ		Relación de intensidades	Tamaño del cristalito (nm)
	Plano [003]	Plano [006]	r [003]/[006]	
^{Conv} HTLC	10,10	20,09	1,51	42
^{US} HTLC	9,93	20,00	1,21	50

Como se ve en la tabla 21 el valor más bajo de r [003]/[006] para el sólido ^{US}HTLC indica que el ultrasonido tuvo un efecto ligeramente desfavorable en el apilamiento de las láminas tipo brucita, lo que parece indicar que la cavitación produjo que las láminas tipo brucita se fragmentaran y desordenaran, disminuyendo la cristalinidad del sólido.

En la tabla 21 también se presentan los tamaños de cristalito para ambos sólidos, los cuales fueron determinados utilizando la ecuación de Scherrer (apartado 2.6.3), tomando como referencia el pico del plano de reflexión [003]. Como se puede observar el tamaño del cristalito para el sólido ^{US}HTLC es ligeramente mayor que el obtenido para el sólido ^{Conv}HTLC, pero los valores están dentro del rango de error del cálculo. Este resultado no era lo esperado ya que ha sido reportado en la literatura^[8,10,31] que uno de los efectos del ultrasonido, en sólidos laminares, es el de disminuir el tamaño de las partículas.

En la figura 32 se muestran los difractogramas del sólido tipo hidrotalcita US HTLC, y el de éste intercalado con HMA y HPA NiMo, ($^{US}_{HMA}$ HTLC y $^{US}_{NiMo}$ HTLC, respectivamente).

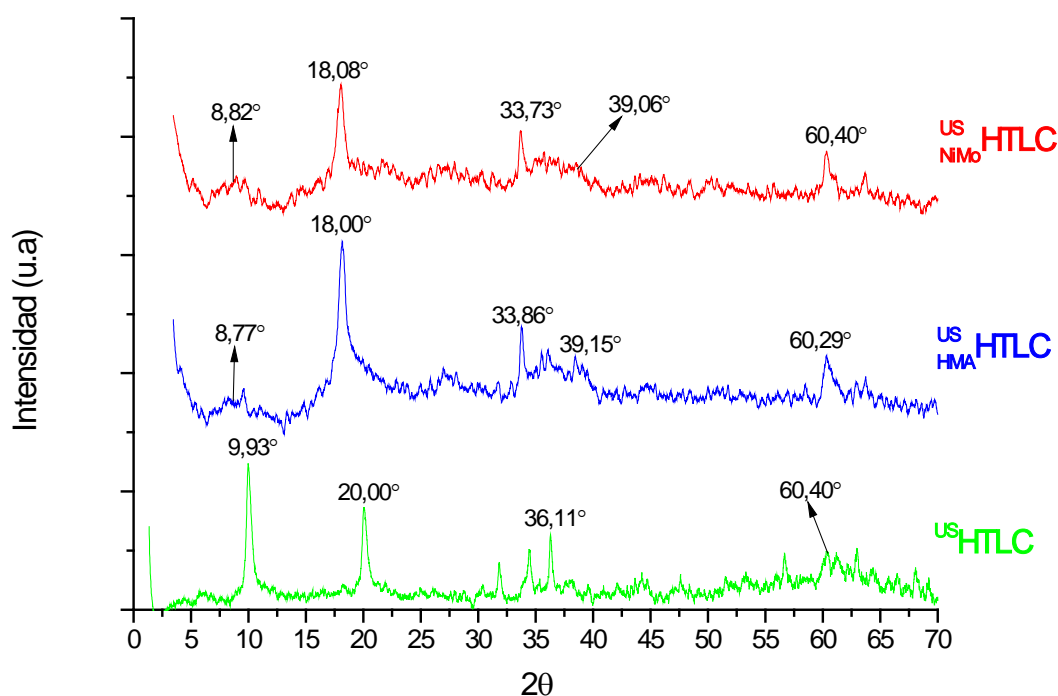


Figura 32. Difractogramas de los sólidos preparados a partir del precursor sintetizado empleando el método por ultrasonido

Los espaciamentos basales calculados utilizando el plano de reflexión [003] (2θ igual a $8,77^\circ$ y $8,82^\circ$) fueron $5,3$ y $5,2$ Å para los sólidos $^{US}_{HMA}$ HTLC y $^{US}_{NiMo}$ HTLC, respectivamente. Aunque para esta serie el pico correspondiente al plano de reflexión [003] luce un poco más definido que en los sólidos preparados

por el método convencional sigue siendo ancho, lo que nos hace suponer que existe una mezcla de señales que pudieran ser atribuidas a la intercalación de varias especies^[30].

En definitiva, con la información obtenida a partir de la caracterización por difracción de rayos x, no es posible afirmar al 100 % que las especies de Mo deseadas hayan sido efectivamente intercaladas en los respectivos sólidos tipo hidrotalcita; sin embargo, la desaparición de los picos de difracción del plano de reflexión [003], así como la aparición de nuevos picos a ángulos más bajos y los resultados de análisis químico, parecen indicar que hubo intercalación de una o varias especies de Mo y NiMo.

6.5.3 Difracción de rayos x de los catalizadores evaluados después de reacción

En los apartados siguientes se discuten los difractogramas obtenidos de los catalizadores evaluados en la reacción de hidrodeshidrosulfuración de tiofeno.

6.5.3a Precursores obtenidos a partir del HTLC sintetizado por el método convencional

6.5.3a1 Catalizadores obtenidos a partir del sólido intercalado con HMA

En la figura 33 se presentan los difractogramas obtenidos para los catalizadores sintetizados a partir del precursor Conv_{HMA} HTLC. Se comparan los

sólidos que fueron calcinados y posteriormente sulfurados y los sólidos que fueron sulfurados directamente (es decir, sin calcinación previa). Todos los patrones, independientemente del tratamiento, muestran 6 picos a ángulos 2θ iguales a 26° , 28° , 30° , 47° , 51° y 56° .

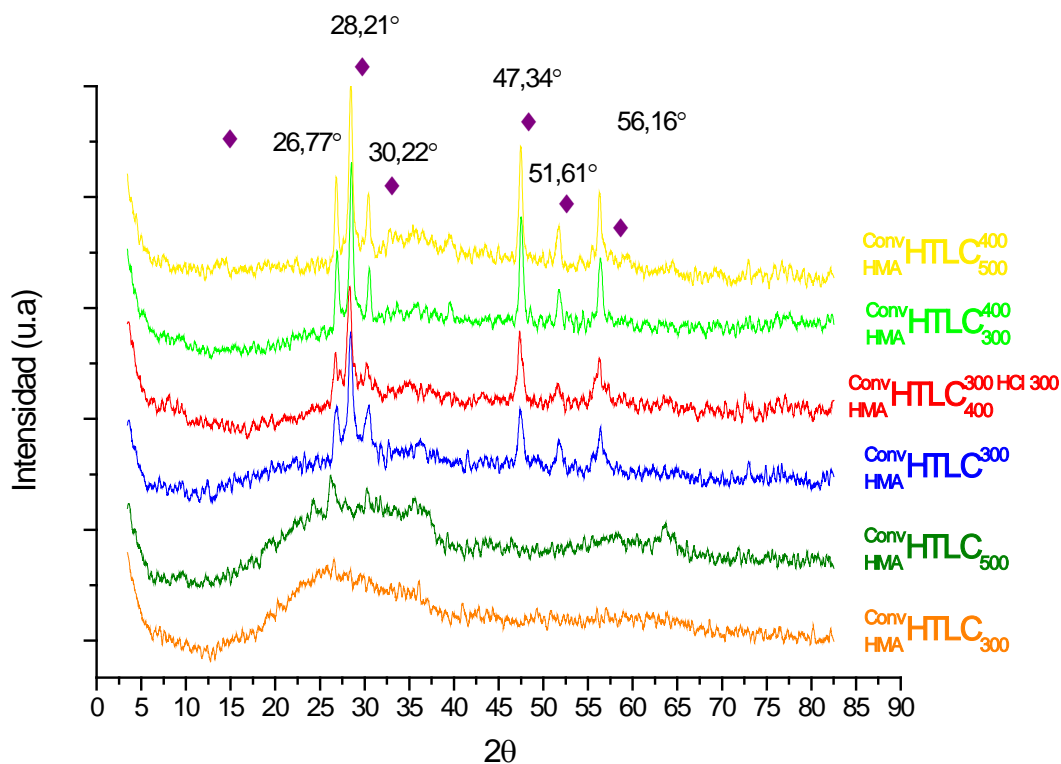


Figura 33. Difractogramas de los catalizadores preparados a partir del sólido $\text{Conv}_{\text{HMA}} \text{HTLC}$. El rombo morado indica las señales atribuidas al MoS_2

Podemos atribuir esta serie de picos a la presencia de la fase MoS_2 (JCPDS ficha 74-0932); aunque no se observa en los difractogramas el pico reportado a $2\theta = 15^\circ$ correspondiente al plano de reflexión [002], que es asignado al apilamiento de las láminas del sulfuro de molibdeno. La inexistencia del pico a

$2\theta = 15^\circ$ pone de manifiesto que las láminas de MoS_2 obtenido no se apilaron, debido posiblemente, a que el MoS_2 se forma a partir del molibdeno que está confinado en la intercapa, la cual tiene una dimensión menor a 1 nm (10 Å) según los espaciamentos basales calculados para los sólidos de partida, por lo que el mismo estaría impedido de crecer y formar especies de MoS_2 con un apilamiento apreciable; además, el sulfuro podría estar quedando encapsulado o cubierto por las otras especies formadas durante el colapso de las láminas tipo brucita.

6.5.3a2 Catalizadores obtenidos a partir del sólido intercalado con HPA NiMo

En la figura 34 se presentan los difractogramas obtenidos para los catalizadores sintetizados a partir del precursor $\text{Conv}_{\text{NiMo}} \text{HTLC}$. Los precursores no fueron calcinados sino que se sulfuraron directamente, debido a que se observó un mejor desempeño catalítico que aquellos que fueron calcinados previamente (ver apartado 6.6.1c).

Al igual que los catalizadores obtenidos a partir del sólido $\text{Conv}_{\text{HMA}} \text{HTLC}$, todos los patrones de difracción muestran los 6 picos discutidos con anterioridad (apartado 6.5.3a1). Podemos apreciar que el catalizador sulfurado a 400 °C presenta una mayor definición de los picos en relación al catalizador que fue sulfurado a 300 °C, lo que parece indicar, como es de esperarse, que a mayores temperaturas de sulfuración se obtiene un sólido más cristalino; sin embargo, es de hacer notar que nuevamente no se observa el pico a $2\theta=15^\circ$ correspondiente al apilamiento de las láminas de MoS_2 . Otro aspecto a resaltar es que el pico a 2θ igual a 51° no está presente el sólido $\text{Conv}_{\text{NiMo}} \text{HTLC}^{300}$, hecho que sustenta que a mayor temperatura de sulfuración se obtiene una fase de MoS_2 más cristalina.

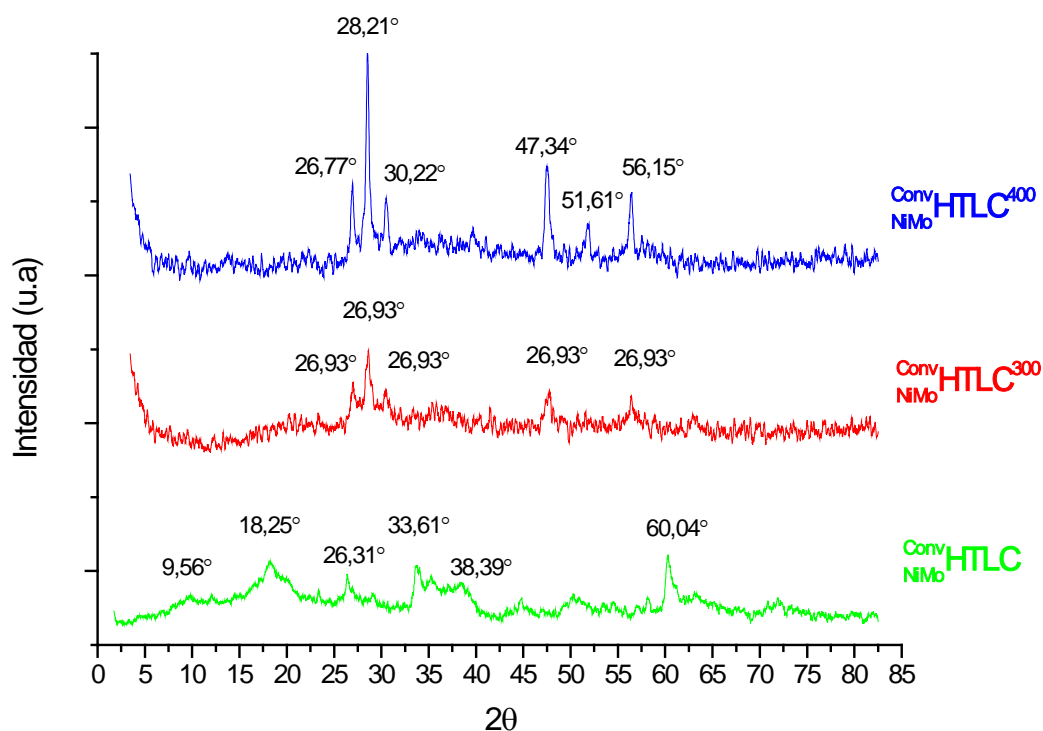


Figura 34. Difractogramas de los catalizadores preparados a partir del sólido $\text{Conv}_{\text{NiMo}} \text{HTLC}$. Se muestra el difractograma para el sólido original intercalado (verde) a modo de comparación

Por otro lado no se observan picos atribuibles a la fase de sulfuro de níquel, debido posiblemente, a que se encuentra en muy poca proporción con respecto al molibdeno y sus picos de difracción tal vez estén solapados por los de la fase de sulfuro de molibdeno, además, si se está formando una fase tipo NiMoS , se ha demostrado que su patrón de difracción se corresponde, prácticamente, con el patrón de difracción del MoS_2 [6,59,60].

6.5.3b Precursores obtenidos a partir del HTLC sintetizado por ultrasonido

6.5.3b1 Catalizadores obtenidos a partir del sólido intercalado con HMA

En la figura 35 se presentan los difractogramas obtenidos para los catalizadores sintetizados a partir del precursor $\text{HTLC}_{\text{HMA}}^{\text{US}}$. En este caso los difractogramas no muestran todos los picos que se observan para los catalizadores análogos de la serie convencional. Para el catalizador $\text{HTLC}_{\text{HMA}}^{\text{US}}{}_{300 \text{ HCl}}^{300}$ solo se observan picos a 2θ iguales a 28° , 36° , 47° , y 56° ; mientras que para el catalizador $\text{HTLC}_{\text{HMA}}^{\text{US}}{}^{300}$ los picos a 2θ 30° y 51° no se aprecian. Podemos atribuir solo una serie de picos, a la presencia de la fase MoS_2 (JCPDS ficha 74-0932) para el sólido $\text{HTLC}_{\text{HMA}}^{\text{US}}{}^{300}$, no así para el sólido $\text{HTLC}_{\text{HMA}}^{\text{US}}{}_{300 \text{ HCl}}^{300}$ cuya cristalinidad es muy pobre y el pico que a parece a $2\theta = 36^\circ$ parece confirmar que no todo el óxido formado durante la calcinación se sulfuró, o que se formó algún otro tipo de especie resistente a la sulfuración, como es el caso de las especies tipo espinelas, que posiblemente se hayan podido formar durante el paso de la calcinación.

En base a estos resultados pudiésemos decir que, efectivamente el ordenamiento de las láminas tipo brucita ejerce un efecto en la subsecuente formación de las especies sulfuradas deseadas y que, al partir de un sólido tipo hidrotalcita pobremente ordenado se obtienen especies cuyos cristales no se forman correctamente, debido posiblemente, a un mayor encapsulamiento de las fases metálica activas o a la imposibilidad de las partículas de crecer lo suficiente como para exhibir un mayor grado de cristalinidad.

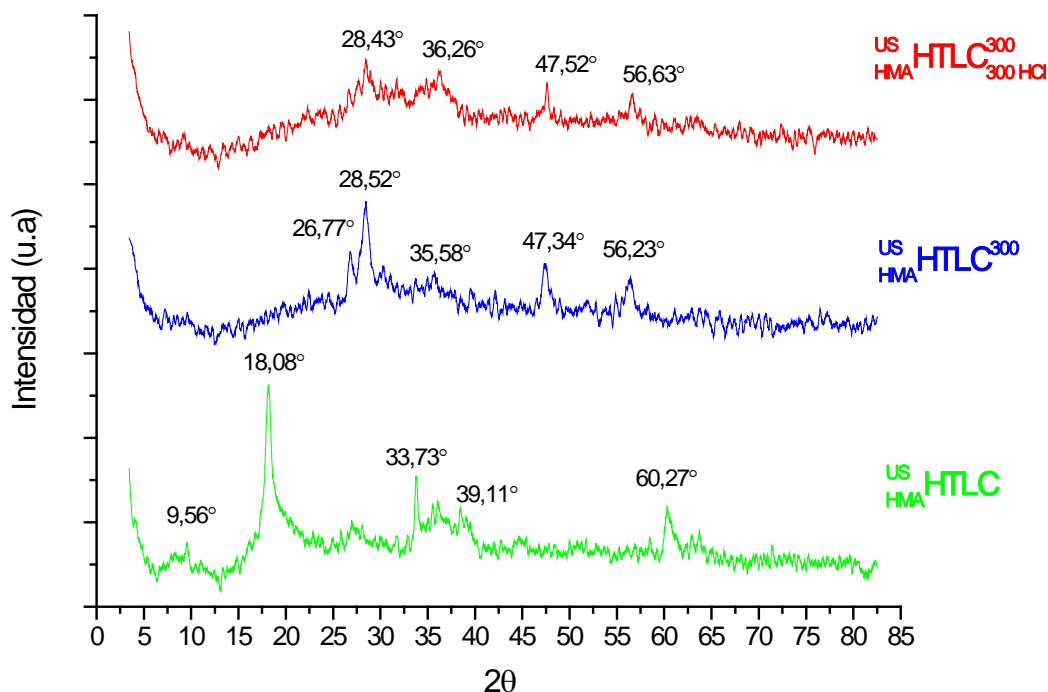


Figura 35. Difractogramas de los catalizadores preparados a partir del sólido $\text{US}_{\text{HMA}}^{\text{HTLC}}$. Se muestra el difractograma para el sólido original intercalado (verde) a modo de comparación

6.5.3b2 Catalizadores obtenidos a partir del sólido intercalado con HPA NiMo

En la figura 36 se presentan los difractogramas obtenidos para los catalizadores sintetizados a partir del precursor $\text{US}_{\text{NiMo}}^{\text{HTLC}}$. Los ángulos 2θ se muestran en el gráfico y se atribuyen igualmente a la presencia de la fase MoS_2 (JCPDS ficha 74-0932). Comparando los difractogramas de los catalizadores $\text{US}_{\text{NiMo}}^{\text{HTLC}^{300}}$ y $\text{US}_{\text{NiMo}}^{\text{HTLC}^{400}}$ podemos apreciar que el catalizador sulfurado a

400 °C presenta una mayor definición de los picos en relación al catalizador que fue sulfurado a 300 °C, lo que también se observó para los sólidos preparados a partir del sólido tipo hidrotalcita sintetizado por el método convencional (apartado 6.5.3a2). Para el catalizador $\text{NiMo}^{\text{US}}\text{HTLC}^{300}$ se observa la presencia de una envoltura entre 2θ 33 y 37° que parece indicativo de la presencia de ZnO no transformado a esta temperatura.

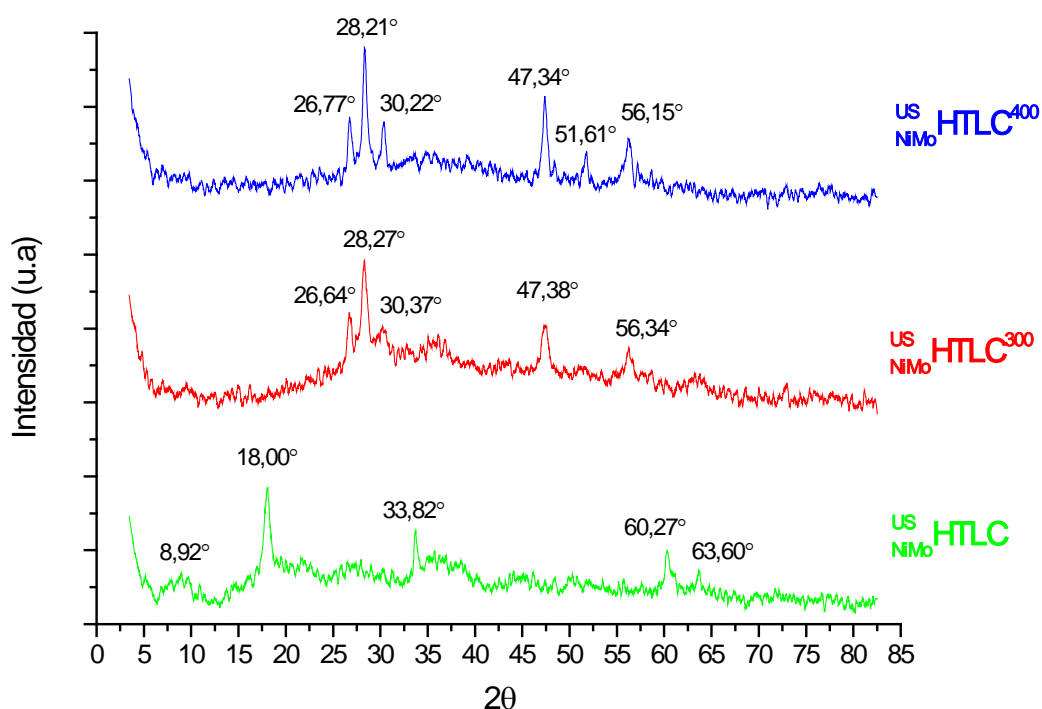


Figura 36. Difractogramas de los catalizadores preparados a partir del sólido $\text{NiMo}^{\text{US}}\text{HTLC}$. Se muestra el difractograma para el sólido original intercalado (verde) a modo de comparación

Al igual que para el catalizador $\text{NiMo}^{\text{Conv}}\text{HTLC}^{300}$ discutido con anterioridad (apartado 6.5.3a2), el pico a $2\theta = 5^\circ$ no está presente en el sólido $\text{NiMo}^{\text{US}}\text{HTLC}^{300}$, hecho que sustenta la formación de la fase MoS_2 con un menor grado de

cristalinidad, aparte de que tampoco se observan picos atribuibles a la fase de sulfuro de níquel, debido posiblemente, a la baja proporción de níquel presente en relación al porcentaje de molibdeno o a la formación de la fase NiMoS.

Desafortunadamente, los difractogramas de los sólidos impregnados y de los catalizadores derivados de estos no fueron obtenidos a tiempo como para incluirlos en la discusión.

6.6 Evaluación de la actividad catalítica: reacción de hidrodesulfuración de tiofeno (HDS)

6.6.1 Catalizadores preparados a partir del HTLC sintetizado por el método convencional

En la tabla 22 se muestran las actividades catalíticas y las áreas específicas de los catalizadores obtenidos a partir del sólido ^{Conv}HTLC . La discusión que sigue se hará en base a los datos mostrados en la misma.

Tabla 22. Actividades catalíticas y áreas específicas de los catalizadores convencionales

Precursor catalítico	Catalizador	Área específica (m ² /g)	Actividad catalítica (mol/g cat. s) x 10 ⁻⁸	Actividad catalítica (mol/moles metal.s) x 10 ⁻⁵
Conv _{HMA} HTLC	Conv _{HMA} HTLC ³⁰⁰	4,2	0,90	0,42
	Conv _{HMA} HTLC ³⁰⁰ HCl 300 400	5,3	1,80	0,84
	Conv _{HMA} HTLC ³⁰⁰	13	-----	-----
	Conv _{HMA} HTLC ⁴⁰⁰ 300	3,8	1,04	0,49
	Conv _{HMA} HTLC ⁵⁰⁰	8,2	-----	-----
	Conv _{HMA} HTLC ⁴⁰⁰ 500	2,9	0,91	0,43
Conv _{NiMo} HTLC	Conv _{NiMo} HTLC ⁴⁰⁰	2,8	4,30	63,55
	Conv _{NiMo} HTLC ³⁰⁰	3,0	3,59	53,10
Conv _{iNi} HTLC	Conv _{iNi} HTLC ³⁰⁰	-----	6,74	7,33*
Conv _{HMA iNi} HTLC	Conv _{HMA iNi} HTLC ³⁰⁰	4,7	19,80	35,25

*Asumiendo que se impregnó lo esperado (5,4 %p/p Ni)

6.6.1a Efecto del método de incorporación del metal al sólido: impregnación vs intercalación

Al comparar las actividades catalíticas de los sólidos obtenidos de los tres primeros precursores listados en la tabla 22 (considerando de momento solo los catalizadores no calcinados), se pone de manifiesto que los mejores catalizadores fueron aquellos que estaban impregnados con níquel. Los catalizadores provenientes de los precursores intercalados mostraron hasta 9 veces menos actividad que los que fueron impregnados con níquel. Este comportamiento puede explicarse si asumimos que durante la reducción/sulfuración la estructura laminar del precursor, en los catalizadores $\text{Conv}_{\text{HMA}} \text{HTLC}$ y $\text{Conv}_{\text{NiMo}} \text{HTLC}$, se destruye colapsando sobre la fase activa formada (presumiblemente MoS_2 o la fase NiMoS), encapsulándola y haciendo que los sitios activos estén menos disponibles para que ocurra la desulfuración.

Este fenómeno no ocurriría con el catalizador que fue impregnado, $\text{Conv}_{\text{iNi}} \text{HTLC}$, debido a que el níquel, por ser un catión, no se intercalaría y se esperaría que se depositase mayoritariamente en la superficie del sólido tipo hidrotalcita, haciendo que el sulfuro de níquel formado luego de la sulfuración esté más disponible para la reacción. Esta diferencia de actividad es más marcada si la comparamos por moles de metal (a sabiendas de que las dispersiones podrían ser diferentes) dado que la cantidad de metal es mucho menor para el catalizador impregnado con Ni (5 % p/p) que para los catalizadores intercambiados (20 % p/p de Mo y 0,41 % p/p de Ni).

Para el caso del catalizador $\text{Conv}_{\text{iNi}} \text{HTLC}^{300}$, se observa que el mismo es el que muestra la mayor actividad de la serie. Esta actividad es mayor que la del

catalizador impregnado con Ni, aún si se compara por mol de metal, lo que indicaría que aún cuando la especie sulfurada del molibdeno se pudiese estar encapsulando durante la descomposición de los sólidos, parte de la misma debe estar expuesta e interactuar con el níquel impregnado para quizás producir una especie tipo NiMoS, mostrando así el conocido fenómeno de sinergia, el cual se manifiesta cuando un metal promotor como el níquel está en contacto con la fase activa (en este caso MoS₂) en este tipo de catalizadores sulfurados^[6]. Incluso al sumar las actividades por mol de fase metálica de los catalizadores $\text{Conv}_{\text{HMA}}^{\text{HTLC}^{300}}$ y $\text{Conv}_{\text{iNi}}^{\text{HTLC}^{300}}$, observamos que las contribuciones por separado no suman el valor obtenido para el catalizador $\text{Conv}_{\text{HMA iNi}}^{\text{HTLC}}$, mostrando efectivamente el efecto de sinergia esperado. Lo mismo ocurre con el catalizador $\text{Conv}_{\text{NiMo}}^{\text{HTLC}^{300}}$, pero para este la actividad es aún mayor, lo que es esperado, debido al íntimo contacto que tienen el níquel y el molibdeno en el HPA de partida.

6.6.1b Efecto del anión intercalado: influencia del promotor

Por otro lado, al comparar los catalizadores intercalados con HMA y con HPA NiMo (tabla 22) es evidente el aumento en las actividades de los sólidos que contienen níquel. Esto de nuevo está de acuerdo con lo que se ha reportado ampliamente en la literatura (el níquel está actuando como promotor y se establece un efecto de sinergia entre el metal promotor y el molibdeno), e indicaría que en efecto no toda la especie activa estaría siendo cubierta por las otras formadas durante el colapso de la estructura del precursor al someterlo a tratamiento térmico.

6.6.1c Efecto de la temperatura de calcinación

Con la serie de catalizadores obtenidos a partir del precursor $\text{Conv}_{\text{HMA}} \text{HTLC}$ se evaluó la influencia de la temperatura de calcinación (previamente a la sulfuración), manteniendo una temperatura de sulfuración fija de 400 °C. Podemos notar que el catalizador calcinado a 300 °C ($\text{Conv}_{\text{HMA}} \text{HTLC}_{300}$), posee mayor área específica que su análogo calcinado previamente a 500 °C (tabla 22); y una vez sulfurados ambos, el área específica del sólido calcinado a 300 °C siguió siendo la mayor. Hecho que se traduce en un mejor desempeño catalítico de este sólido en comparación al catalizador $\text{Conv}_{\text{HMA}} \text{HTLC}_{500}^{400}$; sin embargo no podemos descartar que también esté operando el efecto de una mayor dispersión de las fases activas en el catalizador calcinado a más baja temperatura.

Comparando estos catalizadores con los demás de la serie listados en la tabla 22, nos podemos dar cuenta que la calcinación previa a la sulfuración ejerce un efecto poco beneficioso en la HDS de tiofeno.

Se tiene entendido que el objeto de la calcinación consiste en exponer la estructura química del metal precursor antes de su activación final y de convertir la fase precursora en una especie más fácilmente "activable"^[61], pero no necesariamente esto se cumple siempre. En este caso en particular, el efecto más importante de la calcinación sería el de formar un pilar estable de la especie óxido formada ya que, de lo contrario, la especie no estaría bien estabilizada (es decir, anclada en el sólido) y se podría eliminar por lavados o por otros efectos durante la reacción.

Anteriormente se demostró que el proceso de calcinación provoca la destrucción de la red laminar y la transformación de sus constituyentes en óxidos simples o mixtos. La calcinación, al igual que la sulfuración directa, provoca un encapsulamiento de la especie metálica, y este efecto es mayor cuando se calcinan los precursores. En base a estos resultados se optó por sulfurar los catalizadores directamente para minimizar dicho efecto.

6.6.1d Efecto de la temperatura de sulfuración

Comparando los catalizadores obtenidos a partir del precursor $\text{Conv}_{\text{NiMo}} \text{HTLC}$, sulfurados a 300 y 400 °C (sin calcinar), observamos que la actividad catalítica para el catalizador sulfurado a 400 °C fue mayor en comparación al obtenido sulfurado a 300 °C, y que sus áreas específicas no difieren mucho entre sí (tabla 22); sin embargo se decidió realizar la sulfuración utilizando la temperatura de 300 °C, a pesar de que los catalizadores en principio serían menos activos, ya que se quiso limitar el uso de altas temperaturas para tratar de disminuir el efecto del colapso de la estructura del sólido tipo hidrotalcita que se había observado por difracción de rayos x, tomando en cuenta además lo observado en el análisis térmico hecho a los precursores, en donde se encontró que a 300 °C, no se ha destruido completamente la red laminar de los sólidos. Esto nos hace pensar que al emplear esta temperatura se garantizaría la sulfuración del metal y se minimizaría en mayor medida el efecto del mencionado encapsulamiento.

6.6.1e Efecto del tratamiento ácido

El catalizador $\text{Conv}_{\text{HMA}} \text{HTLC}_{400}^{300 \text{ HCl } 300}$ fue un ensayo que se realizó para llegar a visualizar la extensión del encapsulamiento de la fase metálica; consistió en calcinar el precursor a 400 °C, luego sulfurar a 300 °C, dispersar el sólido obtenido en una solución de pH 3-4 con HCl 1×10^{-3} M y luego resulfurar el sólido restante a 300 °C (después de lavado). Este procedimiento se hizo con la finalidad de disolver en cierta medida las especies generadas durante el colapso de la red laminar que pudieran estar encapsulando la fase activa. Si observamos la actividad catalítica para este sólido listado en la tabla 22 y su área específica, vemos que se aparentemente se logró el objetivo en cierta medida, así; el catalizador obtenido resultó ser el mejor entre sus análogos corroborando la idea de que efectivamente la fase activa está siendo encapsulada durante el colapso de la red laminar, haciendo inaccesibles la gran mayoría de los sitios activos.

6.6.1f Selectividades hacia los productos en la HDS de tiofeno

La distribución de productos obtenida en la hidrosulfuración de tiofeno, consiste principalmente de los isómeros del C4: 1-buteno, butano, trans-buteno y cis-buteno. Para ninguno de los catalizadores evaluados fueron detectados ni el tetrahidrotiofeno ni el butadieno.

En la figura 37 se muestran las selectividades hacia los productos de reacción. Estos pueden dividirse en dos grupos, los C4 insaturados (los productos

primarios 1-buteno, trans-buteno y cis-buteno) y el C4 saturado (el producto secundario). Podemos observar en general que la selectividad está dirigida hacia el t-buteno y el 1-buteno, mientras que el producto minoritario es el hidrocarburo totalmente saturado.

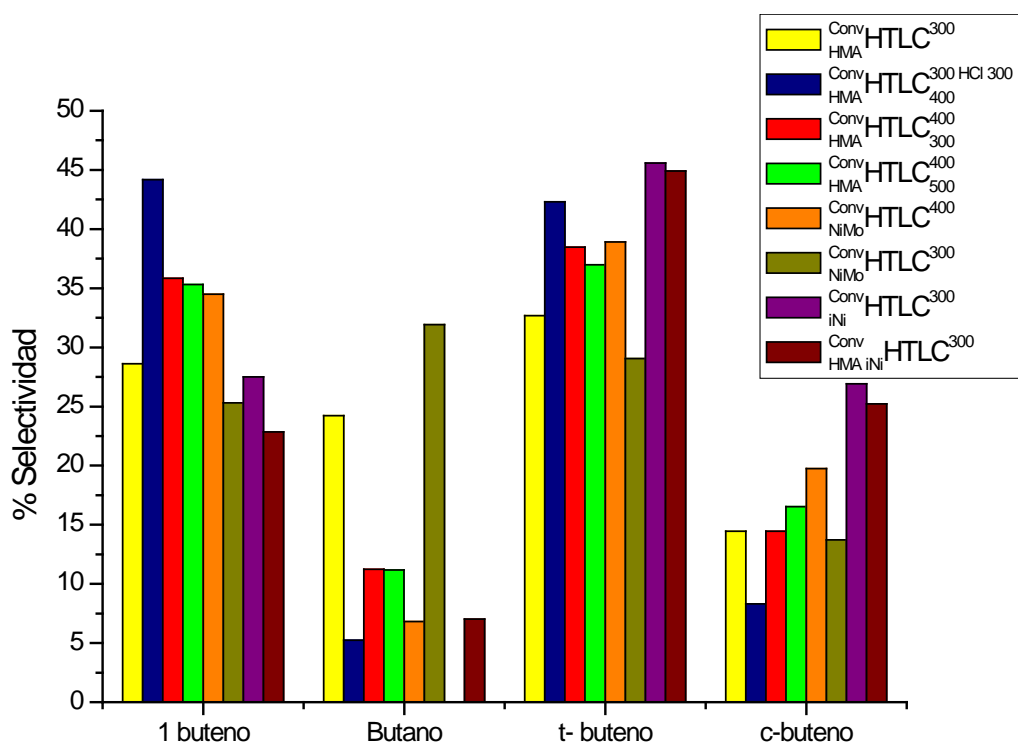


Figura 37. Selectividad hacia los productos en la reacción de HDS de tiofeno para los catalizadores de la serie convencional

Dado que estos dos grupos de productos se generan a través de dos reacciones consecutivas: la desulfuración directa para dar los C4 insaturados y la hidrogenación de estos últimos para dar el C4 saturado^[6], puede evaluarse la capacidad hidrogenante de los catalizadores en términos de la selectividad por

medio de la relación de los dos grupos de productos. Vale recalcar que es imposible distinguir con estos cálculos si el butano proviene de la reacción de hidrogenólisis directa o de la reacción de hidrogenación previa. Por lo tanto la relación ($C_4 \text{ sat}/C_4 \text{ insat}$) es relativa y lo que se pretende es mostrar una tendencia. En la tabla 23 se muestra la relación ($C_4 \text{ sat}/C_4 \text{ insat}$) para los catalizadores obtenidos a partir del precursor sintetizado por el método convencional.

Tabla 23. Relación ($C_4 \text{ sat}/C_4 \text{ insat}$) para los catalizadores provenientes del sólido $^{Conv}HTLC$

Catalizador	r ($C_4 \text{ sat}/C_4 \text{ insat}$)
$^{Conv}_{HMA}HTLC^{300}$	0,32
$^{Conv}_{HMA}HTLC^{300} HCl^{300}_{400}$	0,06
$^{Conv}_{HMA}HTLC^{400}_{300}$	0,13
$^{Conv}_{HMA}HTLC^{400}_{500}$	0,13
$^{Conv}_{NiMo}HTLC^{400}$	0,07
$^{Conv}_{NiMo}HTLC^{300}$	0,47
$^{Conv}_{iNi}HTLC^{300}$	0,00
$^{Conv}_{HMA iNi}HTLC^{300}$	0,08

De acuerdo a los valores mostrados en la tabla 23 se puede asumir que la capacidad hidrogenante tiene una gran dependencia con la temperatura de tratamiento del sólido tipo hidrotalcita. Podemos darnos cuenta que para los sólidos intercalados con HMA la capacidad hidrogenante se ve favorecida cuando

el sólido se sulfura a 300 °C, comportamiento mostrado también por el sólido intercalado con HPA NiMo. La temperatura de calcinación al parecer no influye en la capacidad hidrogenante ya que los catalizadores calcinados previamente a 300 y 500 °C no muestran diferencia alguna. El catalizador $\text{Conv}_{\text{NiMo}} \text{HTLC}^{300}$ fue el que exhibió un mayor valor de la relación ($C_4 \text{ sat}/C_4 \text{ insat}$), lo que es esperado debido al poder hidrogenante del níquel.

6.6.2 Catalizadores preparados a partir del HTLC sintetizado por ultrasonido

En la tabla 24 se presentan las actividades catalíticas, así como las áreas específicas, de los catalizadores evaluados en la HDS de tiofeno a partir del HTLC sintetizado por ultrasonido.

Tabla 24. Actividades catalíticas y áreas específicas de los catalizadores obtenidos por ultrasonido

Precursor catalítico	Catalizador	Área específica (m^2/g)	Actividad catalítica ($\text{mol}/\text{g s}$) $\times 10^{-8}$	Actividad catalítica ($\text{mol}/\text{moles metal. s}$) $\times 10^{-5}$
$\text{US}_{\text{HMA}} \text{HTLC}$	$\text{US}_{\text{HMA}} \text{HTLC}^{300}$	5,7	1,94	1,00
	$\text{US}_{\text{HMA}} \text{HTLC}_{300}^{300} \text{HCl}$	7,1	3,07	1,58
$\text{US}_{\text{NiMo}} \text{HTLC}$	$\text{US}_{\text{NiMo}} \text{HTLC}^{400}$	3,2	6,59	52,63
	$\text{US}_{\text{NiMo}} \text{HTLC}^{300}$	4,6	9,77	78,02
$\text{US}_{\text{iHMA}} \text{HTLC}$	$\text{US}_{\text{iHMA}} \text{HTLC}^{300}$	1,9	1,88	0,95

6.6.2a Efecto del anión intercalado: influencia del promotor

En esta serie de catalizadores, como en la serie de catalizadores obtenidos a partir del HTLC sintetizado por el método convencional, también se observó un aumento en las actividades para los sólidos que fueron intercalados con el HPA NiMo. La actividad catalítica aumentó aproximadamente 6 veces para el sólido ${}_{\text{NiMo}}^{\text{US}}\text{HTLC}^{300}$ en comparación con el catalizador menos activo de esta serie (tabla 24). El aumento en el desempeño catalítico se le atribuye, nuevamente, al efecto de sinergia que se produce entre el níquel y la fase activa.

6.6.2b Efecto del método de incorporación del metal al sólido: impregnación vs intercalación

Así mismo, el catalizador preparado a partir de la impregnación del HMA ${}_{\text{iHMA}}^{\text{US}}\text{HTLC}$ mostró un desempeño catalítico inferior a su análogo intercalado con el HPA NiMo, pero prácticamente la misma que el catalizador intercalado ${}_{\text{HMA}}^{\text{US}}\text{HTLC}^{300}$, a pesar de que este último posee mayor área específica. El comportamiento exhibido pone de manifiesto que no existe una diferencia significativa en la actividad catalítica cuando se incorpora la fase metálica a la estructura del HTLC; hecho contradictorio porque cabría esperar que el catalizador ${}_{\text{iHMA}}^{\text{US}}\text{HTLC}$ presentara mayor actividad, debido a que en principio, el HMA estaría más expuesto en la superficie que en el interior de las láminas, pero también hay

que tener en consideración el tamaño de partícula que alcanzaría la fase activa en cada caso. Podemos concluir entonces, que existe otro efecto aparte del encapsulamiento de la fase metálica que es común a los dos catalizadores y es independiente de cómo interacciona la fase metálica en la estructura.

Por otro lado si consideramos que efectivamente hubo cierto grado de intercalación del HMA cuando se impregnó en el HTLC, es justificable que las actividades catalíticas sean prácticamente las mismas.

6.6.2c Efecto de la temperatura de sulfuración

Los catalizadores preparados a partir del precursor $\text{NiMo}^{\text{US}}\text{HTLC}$ fueron sulfurados a 300 y 400 °C. En esta oportunidad el catalizador $\text{NiMo}^{\text{US}}\text{HTLC}^{300}$ exhibió mayor actividad catalítica, así como área específica, que el catalizador $\text{NiMo}^{\text{US}}\text{HTLC}^{400}$. Los valores presentados en la tabla 24 corroboran la hipótesis de que efectivamente se minimiza el efecto del encapsulamiento de la fase activa al destruir la red laminar solo parcialmente.

6.6.2d Efecto del tratamiento ácido

El catalizador $\text{HMA}^{\text{US}}\text{HTLC}_{300}^{\text{HCl}}$ fue un ensayo que se realizó para llegar a visualizar la extensión del encapsulamiento de la fase metálica; consistió en calcinar el precursor a 300 °C, dispersar el sólido obtenido en una solución de pH 3-4 con HCl 1×10^{-3} M y luego sulfurar el sólido a 300 °C. El tratamiento ácido tendría como finalidad disolver las especies formadas durante el tratamiento

térmico de los sólidos, las cuales serían las responsables del recubrimiento de la fase activa.

En este caso el procedimiento utilizado fue ligeramente diferente al empleado para el catalizador $\text{Conv}_{\text{HMA}} \text{HTLC}_{400}^{300 \text{ HCl } 300}$ y se modificó para ver si se lograba una mayor exposición de la fase activa. Efectivamente, y al igual que para el sólido $\text{Conv}_{\text{HMA}} \text{HTLC}_{400}^{300 \text{ HCl } 300}$, la actividad catalítica y el área aumentaron, pero comparando los sólidos entre ellos vemos que el catalizador $\text{US}_{\text{HMA}} \text{HTLC}_{300 \text{ HCl}}^{300}$ tuvo un mayor desempeño hacia la HDS de tiofeno, lo que nos hace suponer que se logra una mayor disolución de las especies que hacen inaccesible la fase activa cuando se trata el sólido después de calcinado y no después de sulfurado.

6.6.2e Selectividades hacia los productos en la HDS de tiofeno

En la figura 38 se muestran las selectividades hacia los productos de reacción. Al igual que la serie de catalizadores obtenidos a partir del sólido $\text{Conv}_{\text{HMA}} \text{HTLC}$, la selectividad está dirigida hacia el t-buteno y el 1-buteno, mientras que el producto minoritario es el hidrocarburo totalmente saturado.

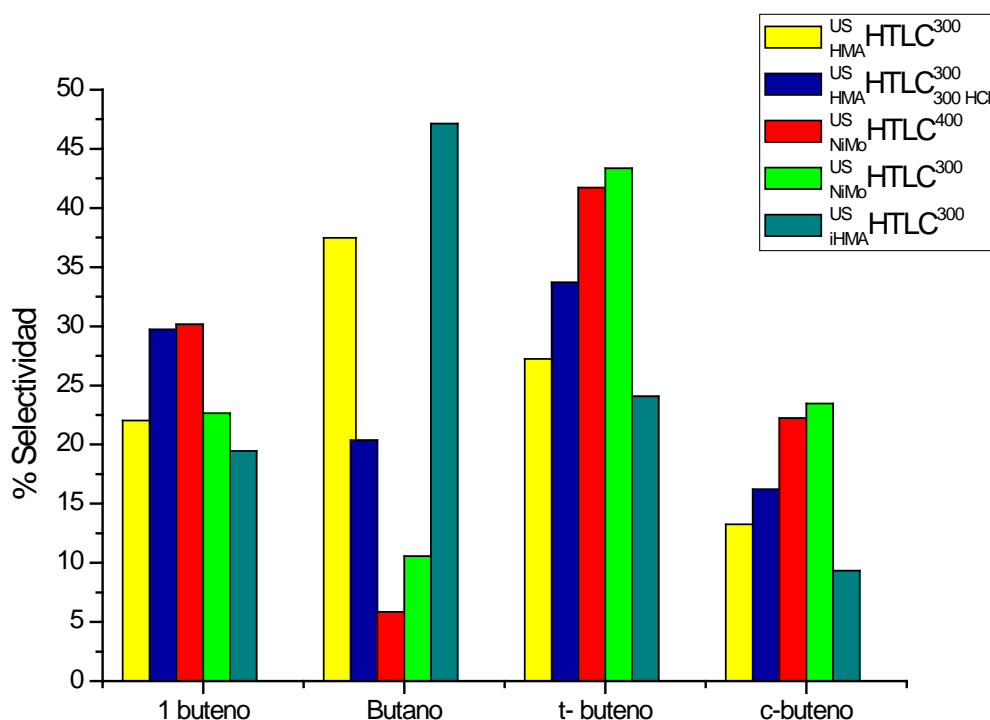


Figura 38. Selectividad hacia los productos en la reacción de HDS de tiofeno para los catalizadores obtenidos a partir del precursor sintetizado por ultrasonido

En la tabla 25 se muestra la relación (C_4 sat/ C_4 insat) para esta serie de catalizadores, junto con los catalizadores de la serie preparados a partir del precursor sintetizado por el método convencional, a modo de comparación. Igualmente, se puede afirmar que la temperatura de sulfuración de 400 °C disminuye la capacidad hidrogenante de los catalizadores.

Tabla 25. Valores de r (C_4 sat/ C_4 insat) para los catalizadores provenientes de los sólidos $^{Conv}HTLC$ y $^{US}HTLC$

Catalizador	r (C_4 sat/ C_4 insat)	Catalizador	r (C_4 sat/ C_4 insat)
$^{Conv}_{HMA}HTLC^{300}$	0,32	$^{US}_{HMA}HTLC^{300}$	0,60
$^{Conv}_{HMA}HTLC^{300} HCl^{300}$	0,06	$^{US}_{HMA}HTLC^{300} HCl$	0,26
$^{Conv}_{NiMo}HTLC^{400}$	0,07	$^{US}_{NiMo}HTLC^{400}$	0,06
$^{Conv}_{NiMo}HTLC^{300}$	0,47	$^{US}_{NiMo}HTLC^{300}$	0,12
$^{Conv}_{HMA iNi}HTLC^{300}$	0,08	$^{US}_{iHMA}HTLC^{300}$	0,89
$^{Conv}_{iNi}HTLC^{300}$	0,00	-----	-----
$^{Conv}_{HMA}HTLC^{400}_{300}$	0,13	-----	-----
$^{Conv}_{HMA}HTLC^{400}_{500}$	0,13	-----	-----

Es de notar que para el catalizador $^{Conv}_{iNi}HTLC^{300}$ no se obtuvo butano como producto de reacción, y posiblemente se deba al tipo de interacción que se establece entre las especies provenientes del colapso del sólido tipo hidrotalcita y los planos cristalinos del sulfuro de níquel (presumiblemente formado), que estén orientados hacia la hidrogenación. Por otro lado, se observa que para el catalizador $^{US}_{iHMA}HTLC^{300}$ el valor de r (C_4 sat/ C_4 insat) es mayor en comparación a su análogo intercalado, lo que posiblemente se deba a una mayor exposición de los planos cristalinos del MoS_2 formado por haber sido incorporada la fase metálica mediante impregnación, asumiendo que no todo el molibdeno se intercaló completamente.

Aunque el objetivo inicial de este trabajo era el de usar los sólidos tipo hidrotalcita sintetizados como precursores de catalizadores altamente dispersos (una vez que se hiciera colapsar su estructura), los resultados obtenidos parecen indicar que en efecto se logró obtener una fase de MoS_2 altamente dispersa, pero las condiciones a las cuales se llevó a cabo la calcinación y/o sulfuración no fueron las adecuadas para que las especies de molibdeno quedaran descubiertas y por lo tanto disponibles para la reacción catalítica. No puede descartarse el hecho de que la intercalación ocurrió en cierto grado de acuerdo a lo discutido anteriormente, pero la inaccesibilidad de los sitios activos ocurrió en demasiada proporción.

1. Se determinó que la intercalación de los polioxometalatos estudiados en los HTLC's de ZnAl sintetizados depende drásticamente de las condiciones del medio, más concretamente del pH, por lo que posiblemente se incorporaron dentro de la estructura laminar, especies diferentes a las de partida.
2. Se evidenció que no existe influencia en la estabilidad térmica de los HTLC's de ZnAl cuando se incorporan polioxometalatos a su red laminar, posiblemente debido a que la estabilidad estructural del sólido depende mayoritariamente de los cationes constituyentes de las láminas y no de los aniones presentes en el espacio interlaminar.
3. Se evidenció que el uso de la radiación ultrasónica durante la precipitación del HTLC de ZnAl conduce a una disminución del área específica del sólido en comparación al obtenido por el método convencional, esto posiblemente debido a que la cavitación generada en el seno de la reacción provocó un desarreglo de las láminas y por ende una disminución en la porosidad, hecho que ocasionó la incorporación de una menor cantidad metálica en comparación a su análogo convencional.
4. Se estableció que la incorporación del polioxometalato mediante impregnación con exceso de volumen conduce, también, a un cierto grado de intercalación en el HTLC de ZnAl, debido a que el porcentaje de metal incorporado y el desempeño catalítico fueron muy parecidos en comparación al HTLC que fue intercalado.
5. Se comprobó la formación de MoS_2 en los sólidos sulfurados, dependiendo su cristalinidad del HTLC de partida y de la temperatura utilizada para la sulfuración.
6. Se evidenció la destrucción del arreglo laminar del HTLC por efecto del tratamiento térmico. Esta destrucción conllevó a la formación de especies que encapsularon los sulfuros metálicos formados, haciendo que los sitios activos para la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno estuviesen marcadamente inaccesibles.

7. Se demostró que puede lograrse la formación de sulfuros metálicos a partir de una especie precursora metálica incorporada entre las láminas de un HTLC. Además, el hecho que no se observe el pico de difracción atribuido al apilamiento de las láminas de sulfuro de molibdeno en los patrones de difracción de rayos x de los catalizadores sulfurados, así como el espaciado basal obtenido en los precursores después de intercalados, parece indicar que los sulfuros formados poseen tamaños nanométricos
8. Se demostró que muy posiblemente esté ocurriendo un encapsulamiento de la fase metálica durante el colapso de la estructura laminar del HTLC debido al tratamiento térmico; este recubrimiento es más marcado en los precursores que fueron calcinados previamente a la sulfuración, siendo mayor el recubrimiento al aumentar la temperatura de calcinación.
9. Se sugiere un efecto promotor del Ni sobre el molibdeno en los catalizadores obtenidos a partir de polioxometalatos de Mo y NiMo intercalados en la estructura de un HTLC de ZnAl, así como también para aquellos que fueron impregnados.

- [1] Hayward T. *Statistical Review of World Energy 2007*. www.bp.com. Consultado en noviembre de 2007.
- [2] Kum Y.H, García J.J, Morales A, Caprioli P, Galiasso R, Ayerbe A. *Ver. Téc. INTEVEP*. 5, 1, 17 (1985).
- [3] Rives V, Ulibarri M.A. *Coordination Chemistry Reviews*. 181, 61, (1999).
- [4] Goh K.H, Lim T.T, Dong Z. *Wat. Res.* 42, 1343, (2008).
- [5] Delgado O. “*Mejoramiento de crudos pesados usando aditivos en condiciones de inyección de vapor*”. Tesis Doctoral. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. (2004).
- [6] Topsoe H, Clausen B.S, Masoth F.E. “*Hydrotreating Catalysis: Science and Technology*”. Springer-Verlag, Berlín, (1996).
- [7] Galiasso R, Salazar. J, Morales. I y Carrasquel A. *Patente USA Nº 4.592.827*.
- [8] Chatakondur K, Green M.L.H, Thompson M.E, Suslick K.S. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987:900, (1987).
- [9] Suslick K, Gareth Price. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 29:295 (1999).
- [10] Pérez-Zurita M.J *et al.* *Clay Clay Min.* 53, 528, (2005).
- [11] Suslick K.S, Casadonte D.J, Green M.L.H, Thompson M.E. *Ultrason.* 25:56 (1987).
- [12] Suslick K. *Science*. 247 (1990).

- [13] Kannan S. *Catal. Surv. Asia*. 10, Nos 3/4, 117, (2006).
- [14] Cavani F, Trifiro F, Vaccari A. *Catal. Today*. 11, 173, (1991).
- [15] Pope M.T. "*Heteropoly and Isopoly Oxometalates*", Springer-Verlag, New York, (1983).
- [16] Special volume "*Polyoxometalates*". *Chem.Rev.* 98, 1, (1998).
- [17] Skoog D.A, Holler F.J, Nieman T.A. "*Análisis Instrumental*". Editorial McGraw Hill. Madrid, España (2001).
- [18] Daniels F, Alberty R.A. "*Fisicoquímica*". Tercera Edición. Compañía Editorial Continental S. A. México D.F. (1972).
- [19] Hall B.D, Zanchet D, Ugarte D. *J. Appl. Cryst.* 33, 1335, (2000).
- [20] Pou Saboya, Núria. "*Análisis de control de preparados farmacéuticos mediante espectroscopia en el infrarrojo próximo*". Tesis Doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona. Departament de Química. (2002).
- [21] Klier K. *Catal. Rev.* 1:1, 207, (1968).
- [22] Brocker F.J, Kainer L. UK Patent 1,342,020 (1971).
- [23] Gardner E, Pinnavaia T. *App. Catal. A: Gen.* 167, 65, (1998).

- [24] Kwon T, Tsigdinos G.A, Pinnavaia T.J. *J. Am. Chem. Soc.* 110, 3653, (1988).
- [25] Drezdon M.K. *Inorg. Chem.* 27, 4628, (1988).
- [26] Chibwe K, Jones W. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 926, (1989).
- [27] Dimotakis E.D, Pinnavaia T.J. *Inorg. Chem.* 29, 2393, (1989).
- [28] Sang K, Pinnavaia T.J. *Inorg. Chem.* 35, 6853, (1996).
- [29] Hu C, Zhang X, He Q, Wang E, Wang S, Guo Q. *Transit. Met. Chem.* 22, 197, (1997).
- [30] Carriazo D, Domingo C, Martín C, Rives V. *Inorg. Chem.* 45, 1243, (2006).
- [31] Xie X, Ren X, Ling J, Hu X. *J. Nat. Gas Chem.* 15, 100, (2006).
- [32] Viviani V. “*Catalizadores no convencionales en hidrotratamiento*”. Tesis Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. (2005).
- [33] Biomorgi J. “*Arcillas pilareadas en hidrotratamiento*”. Tesis Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. (2000).
- [34] Sychev M.V, De Beer V.H.J, Van Santen R.A. *Microp. Mater.* 8, 255, (1997).
- [35] Alvez G, García R, Arriagada R, Cid R. *Bol. Soc. Chil. Quím.* 44, 337, (1999).
- [36] Zhao R, Ying C, Zhao H. *Fuel Proc. Technol.* 81, 201, (2003).

- [37] Nomiya K, Takahashi T, Miwa M. *Polyhedron*. 6, 213, (1987).
- [38] Guo Y, Li D. *Microp. Mesop. Mater.* 56,153, (2002).
- [39] Maciuca A.L, Ciocan C.E, Dumitriu E, Fajula F, Hulea V. *Catal. Today*. 138, 33, (2008).
- [40] Rives, V. “*Layered Double Hydroxides: Present and Future*”. Ed. Nova Sci. Pub, Inc. New York, (2001).
- [41] Silverstein R.M, Webster F.X. “*Spectrometric Identification of Organic Compounds*”. Ed Wiley, 6th edition, (1997).
- [42] Botto I.L, Garcia A.C, Thomas H.J. *J. Phys. Chem. Sol.* 53, 1075, (1992).
- [43] Kera Y. et al. *App. Catal. A: Gen.* 276, 187, (2004).
- [44] Cotton A, Wilkinson G. “*Química Inorgánica Avanzada*”. Editorial Limusa, tercera edición, México, (1999).
- [45] Huheey J.E, Keiter E.A, Keiter R.L. “*Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad*”. Oxford University Press México, cuarta edición, México, (1997).
- [46] Escalona E. “*Síntesis y caracterización de catalizadores ultradispersos preparados a partir de descomposiciones térmicas de emulsiones*”. Tesis Doctoral. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. (2005).

- [47] Jeziorowski H, Knozinger H. *J. Phys. Chem.* 83,1166, (1979).
- [48] Porta P, Minelli G, Moretti G, Pettiti I, Botto L.I, Thomas H.J. *J. Mater. Chem.* 4, 541, (1994).
- [49] Kannan S. et al. *J. Catal.* 231, 381, (2005).
- [50] Che M, Bozon-Verduraz F, en: Ertl G, Knozinger H, Weitkamp J. “*Handbook of Heterogeneous Catalysis., vol. 2*”. Wiley–VCH, Weinheim, (1997).
- [51] Lever A.B.P. “*Inorganic Electronic Spectroscopy*”. Elsevier, 3rd edition, Amsterdam, (1997).
- [52] Cabello C.I, Botto I.L, Thomas H.J. *App. Catal. A: Gen.* 197, 79, (2000).
- [53] Seftel E.M et al. *Microp. Mesop. Mater.* 113, 296, (2008).
- [54] Miyata S. Eur. Patent Appl. 152,010 Kyowa Chemical Industry. (1985).
- [55] Cabello C.I, Botto I.L, Thomas H.J. *Thermo. Acta.* 232,183, (1994).
- [56] Shima E. *Nature.* 214,170, (1967).
- [57] Kooli F, Depege C, Ennaqadi A, de Roy A, Besse, J.P. *Clay Clay Miner.* 45, 92, (1997).
- [58] Hibino T, Tsunashima A. *Chem. Mater.* 9, 2082, (1997).

- [59] Ramos R. “Uso de la radiación ultrasónica com via alternativa en la preparación de catalizadores de HDS y HDN de moléculas modelo”. Tesis Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. (2005).
- [60] Ramos R, Bolívar C, Castillo J, Hung J, Scott C.E. *Catal. Today*. 133, 277, (2008)
- [61] Altafulla J. “Preparación y caracterización de catalizadores para el hidrotratamiento de crudos, fracciones de petróleo y combustibles a partir de biomasa de origen vegetal”. Tesis Doctoral. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. (2005).
- [62] Katritzky A.R, Ignatchenko E.S, Barcock R.A, Lobanov V.S, Karelson M. *Anal. Chem.* 66, 1799, (1994).

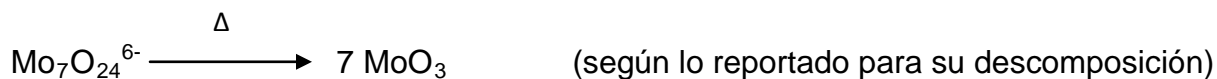
Cálculo teórico de las pérdidas de peso a partir del análisis térmico

Anión $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ Peso molecular= 1056 g/mol

Para el sólido $^{\text{Conv}}$ HTLC se determinó un porcentaje en peso de Mo de 20,48 %

$$\frac{20,48 \text{ g Mo}}{100 \text{ g HTLC}} \times 1 \text{ g HTLC} \times \frac{1 \text{ mol Mo}}{95,94 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ mol Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}}{7 \text{ moles Mo}} \times \frac{1056 \text{ g Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}}{1 \text{ mol Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}} = 0,3219 \text{ g Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$$

% pérdida de peso para el $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$



$$\% \text{ pérdida} = \frac{PM \text{ Mo}_7\text{O}_{24}^{6-} - PM \text{ MoO}_3}{PM \text{ Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}} \times 100 = \frac{1056 - (7 \times 144)}{1056} \times 100 = 4,55\%$$

Según el análisis térmico el $^{\text{Conv}}$ HTLC pierde un 23 % de peso en el rango (200-500) °C, entonces para 1 g de HTLC intercalado se debe perder el 4,55 % del $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y el 23 % del HTLC.

El 4,55 % de 0,32 g de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ = 0,015 g

El 23 % de 0,68 g de HTLC = 0,16 g

a) Si suponemos la transformación de todas las especies, quedaría al final:

0,305 g de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y 0,52 g de HTLC \longrightarrow 0,825 g \longrightarrow 82,5 %

$$\% \text{ pérdida} = \frac{1 \text{ g inicial} - 0,825 \text{ g final}}{1 \text{ g inicial}} \times 100 = 17,5 \%$$

b) Si suponemos sólo la transformación del anión, quedaría:

0,305 g de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y 0,68 g de HTLC \longrightarrow 0,985 g \longrightarrow 98,5 %

$$\% \text{ pérdida} = \frac{1 \text{ g inicial} - 0,985 \text{ g final}}{1 \text{ g inicial}} \times 100 = 1,5 \%$$

c) Si suponemos sólo la transformación del HTLC, obtenemos:

0,32 g de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y 0,52 g de HTLC \longrightarrow 0,84 g \longrightarrow 84,0 %

$$\% \text{ pérdida} = \frac{1 \text{ g inicial} - 0,84 \text{ g final}}{1 \text{ g inicial}} \times 100 = 16 \%$$

Cálculo de los porcentajes en peso esperados de Zn y Al en los sólidos tipo hidrotalcita intercalados

Para el sólido ^{Conv}HTLC los porcentajes en peso de Zn y Al determinados fueron 37,7 y 7,8 %, respectivamente; mientras que el porcentaje en peso de Mo determinado para el sólido ^{Conv}_{HMA}HTLC fue de 20,48 %. Suponiendo que el Zn y el Al no se pierden durante la intercalación se tiene que:

En cada 100 g de HTLC existen 37,7 g de Zn y 7,8 g de Al. Ahora, considerando el peso del Mo incorporado se obtienen 120,48 g totales de HTLC; los porcentajes esperados, debido al efecto de dilución, serían:

$$\frac{37,7 \text{ g Zn}}{120,48 \text{ g HTLC}} \times 100 = 31,3 \% \text{ Zn}$$

$$\frac{7,8 \text{ g Al}}{120,48 \text{ g HTLC}} \times 100 = 6,5 \% \text{ Al}$$

Cálculo de las actividades catalíticas en la HDS de Tiofeno

Para calcular las actividades catalíticas de los catalizadores se utilizaron las fórmulas mostradas a continuación:

$$\% \text{ Conversión en C4} = \frac{\Sigma (\text{área C4} \times frC4)}{(\Sigma (\text{área C4} \times fr) + \text{área tiofeno} \times frt)} \times 100$$

Donde,

$frC4$ es el factor de respuesta de los hidrocarburos (igual a 1)^[62]

frt es el factor de respuesta del tiofeno (igual a 0,67)^[62]

Promediando los valores de conversión en el estado estacionario se obtiene el valor de la conversión para el catalizador. Luego se calcula el valor de la mezcla inicial en fase gaseosa como sigue:

$$\% V/V \text{ inicial solución} = \frac{\Sigma (\text{área C4} \times frC4)}{(\Sigma (\text{área C4} \times fr) + \text{área tiofeno} \times frt)} \times 100$$

Con el valor de la solución tiofeno/n-heptano (antes de reacción), se calculan los moles de tiofeno iniciales, teniendo en cuenta que para 1 hora han fluido por el sistema 2 mL de mezcla gaseosa:

$$\text{moles tiofeno} = \frac{\text{mL tiofeno}}{100 \text{ mL solución}} \times 2 \text{ mL solución} \times \frac{1,07 \text{ g tiofeno}}{1 \text{ mL tiofeno}} \times \frac{1 \text{ mol tiofeno}}{84,14 \text{ g tiofeno}}$$

Una vez obtenidos los moles iniciales de tiofeno se procede a calcular la actividad catalítica por gramo de catalizador:

$$\begin{aligned} \text{Actividad (moles convertidos/g . s)} \\ = \text{moles tiofeno iniciales} \times \frac{\% \text{ conversión}}{100} \times \frac{1 \text{ hora}}{3600 \text{ s}} \times \frac{1}{\text{g catalizador}} \end{aligned}$$

Posteriormente se calcula la actividad catalítica expresada en moles de metal como sigue:

$$\begin{aligned} \text{Actividad (moles convertidos/moles fase metálica . s)} \\ = \text{actividad por g cat} \times \left(\frac{100 \text{ g cat}}{\text{g Mo}} \times \frac{PM \text{ Mo}}{1 \text{ mol Mo}} + \frac{100 \text{ g cat}}{\text{g Ni}} \times \frac{PM \text{ Ni}}{1 \text{ mol Ni}} \right) \end{aligned}$$

Ejemplo: para el catalizador $\text{Conv}_{\text{NiMo}} \text{HTLC}^{400}$ se tiene que el % V/V inicial de mezcla determinado fue de 10,78 %.

$$\text{moles tiofeno} = \frac{10,78 \text{ mL tiofeno}}{100 \text{ mL solución}} \times 2 \text{ mL solución} \times \frac{1,07 \text{ g tiofeno}}{1 \text{ mL tiofeno}} \times \frac{1 \text{ mol tiofeno}}{84,14 \text{ g tiofeno}}$$

$$\text{moles tiofeno} = \mathbf{0,002741764}$$

$$\text{Actividad (moles convertidos/g . s)} = 0,002741764 \times \frac{2,17}{100} \times \frac{1 \text{ hora}}{3600 \text{ s}} \times \frac{1}{0,2507 \text{ g}}$$

$$\text{Actividad (moles convertidos/g . s)} = \mathbf{6,59 \times 10^{-8}}$$

Actividad (moles convertidos/moles fase metálica . s)

$$= 6,59 \times 10^{-8} \times \left(\frac{100 \text{ g cat}}{18,24 \text{ g Mo}} \times \frac{95,94 \text{ g/mol Mo}}{1 \text{ mol Mo}} + \frac{100 \text{ g cat}}{0,79 \text{ g Ni}} \times \frac{58,69 \text{ g/mol Ni}}{1 \text{ mol Ni}} \right)$$

$$\text{Actividad (moles convertidos/moles fase metálica . s)} = \mathbf{52,63 \times 10^{-5}}$$

Tiempos de retención obtenidos para los compuestos de la HDS de tiofeno según las condiciones de operación del cromatógrafo

Compuesto	Tiempo de retención (min)
1-buteno	16,729
Butano	16,909
Trans-buteno	17,233
Cis-buteno	17,429
Tiofeno	23,760
Heptano	24,275