

ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD ESTRUCTURAL DE ÓXIDOS MIXTOS Zn-Al TIPO HIDROTALCITA EN PRECURSORES CATALÍTICOS CoNiMo FRENTE HDS DE TIOFENO^a

STUDY OF STRUCTURAL STABILITY OF MIXED OXIDES Zn-Al HYDROTALCITE TYPE IN CATALYTIC PRECURSORS CoNiMo FRONT HDS OF THIOFENO

RUTH ÁLVAREZ^{bc*}, CARLOS LINARES^c

Recibido 28-04-2017, aceptado 20-06-2017, versión final 12-07-2017.

Artículo Investigación

RESUMEN: La industria petrolera, es una de las principales fuentes responsable de emisiones atmosféricas tales como: CO, CO₂, SO₂, NO_x, hidrocarburos y partículas suspendidas, la cual busca mitigar la contaminación ambiental originada en sus refinерías utilizando algunos procesos, como el hidrot ratamiento (HDT). El corazón del HDT, son los catalizadores empleados, en función al soporte catalítico y los metales usados durante su formulación. Es por ello, que esta investigación se centró en estudiar la estabilidad estructural de óxidos mixtos Zn-Al tipo hidrotalcita (HT) en precursores catalíticos CoNiMo frente HDS de tiofeno, a una temperatura de calcinación de 450 °C. Inicialmente, se sintetizó el soporte catalítico HT a relaciones variables de Zn-Al de 0.00 a 1.00Al, una vez obtenido el intervalo óptimo de la HT (0.00-0.33Al), se procedió a formular los precursores catalíticos CoMo/NiMo, a través de dos etapas de calcinación, la primera se impregna el soporte tipo hidrotalcita (HT) sin calcinar con los metales CoNi y CoMo, luego de impregnar con dichos metales se calcina por única vez; mientras que en la segunda etapa, se calcina los sólidos antes de impregnar y después de la impregnación con los metales antes mencionados. Los resultados obtenidos denotan un excelente comportamiento para los catalizadores con doble etapa de calcinación, siendo los precursores CoMo más efectivos que NiMo; esto puede justificarse por las características fisicoquímicas de las fases de los metales involucrados y de sus vacantes de coordinación.

PALABRAS CLAVE: CoMo; emisiones atmosféricas; HDS; NiMo; óxidos mixtos Zn-Al.

ABSTRACT: The oil industry is one of the main sources responsible for atmospheric emissions such as: CO, CO₂, SO₂, NO_x, hydrocarbons and suspended particles, which seeks to mitigate environmental pollution from its refineries using some processes, such as hydrotreatment (HDT). The heart of the HDT is the catalysts used, depending on the

^aÁlvarez, R. & Linares, C. (2017). Estudio de la estabilidad estructural de óxidos mixtos Zn-Al tipo hidrotalcita en precursores catalíticos CoNiMo frente HDS de tiofeno. *Rev. Fac. Cienc.*, 6(2), 29–45. DOI: <https://doi.org/10.15446/rev.fac.cienc.v6n2.64506>

^bProfesor Asociado, Facultad de Ciencias de la Salud. Escuela de Ciencias Biomédicas y Tecnológicas. Dpto. de Bioquímica. Unidad de Síntesis de Materiales y Metales de Transición (SIMMET). Universidad de Carabobo. Venezuela. ralvarez@uc.edu.ve

^cProfesor Titular, Facultad de Ciencias y Tecnología. Dpto. de Química. Unidad de Síntesis de Materiales y Metales de Transición (SIMMET). Universidad de Carabobo. Venezuela. clinares@uc.edu.ve

catalytic support and the metals used during its formulation. Therefore, this research focused on studying the structural stability of mixed Zn-Al type hydrotalcite (HT) oxides in catalysts CoNiMo versus thiophene HDS at a calcination temperature of 450 °C. Initially, the catalytic support HT was synthesized at varying Zn-Al ratios of 0.00 to 1.00Al, once the optimal range of HT (0.00-0.33Al) was obtained, the catalytic precursors CoMo/NiMo, through two stages of calcination, the first is impregnated the support type hydrotalcite (HT) without calcining with the metals CoNi and CoMo, after impregnating with these metals is calcined once only; While in the second stage the solids are calcined before impregnation and after impregnation with the aforementioned metals. The obtained results show an excellent performance for the catalysts with double calcination stage, being CoMo precursors more effective than NiMo; this can be justified by the physicochemical characteristics of the phases of the metals involved and their coordination vacancies.

KEYWORDS: CoMo; atmospheric emissions; HDS; NiMo; Zn-Al mixed oxides.

1. INTRODUCCIÓN

El petróleo, el carbón y el gas natural son, en la actualidad, las fuentes principales de combustibles. Algunos de estos combustibles poseen altos contenidos de azufre, nitrógeno y metales, lo cual produce cantidades considerables de sustancias tóxicas tales como óxidos de azufre (SO_x), nitrógeno, (NO_x), monóxido de carbono (CO) y aromáticos que tienden a ser liberados a la atmósfera provocando efectos tales como la *lluvia ácida*, *efecto invernadero* y *cambios climáticos* (Mustafa & Hanni, 2006). Existen algunas leyes que establecen los límites que regulan las concentraciones máximas permisibles de estos contaminantes tanto en el aire como en los combustibles (Acta del Aire Limpio, 2004; APA, 1970; Decreto 638, 1995); por lo que existen diversos procesos empleados para contribuir a su disminución. Así, uno de los procesos más utilizado en la industria petrolera es el *hidrotratamiento* (HDT) que utiliza un catalizador específico que en presencia de hidrógeno, a altas presiones y altas temperaturas puede remover algunos heteroátomos tales como: S, N, aromáticos, metales y oxígeno. La hidrodesulfuración (HDS), es una de las reacciones incluidas en el hidrotratamiento, se utiliza para la remoción de azufre de fracciones del petróleo, siendo el proceso de mayor relevancia para producir combustibles limpios. El porcentaje de compuestos sulfurados contenidos en el crudo ha venido aumentando a razón de 0.25 % anual, debido a las características y calidad del petróleo tratado, en consecuencia aumentan los costos del proceso de refinación, ya que la presencia de estos compuestos, causa problemas operacionales y de calidad ambiental (Álvarez, 2015; Mustafa & Hanni, 2006).

Actualmente los catalizadores convencionales: CoMo/soportados en alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) empleados en la industria petrolera para la remoción de heteroátomos de la fracción liviana del crudo son poco eficientes, a la hora de tratar combustibles con alto contenido de azufre (Álvarez & Linares, 2015; Fernández *et al.*, 2009). Es por ello, que surge la necesidad de proponer nuevos catalizadores que logren aumentar la selectividad, actividad y estabilidad de los procesos de HDS y que puedan reducir efectivamente el contenido de azufre en los combustibles. Este trabajo se centró en estudiar la estabilidad estructural de óxidos mixtos Zn-Al tipo hidrotalcita en precursores catalíticos CoNiMo frente HDS de tiofeno, a una temperatura de calcinación de

450 °C. Con esta investigación, se buscó estudiar el comportamiento de los óxidos mixtos Zn-Al como base en la estructura de los precursores catalíticos CoMo y NiMo, considerando dos etapas de calcinación. La primera se impregna el soporte tipo hidrotalcita sin calcinar con los metales Co, Ni y Mo, luego de impregnar con dichos metales se calcina una única vez; la segunda etapa se calcina antes de impregnar y después de impregnación con los metales recién mencionados. La propiedad del sólido en estudio, es el contenido de zinc, en la matriz del soporte catalítico, ya que el mismo, es adicionado en los catalizadores convencionales CoMo/ γ -Al₂O₃, en pasos subsiguientes para evitar la formación de espinelas que comprometan la eficiencia del catalizador en las reacciones de hidrotratamiento, este último proceso podría ser laborioso en la industria petrolera para la refinación del crudo; lo que lleva a la necesidad de desarrollar, nuevos catalizadores que contengan este metal directamente en la estructura del soporte, pensando en una mejor efectividad de óxidos mixtos Zn-Al provenientes de materiales tipo hidrotalcita, como una alternativa de soporte, contribuyendo así, con resultados que puedan ser una opción de mejoras con respecto a los catalizadores convencionales (Fernández *et al.*, 2009).

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Síntesis del soporte y los precursores catalíticos

2.1.1. Soporte

Para determinar el intervalo óptimo de obtención de la hidrotalcita Zn-Al, se planteó sintetizar la misma, a partir de la variación en relaciones molares de 0-1 de los metales que la conforman (Zn-Al), ajustando el pH de la solución a 12 con agitación constante. Las mezclas empleadas fueron sales de nitrato de aluminio (Al(NO₃)₃·9H₂O) y Zinc (Zn(NO₃)₂·6H₂O). Se prepararon soluciones de diferentes relaciones molares de (Al)/(Al+Zn), disueltos en agua, realizando la variación de 0.00; 0.20; 0.25; 0.33; 0.50; 0.75; 0.90 y 1.00 en aluminio. Por su parte, se preparó una solución de la mezcla alcalina de NaOH/Na₂CO₃ de 2 M en NaOH y 0.125 M en Na₂CO₃. La síntesis de los sólidos se llevó a cabo de la siguiente manera: 50 mL de la solución de NaOH/Na₂CO₃ (2 M/0.125 M), se hizo gotear sobre 50 mL de las soluciones Al(NO₃)₃·9H₂O y Zn(NO₃)₂·6H₂O a (25 ± 1) °C, bajo agitación constante. Se continuó agitando por espacio de 1.5 horas, midiendo el pH cada 30 minutos, con papel indicador de pH. Se colocó el producto obtenido en la estufa a (80 ± 1) °C por 24 horas. Se filtró el sólido obtenido, y se lavó con agua destilada hasta pH neutro. Se secó el sólido en la estufa a (80 ± 1) °C por espacio de 18 horas (Álvarez, 2015; Toffolo, 2008; Klopogge *et al.*, 2004; Zhao *et al.*, 2003). Para identificar las propiedades físicas y químicas del soporte catalítico (hidrotalcita Zn-Al), se aplicaron las técnicas instrumentales tales como: espectroscopia de absorción infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) y difracción de rayos X (DRX).

2.1.2. Precursor catalítico

Para sintetizar los sólidos se procedió a determinar el volumen de poro para cada relación según Linares *et al.* (2005). Este procedimiento, sirvió de base para el proceso de impregnación del soporte con las sales de

$\text{Co}(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ y $\text{Mo}(\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$, el cual se realizó por el método de humedad incipiente con una relación atómica Co:Mo de 3:1 y una concentración de MoO_3 del 15 %p/p (Linares *et al.*, 2005). Este protocolo fue similar para el resto de los precursores catalíticos NiMo, donde sólo se varió los metales de Ni involucrados en el sistema catalítico (Álvarez, 2015). Los sólidos se obtuvieron aplicando dos metodologías de calcinación con una temperatura de 450 °C. (Zhao *et al.*, 2003). La etapa 1, de la síntesis de los precursores catalíticos, sólo contempla la calcinación de los sólidos, una vez impregnado con los metales CoMo y NiMo. Cabe señalar, que el Mo es responsable de la fase activa del precursor y Co y Ni, de la fase promotora en el catalizador. Por su parte, en la etapa 2, se procedió a realizar la doble calcinación del soporte catalítico antes de impregnar y después de la impregnación con los metales Co, Ni y Mo. La cantidad de gramos calcinado para cada relación fue distribuida para los dos tipos de precursores catalíticos CoMo/NiMo/óxidos mixtos Zn-Al.

La nomenclatura empleada en el desarrollo de esta investigación, fue: S: tipo de serie obtenida, X: tipo de precursor sintetizado (X: A=CoMo; B=NiMo) y N se refiere al número de calcinaciones, para este caso N=1 (Etapa 1: Una calcinación (1C) antes de la impregnación con CoMo/NiMo); N=2 (Etapa 2: dos calcinaciones (2C) antes y después de la impregnación con CoMo/NiMo), todos los precursores catalíticos soportados en óxidos mixtos Zn-Al de 0.00 a 0.33. Una vez obtenidos los respectivos precursores catalíticos, se procedió a la caracterización de los mismos, empleando técnicas instrumentales tales como: Difracción de Rayos X (DRX) y Reducción a Temperatura Programada (TPR). Los catalizadores obtenidos fueron evaluados en la reacción de HDS de Tiofeno (ver Sección 3.3.).

2.2. Caracterización de los sólidos obtenidos

2.2.1. Espectroscopía de Absorción Infrarrojo (FT-IR)

La espectroscopía de absorción infrarrojo permite determinar la presencia de ciertos grupos funcionales. Debido a las múltiples vibraciones que ocurren en la molécula de forma simultánea, se origina el espectro correspondiente, el cual dependerá de las características de los grupos funcionales que conforman la molécula. Las muestras se prepararon homogeneizando el sólido en bromuro de potasio (KBr), para formar una pastilla. Una vez obtenida la pastilla, se colocó en un espectrofotómetro de infrarrojo *Shimadzu* modelo FTIR-8400S con transformada de *Fourier*. La muestra se dejó correr de 4000 a 400 cm^{-1} (Kloprogge *et al.*, 2004).

2.2.2. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos es una técnica de análisis estructural, la cual se utiliza para identificar la naturaleza de las fases cristalinas presentes en el sólido, monitorear la cinética de transformaciones másicas y estimar de manera precisa la forma y el diámetro promedio de los cristales. Las muestras se prepararon siguiendo la técnica del polvo, el cual consiste en colocar el polvo finamente dividido en un porta-muestra adecuado, posteriormente se hace pasar un rayos X proveniente de una fuente de cobre. Para ello, se

utilizó un difractómetro *Phillips*, operado en las siguientes condiciones: Radiación de cobre: CuK (α), λ : 1.542 Å, Voltaje: 30 Kv/Intensidad de corriente: 20 mA, Velocidad de goniómetro: 2° (2 θ /min.). Los difractogramas se tomaron entre 5° y 80° (2 θ) (Álvarez & Linares, 2015; Zhao *et al.*, 2003).

2.2.3. Reducción a Temperatura Programada (TPR)

La reducción a temperatura programada es una técnica extremadamente sensible que permite estudiar el proceso de reducción de un sólido con hidrógeno. La reducción se realiza haciendo pasar una corriente de H₂ sobre la muestra en las condiciones de temperatura programadas. En la Tabla 1, se muestran las condiciones del análisis de reducción a temperatura programada (TPR) de los precursores catalíticos (Álvarez, 2015).

Tabla 1: Condiciones del análisis de reducción a temperatura programada (TPR) de los precursores catalíticos.

Condición	Pre-tratamiento	Análisis
Masa del catalizador (mg)		150
Composición del gas	Aire (30mL/min)	10 % H ₂ /Ar: 50 mL/min
Velocidad de calentamiento (°C/min)	10	10
Intervalo de temperatura (°C)	Desde: T _{amb.} Hasta: T= 550°C por 60 min.	Desde: T _{amb.} Hasta: T= 1050°C por 60 min.

2.3. Estudio de la estabilidad estructural de óxidos mixtos Zn-Al tipo hidrotalcita en precursores catalíticos CoNiMo frente HDS de Tiofeno

En la Tabla 2, se muestran las condiciones empleadas para cada fase de activación y reacción de los precursores catalíticos.

Tabla 2: Condiciones de análisis empleadas en la evaluación de los diferentes precursores catalíticos.

Condiciones	Fase	
	Sulfuración	Reacción
Cantidad de catalizador (mg)		200
Solución empleada	CS ₂ (10%V/V)	tiofeno (6%P/V)
Flujo de alimentación	(10 mL. h ⁻¹) / heptano	(1 mL.min ⁻¹) /heptano
Velocidad de alimentación	0.0833 °C s ⁻¹	2.79 10 ⁻⁴ cm ³ s ⁻¹
Flujo de H ₂	100 mL. h ⁻¹	0.25 cm ³ s ⁻¹
Temperatura °C	400	280
Tiempo de reacción	4h	4h

En la Figura 1, se muestra un esquema del equipo empleado para la evaluación de los precursores catalíticos

CoMo/NiMo/óxidos mixtos Zn-Al en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno, tanto para la activación como para la etapa de reacción. La fase de reacción y prueba catalítica de los precursores sintetizados, se realizó utilizando la molécula de tiofeno, por su tamaño y propiedad fisicoquímica, la cual hace que sea atractiva para ser empleada como modelo de respuesta en el estudio de la estabilidad estructural de los óxidos mixtos Zn-Al tipo hidrotalcita. La reacción fue monitoreada, a través de un cromatógrafo de gases con detector de ionización a la llama (CG-FID), Varían 3800 (AutoSystem XL), donde cada siete minutos se tomó muestra del producto de reacción y la conversión se obtuvo a partir de las áreas relativas del tiofeno, molécula modelo y el heptano como medio diluyente. El cálculo de la conversión, ver Ecuación 1, se realizó en base a la disminución del área del pico del tiofeno, el cual aparece en un tiempo de retención cercano a los 2.6 min., y el pico del heptano a un tiempo de retención cercano a los 3.20 min. (Álvarez, 2015; Álvarez *et al.*, 2010; Toffolo, 2008).

$$C = \left(\frac{A_{otiofeno} - A_{tiofeno}}{A_{otiofeno}} \right) \times 100 \quad (1)$$

Donde: $A_{otiofeno}$ = Área inicial del tiofeno; $A_{tiofeno}$ = Área final del tiofeno; C = conversión. Siendo el $A_{otiofeno}$ determinada al inyectar al cromatógrafo 0.2 μ L de una solución al 10 % de tiofeno en heptano.

Las condiciones experimentales fueron establecidas según investigaciones previas y están relacionadas con las empleadas en la industria petrolera (Linares *et al.*, 2005). La recolección de datos se estableció en función del catalizador comercial (CoMo/ γ -Al₂O₃), el cual es ampliamente conocido, presenta un área específica (AE-BET) de 200m² /g (Liang *et al.*, 2009; Iova *et al.*, 2000). Es importante resaltar que, por investigaciones previas, se recomienda realizar la toma de muestra en un tiempo de siete minutos para cada reacción en estudio, a fin de observar la conversión y estabilidad de cada uno de los catalizadores, el tiempo planteado fue en función de costos y funcionamiento de los equipos a emplear para el análisis (Álvarez, 2015; Toffolo, 2008).

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1. Soporte catalítico

3.1.1. Espectroscopía de absorción infrarrojo (FT-IR) y Difracción de Rayos X (DRX)

Con esta técnica se obtuvo información sobre la síntesis de la hidrotalcita a través del seguimiento en la transformación de las sustancias de partida Al(NO₃)₃·9H₂O y Zn(NO₃)₂·6H₂O, NaOH y Na₂CO₃, con su respectivo ajuste de pH=12, al sólido de interés, observándose el producto por medio de las bandas características de la hidrotalcita Zn-Al. En la figura 2, se muestran los espectros característicos para cada relación de óxidos mixtos Zn-Al sintetizada, se evidencia los espectros de infrarrojo obtenidos en la síntesis de la hidrotalcita Zn-Al antes de la etapa de calcinación. Para el caso de la alúmina, se considera que se

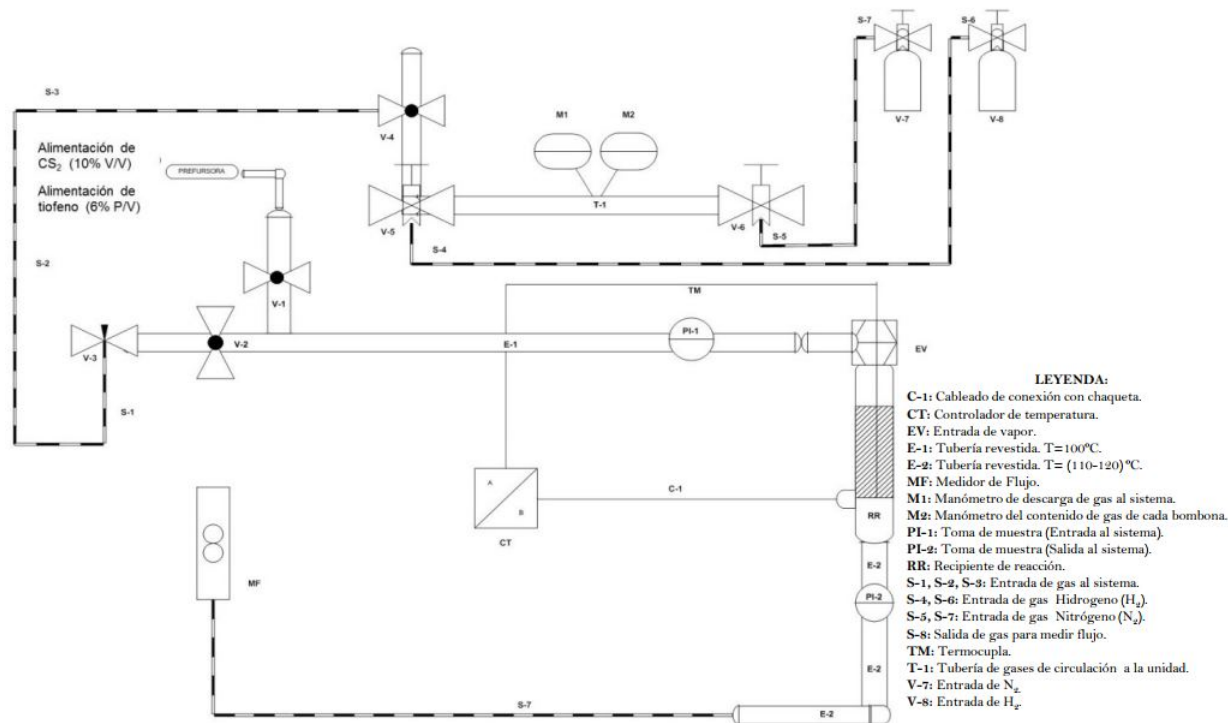


Figura 1: Diagrama del equipo empleado en la hidrodesulfuración de tiofeno. Fuente: Álvarez (2015), Toffolo (2008).

encuentra ya calcinada, por ser una muestra comercial. Todos los espectros muestran una banda ancha similar por encima de los 3000 cm^{-1} , esta banda ancha generalmente está compuesta por tres bandas superpuestas a diferentes longitudes de onda: 3025 , 3348 y 3468 cm^{-1} . La banda a 3025 cm^{-1} corresponde a los enlaces $\text{CO}_3^{2-}\text{-H}_2\text{O}$, la banda a 3348 cm^{-1} se adscribe al H_2O interlamilar que rodea los aniones y la banda ancha a 3468 cm^{-1} se asigna al estiramiento del enlace metal-OH. Con esta última banda no se puede distinguir si se trata de la presencia de Al o Zn en el medio (Kloprogge *et al.*, 2004). Las bandas observadas por debajo de los 1000 cm^{-1} corresponden a enlaces O-M, M-O-M y O-M-O, donde M, es Al o Zn, también se presenta en la misma zona un conjunto de bandas débiles producto del agua fisisorbida (Monzón *et al.*, 1999). En esta misma figura, al comparar las relaciones Zn-Al de 0.00 y 1.00 (extremos de la serie de hidrotalcita Zn-Al), se puede notar que presentan diferencias considerables entre sí. En la relación 0.00 Al, se observan sólo la presencia de bandas por debajo de los 700 cm^{-1} que pueden corresponder a las bandas características de la translocación de los enlaces Zn-OH (615 , 535 y 440 cm^{-1}), pero que no pueden ser distinguidas claramente (Kloprogge *et al.*, 2004). Para la relación 1.00, donde sólo hay Al presente, se observa una banda alrededor de los 900 cm^{-1} correspondiente a la deformación de los enlaces Al-OH, y una banda alrededor de los 1600 cm^{-1} que puede asignarse a las vibraciones de estiramiento y doblamiento de los enlaces con el grupo OH o agua ocluida dentro del sólido. Las bandas que se observan en el intervalo de los 300 a 1000 cm^{-1} se asignan a las vibraciones características de los enlaces Al-OH y O-Al-O-Al de la alúmina (Mac *et al.*, 2008). En cuanto a las relaciones de Zn-Al entre 0.20 y 0.90

se observan marcadamente las bandas características de la hidrotalcita en la zona entre los 1000 y 400 cm^{-1} . El análisis de los componentes de las bandas muestra la complejidad de los espectros en esta zona debido al solapamiento de bandas correspondientes a los enlaces Zn-OH, Al-OH, CO_3^{2-} y NO_3^- . Un patrón característico de hidrotalcita se describe en las muestras de relación entre 0.20 y 0.33 en Al, donde según López-Salinas & Pedraza (1998), se obtiene la hidrotalcita con una banda ancha con hombros alrededor de los 836 cm^{-1} y bandas pronunciadas a 586 y 456 cm^{-1} correspondientes a deformaciones en los enlaces Al-OH y Zn-OH. Luego estas bandas tienden atenuarse para las muestras con relaciones mayores a 0.33 donde el contenido de Al es mayor. A medida que aumenta la relación anterior, la banda ancha a 836 cm^{-1} tiende a ser más ancha y a desplazarse a longitudes de onda mayores. Asimismo, las bandas a 586 y 456 cm^{-1} tienden a desaparecer. Estos cambios evidentemente corresponden a la desaparición de la estructura tipo hidrotalcita. En su lugar, una banda ancha y pequeña alrededor de los 1000 cm^{-1} tiende a emerger, esta banda se encuentra relacionada con bandas correspondientes a las deformaciones Al-OH y al estiramiento asimétrico de los aniones carbonato (Kloprogge *et al.*, 2004), producto de la mayor concentración de este metal en el sólido. En la misma figura 2, también se pueden observar tres bandas entre 1300 y 1600 cm^{-1} . Aquella banda ubicada alrededor de los 1490 cm^{-1} puede estar asociada a la presencia de iones carbonatos en la región interlaminar. Aparece también una banda alrededor de los 1300 cm^{-1} que puede estar relacionada con los iones nitrato y finalmente una alrededor de los 1600 cm^{-1} que puede ser producto del agua ocluida en las láminas de los sólidos. En el intervalo de relaciones entre 0.20 y 0.33, justo en el intervalo de la formación de la hidrotalcita, estas bandas son más intensas, fuera de este intervalo las mismas bandas son más débiles o tienden a desaparecer. La razón de esto, puede estar asociada a la naturaleza catiónica de la hidrotalcita, la cual necesita de los aniones carbonatos y nitratos para compensar la carga residual positiva originada por la sustitución de los cationes Al^{3+} por Zn^{2+} . Para la alúmina calcinada, evidentemente estas bandas alrededor de los 1400-1300 cm^{-1} no están presentes debido a la calcinación de la alúmina después de su síntesis. Por último, los espectros obtenidos para los sólidos con doble calcinación, fueron similares a los mostrados en la figura 2, se evidencio la ausencia de la banda ancha por encima de los 3000 cm^{-1} , la cual, está compuesta por tres bandas superpuestas a diferentes longitudes de onda: 3025, 3348 y 3468 cm^{-1} , así como, la banda a 1600 cm^{-1} , tal y como se mencionó anteriormente. Cabe resaltar, que la banda alrededor de los 1490 cm^{-1} asociada a iones carbonatos en la región interlaminar, se presume que estas especies sean las responsables del efecto memoria que posee este sólido tipo hidrotalcita, tal vez este comportamiento haga atractivo el uso de la HT para HDS, ya que puede compensar estructuralmente las especies involucradas en el medio (Isa *et al.*, 2008).

3.1.2. Difracción de rayos X (DRX)

Esta técnica se aplicó tanto al soporte catalítico de relación 0.00-1.00 Al como a los precursores catalíticos CoNiMo/óxidos mixtos Zn-Al (0.00-0.33Al). En la figura 2, se encuentran los resultados obtenidos en la síntesis de las hidrotalcita de relación (Al)/(Al+Zn) variable antes de su calcinación con excepción de la muestra de alúmina pura (gamma alúmina- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), la cual fue obtenida después de ser calcinada (Álvarez, 2015). Para las relaciones (Al)/(Al+Zn) extremas 0.00 y 1.00, los patrones de difracción son

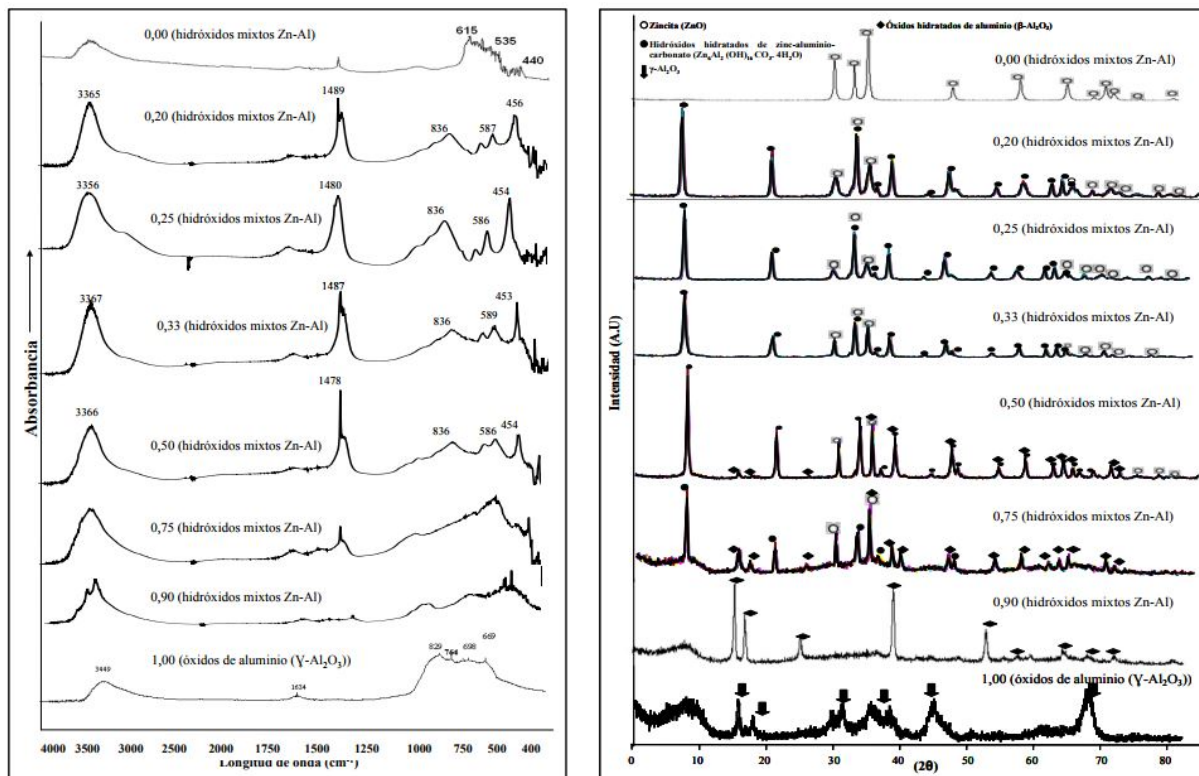


Figura 2: FT-IR y DRX del soporte catalítico hidróxidos mixtos Zn-Al con relación molar variable: 0.00; 0.20; 0.25; 0.33; 0.50; 0.75; 0.90 y 1.00. Fuente: Elaboración propia.

totalmente diferentes a los encontrados en los patrones intermedios. En la condición $(Al)/(Al+Zn) = 0.00$, existe sólo la presencia de ZnO (zincita-JCPDS PDF:75-1526), la cual se caracteriza por los picos determinados a $2\theta = 31.9; 34.5; 36.3; 47.6; 56.8; 62.9$ y 68.2 correspondientes a la reflexión de los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103) y (112) de acuerdo a lo reportado por Seftel *et al.* (2008). Para la relación $(Al)/(Al+Zn) = 1.00$, donde sólo hay Al presente en el gel de reacción, el difractograma obtenido corresponde con la gamma alúmina (JCPDS PDF: 480367). La poca definición de los picos, determinada por la baja intensidad y su gran amplitud, es característica de una estructura que se puede considerar parcialmente amorfa. Para las relaciones $(Al)/(Al+Zn)$ intermedias, entre 0.20 y 0.90, siempre existe la presencia de Al y Zn en diferentes proporciones, una menor relación implica una mayor concentración de Zn; lo inverso se refiere a una mayor concentración de Al en el gel de reacción. En el intervalo de las relaciones entre 0.20 y 0.75 se encuentra picos estrechos y simétricos a 2θ : 8, 20, 33 y 38; y picos más anchos y asimétricos a 2θ : 46, 60 y 62 que corresponde con los planos de Miller: (003), (006), (110), (113) (102), (105) y (108). Estos picos corresponden con las arcillas laminares dobles tipo hidrotalcita (JCPDS PDF: 38-0486). La intensidad de los picos de la hidrotalcita es mayor en el intervalo de relación $(Al)/(Al+Zn)$ entre 0.20 y 0.33, donde según lo reportado por López-Salinas & Pedraza (1998) es el intervalo ideal para la formación de la hidrotalcita, la cual se denota en el difractograma con picos identificados con círculos

rellenos. Asimismo, se observa una serie de picos (círculos no rellenos), no concordante con los de la hidrotalcita, los cuales pertenecen a la fase zincita (ZnO). Según Seftel *et al.* (2008), el ZnO es formado en la superficie de las láminas de la hidrotalcita. La presencia de ZnO puede estar asociada al pH de la reacción, el cual en condiciones muy básica ($\text{pH} > 14$) tiende a su precipitación. Sin embargo, y a pesar del cuidado obtenido en el pH de reacción ($\text{pH} = 12$), fue imposible evitar la precipitación del Zn como ZnO. Estos picos del ZnO fueron encontrados en todas las relaciones de 0.20 hasta 0.75. Los picos de la hidrotalcita tienden a disminuir a medida que aumenta la relación $(\text{Al})/(\text{Al}+\text{Zn})$. Ya para una relación de 0.50 y 0.75, la muestra es caracterizada por el gran ruido de fondo, observándose otros picos que comienzan aparecer (rombos rellenos), los cuales son diferentes a los de la hidrotalcita o a la fase de ZnO. Estos picos se refieren a especies que corresponden a óxidos hidratados de aluminio ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -JCPDS PDF: 08-0096). Para una relación de 0.90, los picos de la hidrotalcita y de ZnO ya prácticamente han desaparecido, formándose de manera más definida la fase de alúmina previamente mencionada. Al observar el comportamiento del soporte catalítico, al aumentar el contenido de Al, se percibe la presencia de algunas fases colaterales como óxidos de zinc (JCPDS PDF: 75-1536) y especies de óxidos hidratados de aluminio (JCPDS PDF: 08-0096). Para el caso de la relación 0.90, no se determinó la presencia de la fase hidrotalcita, quizás por el alto contenido de Al presente en relación a la cantidad Zn presente en el gel. Los resultados anteriores coinciden con los resultados obtenidos por FT-IR, en donde las relaciones entre 0.20 y 0.50 sólo se observa la presencia de hidrotalcita, tal como lo reporta la bibliografía (López-Salinas & Pedraza, 1998), acompañada por la fase de ZnO antes mencionada. De acuerdo al objetivo principal de esta investigación, una vez obtenido el intervalo óptimo de síntesis de los óxidos mixtos Zn-Al tipo hidrotalcita (0.00-0.33), se procedió a formular los precursores catalíticos CoNiMo sólo para esta última relación. Por lo que, a continuación se presentan sólo los resultados alcanzados en dicho intervalo, considerando los arrojados por el catalizador comercial $\text{CoNiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3.2. Precursores catalíticos

3.2.1. Difracción de Rayos X (DRX)

En la figura 3, se muestran los difractogramas de los catalizadores $\text{CoNiMo}/\text{óxidos mixtos Zn-Al}$ (0.00-0.33Al) empleando ambas metodologías de calcinación, con esta técnica instrumental se proporciona información sobre las fases presentes en los sólidos sintetizados. En líneas generales para todas las series al impregnar los sólidos con los metales Co y Mo, se observó algunas similitudes en los difractogramas reportados, los cuales además de encontrar la estructura base de la hidrotalcita sintetizadas ($\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -JCPDS PDF: 380486), también se obtienen óxidos de los metales impregnados. Para la serie SA1,2, se puede notar algunas diferencias en la composición de las fases presentes dentro de los precursores catalíticos. Para las relaciones de 0.00 y 1.00 Al, se obtuvo difractogramas con algunas diferencias en función de su composición, sin embargo, se notan picos característicos de la relación de Zn-Al empleada. Para la relación de 0.00 Al, se denota la presencia de óxidos de zinc (zincita-ZnO-JCPDS PDF: 75-1526), con picos a $2\theta = 31.9, 34.5, 36.3, 47.6, 56.8, 62.9$ y 68.2 (Seftel *et al.*, 2008). En la misma relación se obtuvo fases

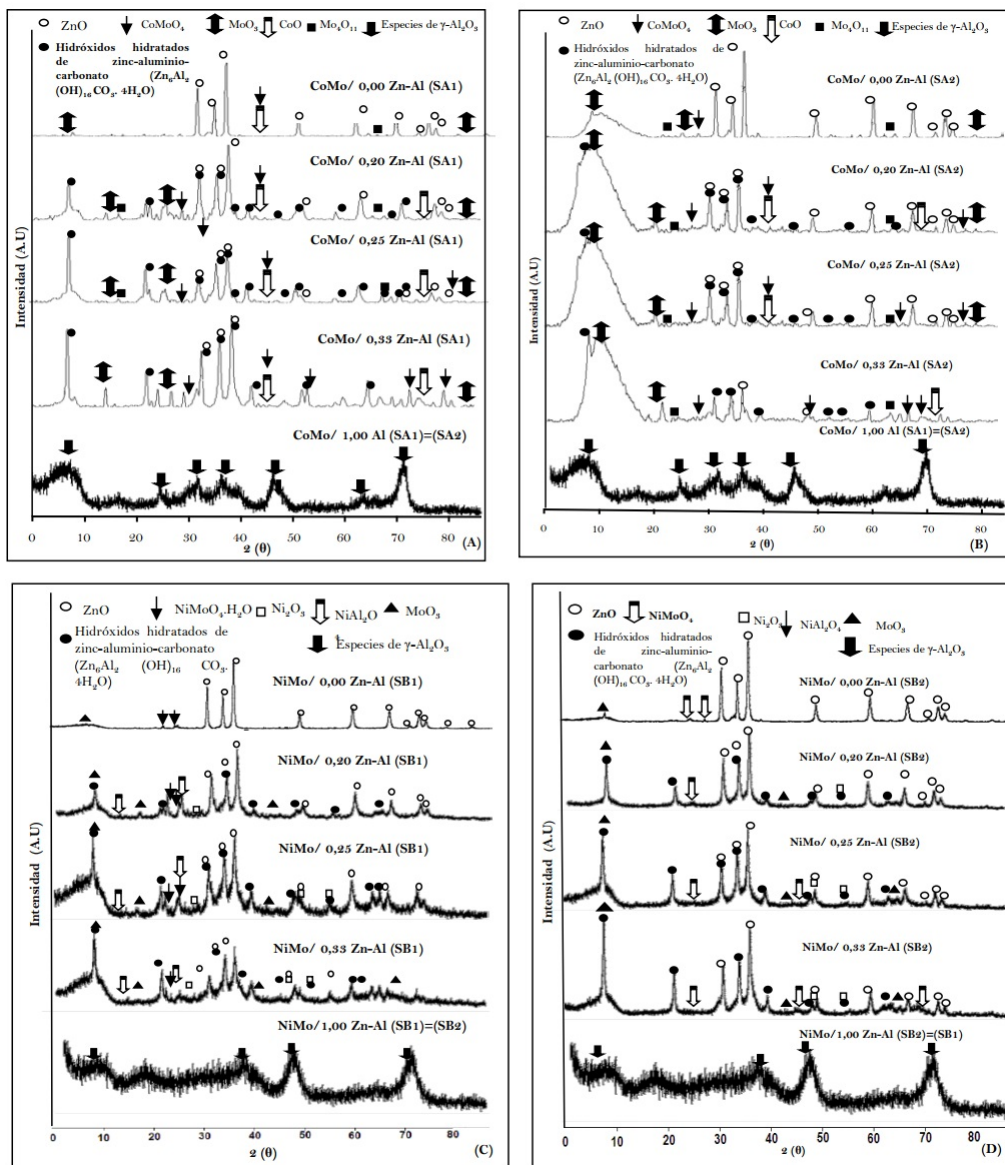


Figura 3: DRX los precursores catalíticos CoNiMo/óxidos mixtos Zn-Al. Serie A de CoMo/óxidos mixtos Zn-Al (A y B). Serie B de NiMo/óxidos mixtos Zn-Al (C y D). Con una y doble calcinación del soporte catalítico respectivamente. Fuente: Elaboración propia.

presentes de óxidos de molibdeno principalmente MoO_3 (JCPDS PDF: 75-0912 y JCPDS PDF: 80-0347), así como especies de Mo_4O_{11} (JCPDS PDF: 731538 y JCPDS PDF: 84-0687), también fueron detectados CoO (JCPDS PDF: 75-0418 y JCPDS PDF: 75-0419) y molibdatos de este mismo metal (CoMoO_4 -JCPDS PDF: 73-1331). En esta serie SA2, se evidenció en la región 2θ : 0-10, un pico ancho asimétrico que corresponde a óxidos de molibdeno (JCPDS PDF: 75-0912), en cual persiste para toda la serie. En la relación de 1.00 Al, se evidencio la presencia de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (JCPDS PDF: 48-0367), caracterizada por picos anchos,

asimétricos y amorfos, en este difractograma se presume la presencia de óxidos de cobaltos y molibdenos, así como, molibdatos de cobaltos, los cuales no se observan de forma definida, posiblemente sea por las características del soporte gamma alúmina, quien predomina en proporción y especie dentro del precursor catalítico. En las relaciones intermedias, de 0.20 a 0.33Al, sólo se evidencia fases presentes de hidrotalcita (JCPDS PDF: $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -JCPDS PDF:380486) (Kloprogge *et al.*, 2004). En todas estas relaciones, se obtuvo la presencia de óxidos de cobalto (JCPDS PDF: 75-0418 y JCPDS PDF: 75-0419) y molibdeno (MoO_3 -JCPDS PDF: 75-0912 y JCPDS PDF: 80-0347/ Mo_4O_{11} (JCPDS PDF: 731538 y JCPDS PDF: 84-0687), así como, molibdatos de cobalto (CoMoO_4 -JCPDS PDF: 73-1331). En cada relación se observa en menor o mayor proporción las fases antes mencionadas y en algunas se encuentra solapado. Con esta técnica no se evidenció formación de especies de ZnMo o ZnCoMo, ni espinelas entre los metales Co-Mo y el soporte catalítico (CoAl_2O_4). Es importante indicar que la incorporación directa de Zn en soporte catalítico durante su síntesis, permite suponer un incremento en la dispersión del Co en forma octaédrica y aumentar la dispersión de la fase Co-Mo. El Zn también aumenta la proporción entre el Mo octaédrico y el Mo tetraédrico en catalizadores ZnMo y ZnNiMo, aumentando su actividad; en comparación con aquellos que no poseen Zn en su composición química (Linares & Fernández, 2008; Linares *et al.*, 2005; López-Salinas & Pedraza, 1998).

Para la serie SB1,2, se observó la base de la estructura doble laminar tipo hidrotalcita (López-Salinas & Pedraza, 1998). (JCPDS PDF: 38-0486). Para la relación 0.00 Al en ambas series (SB1-SB2) se obtuvo los picos característicos de la estructura zincita (ZnO -JCPDS PDF: 75-152), correspondientes ángulos $2\theta = 31.7, 36.2, 56.6, 62.9$ y 68.0 (Seftel *et al.*, 2008). En esta relación también se evidencio la presencia de óxidos de molibdeno (MoO_3 -JCPDS PDF: 75-0912) y molibdato de níquel sin hidratar (NiMoO_4 -JCPDS PDF: 45-0142), estas especies tiende aparecer a medida que se aumenta el contenido de Al. Sin embargo, en algunas relaciones, es difícil identificar, debido al solapamiento de picos característicos de otras estructuras, entre ellas los óxidos e hidróxidos de los metales provenientes de los materiales de hidrotalcita del soporte catalítico (JCPDS PDF: 38-0486) (López-Salinas & Pedraza, 1998). En las relaciones de 0.20-0.33Al, se evidenciaron los picos característicos de la estructura doble laminar de hidrotalcita Zn-Al, presentando picos más definidos y simétricos, sin fases o ruido de fondo. Es importante resaltar, que gracias a la simetría presentada, se pudo identificar las posibles fases presentes en estos precursores catalíticos, las cuales, no sólo están constituidas por $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -JCPDS PDF: 38-0486), sino también por óxidos de molibdeno (MoO_3 -JCPDS PDF: 75-0912), molibdato de níquel hidratado ($\text{NiMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -JCPDS PDF: 13-0128), e inclusive óxidos de níquel (Ni_2O_3 -JCPDS PDF: 14-0481), de esta última especie, se observan fases dispersas y de baja intensidad en todas las relaciones.

3.2.2. Reducción a Temperatura Programada (TPR)

En la figura 4, se muestran los perfiles de temperatura obtenidos para los precursores catalíticos CoNiMo/óxidos mixtos Zn-Al (0.00-0.33). Según Álvarez *et al.* (2010), se evidencia la reducción de las especies de ZnO, carbonatos y ZnO-Zn-Al al aplicar este análisis al soporte catalítico (0.00-0.33Al)

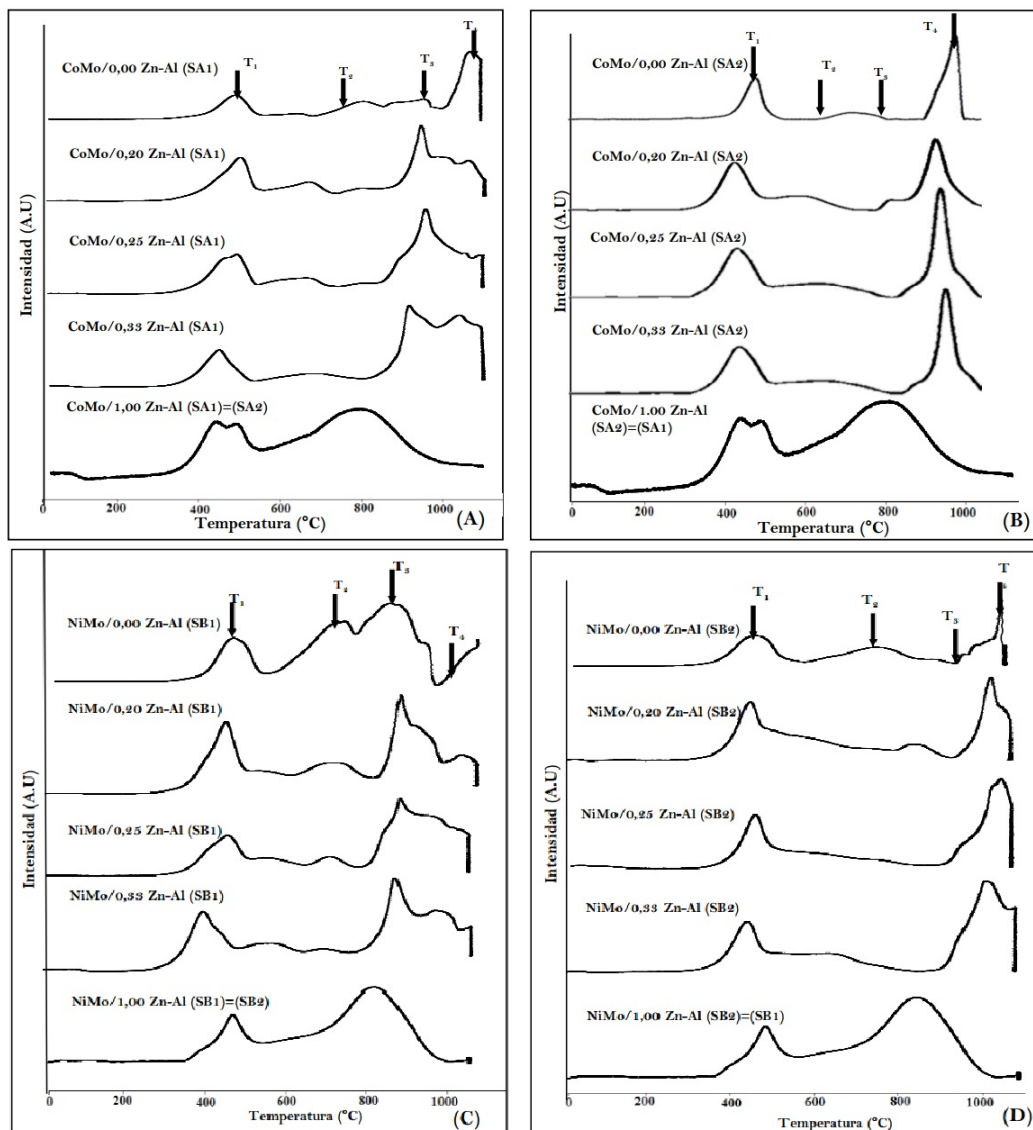


Figura 4: Perfil de TPR de los precursores catalíticos CoNiMo/óxidos mixtos Zn-Al. Serie A de CoMo/óxidos mixtos Zn-Al (A y B). Serie B de NiMo/óxidos mixtos Zn-Al (C y D). Con una y doble calcinación del soporte catalítico. Fuente: Elaboración propia.

previamente calcinado, lo que concuerda con el comportamiento observado para la SA y SB estudiada. En la Serie A1,2, se evidencia un comportamiento uniforme y homogéneo en los picos que conforman cada relación de Al/Al+Zn. Para la relación de 0.00 Al se obtuvo dos picos de reducción pronunciados (T_1 °C), correspondientes a las fases de óxido de zinc (ZnO) y las presencia de especies de Mo_xO_y y Co_xO_4 . A medida que se va incorporando el aluminio a la composición del soporte catalítico, se va obteniendo mayor número de picos de especies reducibles, óxidos de molibdeno ($T_{1,2}$ °C), óxidos de cobalto ($>T_2$ °C), especies reducidas de CoMo ($>T_2$ °C), hasta llegar a las relaciones más altas de aluminio, donde

se evidencia menor número de especies reducidas producto de la interacción del aluminio y los metales que constituyen al catalizador. Esta última evidencia, se observó en los reductogramas de la relación de la 0.20 a 0.33Al, donde hay menor cantidad de especies reducibles y mayor homogeneidad, se podría esperar obtener un resultado favorable frente a la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno. Los resultados encontrados en esta serie concuerdan con los obtenidos por difracción de rayos X (DRX). Por su parte, en la serie SB1,2, las temperaturas obtenidas donde se puede reducir los diferentes elementos que componen los catalizadores oxidados. T_1 corresponden con la reducción de las especies poliméricas de Mo sencillas, T_2 viene representada por especies de óxidos de Zn-Al, especies de óxidos de Ni (Ni_xO_y), NiAl, T_3 se estima la presencia de las especies de Mo más difíciles y especies de Ni ($NiAl_2O_4$), T_4 corresponde con la reducción del ZnO y la presencia de NiMo. Para el catalizador NiMo/alúmina se observaron tres señales a 500(> T_1 °C), 600 (> T_2 °C) y 800 °C (< T_3 °C). La primera señal es asignada a especies de Mo octaédrico polimérico las cuales son fácilmente reducibles tal y como fue mencionado anteriormente. La última señal alrededor de 800 °C corresponde a especies de Mo tetraédrico mucho más difíciles de reducir. (Cacciotti *et al.*, 2009; Guerra *et al.*, 2008). También una señal 600°C (< T_2 °C) podría ser asignada a especies de óxidos Ni reducibles. Para una temperatura entre 600-1000 °C (< T_2 > T_3 > T_4 °C), se podría evidenciar una combinación de muchas especies reducibles tales como Mo octaédrico-tetraédrico, óxidos de níquel, y especies de Zn. La calcinación del soporte pudiera afectar notablemente la reducción de las especies activas de Mo haciéndola más difíciles de reducir; y así, la mayoría del Mo octaédrico reducible paso a especies de Mo poco reducibles u otras especies de Mo tetraédrico.

3.3. Estudio de la estabilidad estructural de óxidos mixtos Zn-Al tipo hidrotalcita en precursores catalíticos CoNiMo frente HDS de Tiofeno

La evaluación del comportamiento de los precursores catalíticos CoNiMo/óxidos mixtos Zn-Al provenientes de hidrotalcita fue llevado a cabo bajo las condiciones descritas en la tabla 2, en la misma, se reflejan los parámetros utilizados en las etapas de sulfuración e HDS. Para cada serie de precursor catalítico fueron tomados más de cuarenta y dos (42) puntos, durante un tiempo de reacción de 4h, en este lapso se fue observando la tendencia en el comportamiento catalítico de cada precursor considerando al final de la reacción el promedio de los tres últimos puntos de cada data una vez alcanzado el estado estacionario. Los gráficos fueron obtenidos con un margen de error de $\pm 10\%$ con respecto a cada medida. Con la finalidad de estimar la participación de cada precursor catalítico y su influencia en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno, se consideraron algunas propiedades fisicoquímicas, del soporte catalítico tales como: fases presentes en la matriz del soporte y del catalizador, interacciones que pueden ocurrir, especies reducibles en el sistema catalítico y la influencia del promotor, contenido de aluminio en el sistema catalítico.

3.3.1. Conversión de la serie CoNiMo/óxidos mixtos Zn-Al

En la figura 5, se muestran los resultados de las conversiones promedios obtenidas para los precursores catalíticos CoNiMo/óxidos mixtos Zn-Al (0.00-0.33), donde se observa una mayor actividad catalítica

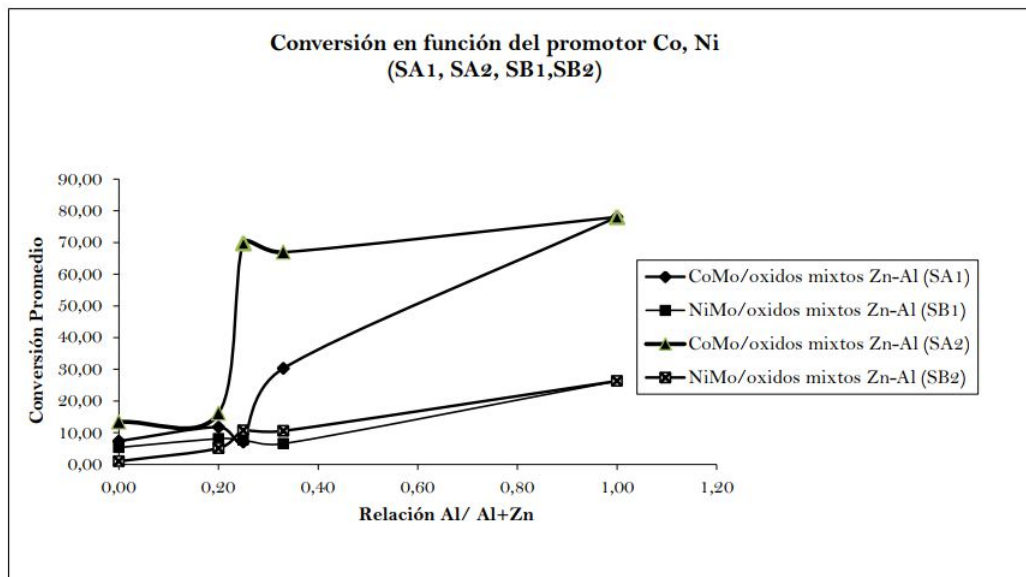


Figura 5: Comportamiento los precursores catalíticos CoNiMo/óxidos mixtos Zn-Al. Serie A de CoMo/óxidos mixtos Zn-Al (A y B). Serie B de NiMo/óxidos mixtos Zn-Al (C y D). Con una y doble calcinación del soporte catalítico respectivamente.

Fuente: Elaboración propia.

para los catalizadores de CoMo/óxidos mixtos Zn-Al, específicamente para la relación de 0.25Al, intervalo óptimo de obtención de la hidrotalcita (López-Salinas & Pedraza, 1998). Para el resto de los catalizadores se evidencia un sistema catalíticos estable con conversiones mucho más bajas, esto puede ser explicado por el efecto hidrodesulfurante del Mo y por la presencia de especies reducibles, las cuales tienden a modificar la estructura química dentro del precursor a temperaturas diferentes de la empleada en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno (280°C), lo que imposibilita la participación completa de las especies en el medio de prueba. De acuerdo a las propiedades fisicoquímicas de los elementos que conforman a los precursores catalíticos CoNiMo/óxidos mixtos Zn-Al, los estados de oxidación, la acidez y basicidad de las especies, el área específica que presentan (Álvarez, 2015), la electronegatividad y las posibles interacciones individuales y de grupo, la actividad del catalizador de MoS₂ en presencia del Co es más efectivo que el Níquel (Ni), lo que confirma que el molibdeno (Mo) es un elemento más activo que el Co y Ni, siendo estos últimos elementos promotores dentro de los precursores catalíticos (Iova *et al.*, 2000). Es importante resaltar, que la etapa de calcinación cumple un papel fundamental en las especies reducibles y la homogeneidad del sistema catalítico, por lo que, al observar el comportamiento del soporte catalítico en ambos casos, se obtiene una tendencia de mayor conversión para los precursores SA2-SB2, a pesar de observar que la etapa de calcinación mantiene la estructura base de los óxidos mixtos Zn-Al tipo hidrotalcita, lo que puede ser atribuido al efecto memoria que ejercen esta clase de sólidos (Isa *et al.*, 2008). Los resultados obtenidos para cada serie de catalizadores sintetizados fueron evaluados y comparados con los valores arrojados por los catalizadores convencionales CoMo/ γ -Al₂O₃, y NiMo/ γ -Al₂O₃) ampliamente utilizados en el mercado de la industria petrolera.

4. CONCLUSIONES

Dentro de los sólidos sintetizados, se obtuvo estructuras similares a las arcillas doble laminares tipo hidrotalcita Zn-Al en el intervalo óptimo de 0.25 a 0.33Al.

El porcentaje de conversión para los precursores catalíticos CoMo/óxidos mixtos Zn-Al en la reacción hidrodesulfuración fue de 70 y 67 %, correspondientes a las relaciones de 0.25 y 0.33Al (SA2). Mientras el porcentaje de conversión para los precursores catalíticos NiMo/óxidos mixtos Zn-Al en la reacción hidrodesulfuración fue de 10-11 % (SB2).

Dentro de la serie de precursores catalíticos CoMo y NiMo/óxidos mixtos Zn-Al, la que obtuvo mayor estabilidad durante la reacción de HDS, fueron las alcanzadas por los catalizadores de CoMo/óxidos mixtos Zn-Al, lo que indica que dependen marcadamente de la relación de Zn-Al del soporte, su interacción, los componentes y los metales de impregnación en la matriz del sólido.

Referencias

- Acta del aire limpio de California, (CAA). (2004). Recuperado de <http://www.epw.senate.gov/envlaws/cleanair.pdf>
- Agencia de Protección Ambiental (APA). (1970). Recuperado de http://europa.eu/legislation_summaries/environment/waste_management/l28045_es.htm
- Álvarez, R. (2015). Trabajo Especial de Grado para optar al título de Doctor en Ingeniería. Área Ambiente. Facultad de Ingeniería de la Universidad de Carabobo.
- Álvarez, R. & Linares, C. (2015). Uso de precursores catalíticos NiMo/óxidos mixtos Zn-Al para ser empleados en reacciones de hidrotratamiento. *Revista Agrollania*, 12.
- Álvarez, R.; Toffolo, A.; Linares, C. & Pérez, V. (2010). Synthesis and Characterization of Co-Mo/hydrotalcite with variable Zn-Al content for hydrotreating of Thiophene. *Revista Catalysis Letter*: 137, 150-155. DOI 10.1007/s10562-010-0337-9.
- Cacciotti, I.; Bianco, A.; Lombardi, M. & Montanaro, L. J. (2009). Mg-Substituted hydrotalcite: formation and properties. *European Ceramic Society*, 29, 2969-2978.
- Decreto 638. (1995). Normas sobre calidad del aire y contaminación ambiental. Gaceta Oficial N° 4.899. Ministerio del Ambiente. República Bolivariana de Venezuela.
- Fernández, C.; Fernández, L.; Escudero, P. & Pérez, J. (2009). Evolución del contenido de azufre en la gasolina comercializada en Galicia (España) como consecuencia de la aplicación del real decreto 1700/2003. *Investigación tecnología*, 20(1).
- Guerra, J.; Brito, J.; González, G.; Villalba, R.; Pagano, M. & Sánchez, J. (2008). XXI Symposium Iberoamericano de Catálisis. Málaga, España, 1164-1170.

- Isa, Nadia.; Noel, W. J.; Othman, M. R. & Ahmad, A. L. (2008). International Conference on Environment. (ICENV). Studies on adsorption/desorption of carbon dioxide with respect to thermal regeneration of hydrotalcites.
- Iova, F. & Trutia, A., (2000). On the structure of the NiO-Al₂O₃ systems, studied by diffuse-reflectance spectroscopy. *Optical Materials*, 13, 455-458.
- JCPDS PDF: Joint Committee on Powder Diffraction Standards Powder Diffraction files. (1977). International Centre for Diffraction Data: Newton Square, PA
- Kloprogge, T.; Hickey, L. & Frost, R. (2004). The effects of synthesis pH and hydrothermal treatment on the formation of zinc aluminum hydrotalcites. *Journal of Solid State Chemistry. Elsevier Inc*, 177, 4047-4057.
- Liang, M.; Kang, W. & Xie, K. (2009). Comparison of reduction behavior of Fe₂O₃, ZnO and ZnFe₂O₄ by TPR technique. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 19, 110-113.
- Linares, C.; López, J.; Scaffidi, A. & Scott, C. (2005). Preparation of ZnNiMo/γ-alúmina catalysts from recycled Ni for hydrotreating reactions. *Applied Catalysis. Elsevier. B.V.*, 292, 115.
- Linares, C. & Fernández, M. (2008). Estudio de las reacciones de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno y hidrogenación de 2-metilnaftaleno con catalizadores ZnNiMo/γ-Alúmina. *Catalysis Letter*, 126.
- López-Salinas, E. & Pedraza, F. (1998). Hidrotalcitas: Precursores de materiales adsorbentes de SO_x. Monografía no publicada. Instituto Mexicano del Petróleo. Subdirección de Transformación Industrial. México.
- Mac.; Chen, Y.; Ye, W. & Wang, C. (2008). *Journal of Colloid and Interface Science*, 317, 148-154.
- Monzón, A.; Romeo, E.; Trujillano, R.; Labajos, F. & Rives, V. (1999). Use of hydrotalcites as catalytic precursors of multimetallic mixed oxides. Application in the hydrogenation of acetylene. *Applied Catalysis A: General*, 185(1), 53-63.
- Mustafa, H. & Hanni, V. (2006). Innovative refining technology I- crude oil quality improvement. *Advances in Energy Research*.
- Seftel, E. M.; Popovici, E.; Beyers, E.; Mertens, M.; Zhu, H. Y. & Cool, P., & Vansant, E. F. (2008). New MgAl-LDH/TiO₂ nanocomposites with photocatalytic application. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10(12), 8227-8233.
- Toffolo., A. (2008). Síntesis y caracterización de catalizadores CoMo en estructuras tipo hidrotalcita. Universidad de Carabobo. Venezuela.
- Zhao, R.; Yin, C.; Zhao, H. & Liu, C. (2003). Synthesis, characterization, and application of hydrotalcites in hydrodesulfurization of FCC gasoline. *Fuel Processing Technology*, 81(3), 201-209.