

Síntesis y caracterización de CoMo/(hidroxiapatita Ca-Fe) en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno.

G. Silveira, C. Linares*, Ruth Álvarez, Freddy Ocanto

Unidad de Síntesis de Materiales y Metales de Transición, Facultad de Ciencias y Tecnología, Departamento de Química, Universidad de Carabobo, Valencia. Edo. Carabobo.

Resumen.-

Se sintetizaron, por el método de coprecipitación, hidroxiapatitas $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ con contenido variables de Fe desde 0 a 1 % molar. Los sólidos fueron caracterizados por las técnicas de Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR), Difracción de Rayos X (DRX) y medidas de área superficial BET. Estos soportes fueron impregnados con Mo y Mo-Co para obtener los precursores catalíticos. El catalizador Mo/Fe-(1 %)-hidroxiapatita resultó ser más activo hacia la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno que el catalizador comercial CoMo/ γ -alúmina.

Palabras clave: Hidroxiapatitas, Fe, Tiofeno.

Synthesis and characterization of CoMo/(Ca-Fe hydroxyapatite) for the thiophene hydrodesulfurization reaction.

Abstract.-

$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ hydroxyapatites with Fe content varying from 0 to 1 % molar were synthesized by the coprecipitation method. These solids were characterized by different techniques such as: FT-IR, XRD and BET surface area. These supports were impregnated with Mo and Mo-Co for getting the catalytic precursors. Mo/Fe-(1 %)-hydroxyapatite catalyst was more active than that commercial CoMo/ γ -alumina catalyst.

Keywords: hydroxyapatites, Fe, Thiophene.

Recibido: 10 abril 2012

Aceptado: 15 Octubre 2012

1. Introducción.

La contaminación ambiental es un problema mundial. El rápido crecimiento industrial y urbano ha generado la emisión de enorme cantidades de gases tóxicos y altamente nocivos. Así, especies tales como: SO_x, NO_x, aromáticos y otros son generados durante los procesos de combustión de los combustibles fósiles

En ese sentido, las modificaciones llevadas a cabo por algunos organismos internacionales

como el Acta del Aire Limpio de California (CAA) y aquellos promulgados por la Comunidad Europea señalan que algunos heretoelementos contenidos en la gasolina y otros combustibles deben ser drásticamente reducidos en un corto tiempo [1].

Por otra parte, la hidroxiapatita fosfocálcica con fórmula $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (HA) pertenece a la familia cristalográfica de las apatitas, compuestas por isomorfos que poseen una misma estructura hexagonal. Esta estructura cristalográfica consiste en un apilamiento casi compacto de los grupos fosfatos que forman dos tipos de túneles paralelos en el eje C, donde se localizan los iones Ca^{2+} . Una de las principales características de la estructura apatítica es la de admitir un gran número de sustituciones que dejan sin cambio la estructura

* Autor para correspondencia

Correo-e: clinares@uc.edu.ve (C. Linares)

cristalográfica [2].

Salviulo [3], señala que numerosos cationes pueden sustituir al calcio en la estructura de la hidroxiapatita y su incorporación afecta la morfología, la solubilidad, los parámetros de red y en consecuencia la estabilidad del material. En general, la incorporación de otros cationes diferentes al Ca^{2+} [3], inducen una disminución de la estabilidad de la estructura: el efecto desestabilizador de algunos iones, tales como Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} y Ni^{2+} es tan evidente que inhibe la síntesis de HA y promueve la formación de β -fosfato tricálcico. Los cationes mencionados son más pequeños que el Ca^{2+} , por lo que su incorporación progresiva libera todos los átomos de oxígeno de la estructura de la hidroxiapatita, lo que en consecuencia genera el colapso de la estructura. Es por ello, que se hace hincapié en que el límite de solubilidad de los cationes citados anteriormente en las apatitas naturales es generalmente menor de 15 % mol.

Existe poca información en la literatura sobre la cantidad más elevada de Fe^{3+} sustituible por los iones de Ca^{2+} en la estructura de las HA. De acuerdo a los resultados Mössbauer, la disolución de Fe (III) en la estructura apatita es muy compleja y las fases que se forman dependen del procedimiento de síntesis, la relación de radios iónicos en Fe/P y Fe/Ca . Esta complejidad está obviamente relacionada con la baja solubilidad del hierro en la hidroxiapatita, debido a la diferencias en los radios iónicos entre Ca^{2+} y Fe^{3+} y, sobre todo, en las cargas, que dan lugar ya sea la formación de un compuesto no estequiométrico u otros posibles mecanismos de compensación de cargas [3].

Por su parte el Fe^{2+} se distribuye al azar entre los sitios $Calcio_1$ y $Calcio_2$ en fluoroapatitas para soluciones de Fe-diluidas (<1 %mol), pero tiene una fuerte preferencia por $Calcio_1$ en concentraciones cercana a los límites de solubilidad [3].

La hidroxiapatita, cada día que pasa, adquiere mayor utilidad como soporte en reacciones de hidrotatamiento. Elazarifi [4] señala que catalizadores NiMo soportados en hidroxiapatita presentaron una mayor conversión y selectividad para el dimetildisulfuro en metanotriol, comparada con la conversión de los catalizadores de NiMo/alúmina.

Estudios recientes en el desarrollo de catalizadores para hidrodeshulfuración muestran especial interés en la hidroxiapatita debido a la presencia de los grupos fosfato en su estructura y al libre intercambio de cationes divalentes [5].

Basado en lo anterior, este trabajo busca estudiar la incorporación de Fe y su uso en la reacción de hidrodeshulfuración de tiofeno.

2. Experimental.

2.1. Síntesis del soporte utilizando el método de coprecipitación

La hidroxiapatita Ca-Fe se sintetizó a partir de la variación en relaciones molares 0 a 1 % en Fe usando el método de co-precipitación propuesto por Miyaji [6].

Para ello, se preparó una solución acuosa de fósforo [P] 0,06 M, disolviendo 1,98 g de $(NH_4)_2HPO_4$ en 250 mL de agua destilada (solución A). Después una solución acuosa $[Ca + Fe] = 0,1M$ (solución B) fue preparada disolviendo acetato de calcio $[Ca(CH_3COO)_2, 2H_2O]$ y sal de Mohr $(NH_4)_2[Fe(SO_4)_2], 6H_2O$ en 100 mL de agua destilada para cada composición. Las composiciones preparadas fueron: 0,0; 0,8; 0,6; 0,4; 0,2; 1,0 % molar en Fe. Luego 100 mL de la solución B fue adicionada a 100 mL de la solución A con agitación vigorosa. El pH de la solución fue ajustado a pH 8 con hidróxido de amonio 1 M y la solución fue mantenida con agitación constante a una temperatura de 90 °C por 5 horas. Por último, se filtró al vacío y el producto se secó en una estufa a 100 °C por 10 horas, obteniéndose sólidos de color blanco.

La hidroxiapatita con 1 % Fe fue impregnada con la sal de heptamolibdato de amonio ($Mo_7O_{24}(NH_4)_6, 4H_2O$) ó heptamolibdato de amonio y nitrato cobalto ($Co(NO_3)_2, 6H_2O$) por el método de humedad incipiente en relación atómica Co:Mo (1: 3), y una concentración de MoO_3 del 15 %. Los sólidos secos se calcinaron en una atmósfera de aire a 800 °C por espacio de 4h.

2.2. Caracterización de los sólidos

Los sólidos sintetizados y los precursores catalíticos fueron caracterizados mediante las técni-

cas de: difracción de rayos X de polvo (Siemens CuK (α): 1,542), espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) utilizando KBr como agente dispersante (Shimadzu IR-TF 480) y medidas de área superficial BET (Quantasorb) usando N_2 como gas adsorbente bajo una corriente gaseosa de H_2/He al 10 por ciento en H_2 , usando un flujo de $50\text{cm}^3/\text{min}$.

2.3. Pruebas de actividad catalítica.

Los precursores catalíticos, con 1 % en Fe, fueron sometidos a la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno. Previo a la reacción, 200 mg del sólido fueron colocados en un reactor de vidrio y sulfurados por 3h utilizando una agente sulfurante de $CS_2/\text{heptano}$ (10 mL/h) al 10 % v/v junto con una corriente de H_2 (100 mL/min) a 400°C . Luego de sulfurados los sólidos, la temperatura de reacción fue ajustada a 325°C . Se fijó un flujo de H_2 en 0,25 mL/s y una carga de al 6 % p/p tiofeno/heptano a una velocidad de 1 mL/h según fuese el caso. Los productos de reacción fueron inyectados en un cromatógrafo de gases con FID (Varian 3800) usando para ello una columna capilar CP-Sil 5-SB 30m x 0,25 mm x 0,25 μm .

3. Resultados y discusión.

3.1. Caracterización de los soportes sintetizados mediante espectroscopia de infrarrojo (IR-TF): Caracterización de los soportes sintetizados mediante espectroscopia de infrarrojo (IR-TF).

La Figura 1 señala los espectros de FT-IR de las muestras de hidroxiapatita según Miyaji [6], a diferentes fracciones molares desde 0 hasta 1 % molar.

En todos los espectros se evidencia la presencia de las bandas características de los grupos fosfatos (modos de vibración 1 y 2) en torno a 420 y 470 cm^{-1} . Las otras bandas intensas observadas a 1091 y 1032 cm^{-1} son adjudicadas al modo de vibración 3. El modo de vibración 4 estuvo muy bien definido (600 y 565 cm^{-1}) [3].

De igual forma en cada uno de los espectros de las muestras se observa claramente una banda ancha que se extiende desde 3200 hasta 3600 cm^{-1} y una de baja intensidad a 632 cm^{-1} las

cuales son características de los bandas de los iones OH^- . Una banda estrecha que alcanza un máximo de 3570 cm^{-1} y 1641 cm^{-1} se atribuyen a la vibración de alargamiento del grupo OH^- de la hidroxiapatita [7].

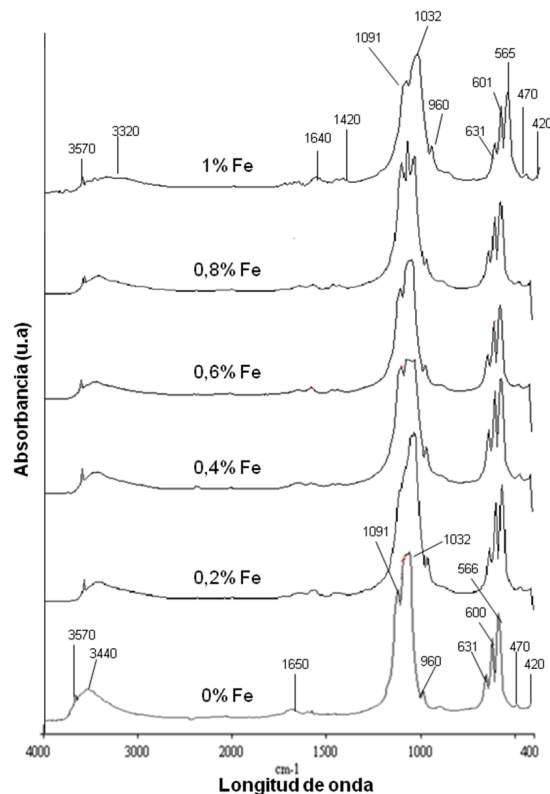


Figura 1: Espectros de FT-IR de los diferentes soportes catalíticos de hidroxiapatita cálcica sintetizados con diferentes fracciones de hierro.

Estas bandas representativas ($3500\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$) de la vibración de los grupos OH^- parecen ensancharse y disminuir con la inclusión del Fe(II), permaneciendo una banda intensa a 1032 cm^{-1} . Este mismo comportamiento fue observado por Cacciotti [8], quien estudió la estabilidad térmica de la hidroxiapatita sustituida con Mg encontrando que estas bandas disminuyen a medida que aumenta la concentración Mg. De acuerdo a Miyaji [6], este comportamiento indica que la cristalinidad de la apatita disminuye significativamente con el aumento de la fracción del metal. Además, el método de precipitación incorpora HPO_4^{2-} , CO_3^{2-} , H_2O para así balancear las cargas. Este hecho explica las bandas de absorción en torno a 1420 y 1460 cm^{-1} las cuales son asignadas a los iones

de carbonato de acuerdo con Saviulo [3].

3.2. Análisis de área superficial (AS) por el método BET

El área superficial obtenida para los soportes catalíticos de hidroxiapatita cálcica sintetizados con diferentes fracciones de hierro se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1: Área superficial específica BET de los diferentes soportes catalíticos de hidroxiapatita cálcica sintetizados con diferentes fracciones de hierro.

Sólidos	Área superficial específica BET ($AS \pm \Delta AS$) (m^2/g)
HAp 0,2 % Fe	$102,6 \pm 3,2$
HAp 0,6 % Fe	$79,5 \pm 4,5$
HAp 1 % Fe	$85,5 \pm 0,9$

Resultados Experimentales.

Se observa que a medida que aumenta la fracción molar de hierro, disminuye en forma general, el área superficial de los sólidos sintetizados, lo cual indica que el tamaño de los cristales aumenta con el incremento del contenido de hierro tal como se evidencia en los resultados observados en los espectros de FT-IR.

Miyaji [6], sostiene en su investigación que esta disminución del área superficial podría estar asociada al pequeño tamaño de los cristales del sólido. Este hecho también podría atribuirse a la pérdida de cristalinidad por parte del sólido debido a la incorporación de hierro, como también podrían estar ocurriendo variaciones en el tamaño del cristal en el momento de la síntesis de los soportes catalíticos.

3.3. Difracción de rayos X (DRX).

El análisis de DRX, permitió analizar las fases presentes en los sólidos sintetizados. En la Figura 2 se muestran los difractogramas de rayos X de los soportes catalíticos de hidroxiapatita Ca-Fe sintetizados por el método de co-precipitación propuesto por Miyaji [6], con diferentes fracciones de hierro.

Estos difractogramas fueron similares entre sí y estuvieron caracterizados por picos intensos a 32

y 26 (2θ), los cuales corresponden a la hidroxiapatita con fórmula química $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (PCPDFWIN 74-0566); además los picos de menor intensidad a 11, 33, 46 y 49 (2θ), también son representativos de esta hidroxiapatita.

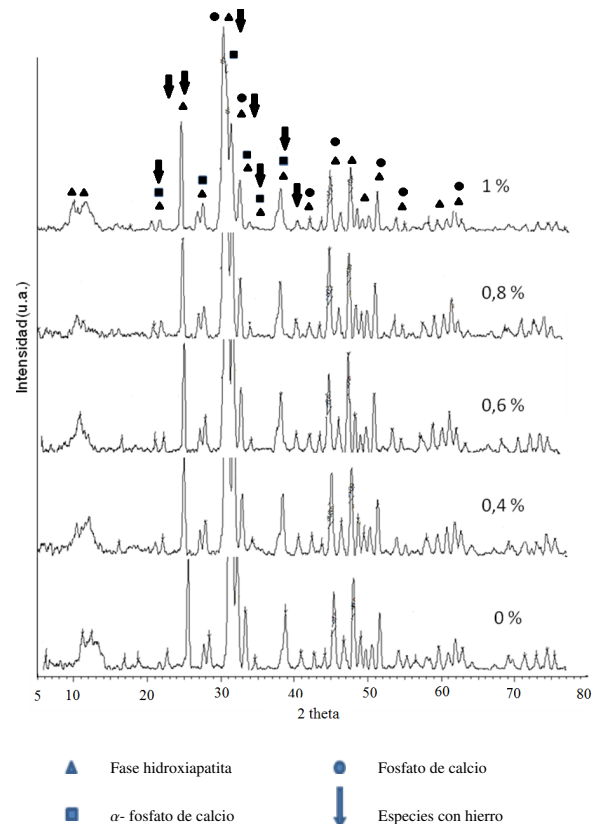


Figura 2: Difractogramas de rayos X de los diferentes soportes catalíticos de hidroxiapatita cálcica sintetizados con diferentes fracciones de Fe.

No obstante, es importante resaltar el comportamiento observado en los picos en las siguientes intensidades: 23,24 entre 40-46 y 55-80 (2θ) al comparar los difractogramas de las muestras de 0 y 1 % de hierro, donde se evidencia una disminución o ensanchamiento de los picos lo que sugiere un cambio en la estructura apatítica dando indicio de que hubo incorporación de hierro.

Además, fue estudiada la posible presencia de otras fases en la estructura, como por ejemplo: fosfato de calcio ($Ca_3(PO_4)_2$), α -fosfato de calcio ($\alpha-Ca_3(PO_4)_2$), fosfato de hierro (II) ($Fe_3(PO_4)_2$), fosfato de hierro (III) ($Fe(PO_4)$) e hidróxido de hierro (II) $Fe(OH)_2$, observando que los picos característicos de estas fases coinciden con las

distancias interplanares del material hidroxiapatita reflejadas en los difractogramas obtenidos de los sólidos sintetizados

Este hecho podría estar dado por dos razones: la primera de ellas, que las distancias interplanares corresponden únicamente a la fase hidroxiapatita y la segunda que los picos de este material podrían estar solapando a los picos de las fases de hierro y calcio.

Los resultados obtenidos fueron similares a los esperados previamente antes de realizar el estudio de las fases por la técnica de difracción de rayos X. Estos resultados corroboran los reflejados por la técnica de espectroscopía de infrarrojo, ya que en ambas técnicas se evidenciaron bandas y picos característicos del material hidroxiapatita.

3.4. Pruebas catalíticas con la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno.

La Figura 3 muestra las conversiones de tiofeno obtenidas para los catalizadores Fe(1 %)-hidroxiapatita (HapCaFe), Mo/Fe(1 %)-hidroxiapatita (HapCaFe-Mo), CoMo/Fe(1 %)-hidroxiapatita (HapCaFe-CoMo) y finalmente un catalizador comercial, CoMo/ γ -alúmina.

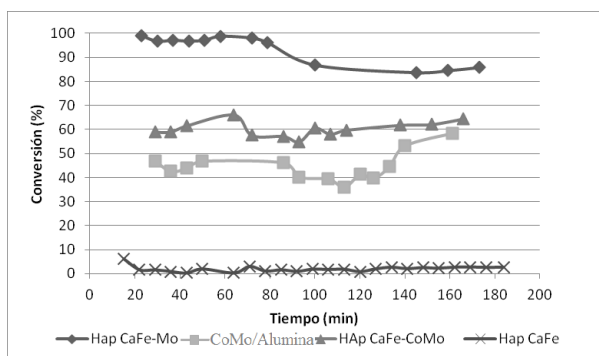


Figura 3: Conversión de tiofeno usando diversos catalizadores a base Fe-hidroxiapatita.

Tal como se puede observar, el soporte (Fe-hidroxiapatita) resultó ser el menos activo de todos (3 % conversión); mientras que HApCaFe-CoMo alcanzó una conversión de 65 %. El catalizador HApCaFe-CoMo reportó una conversión de 86 % resultando ser el más activo de todos incluyendo el catalizador comercial, CoMo/ γ -alúmina (58 % de conversión).

Los resultados obtenidos muestran que el hierro resulta ser un promotor efectivo, ya que el catalizador con el material hidroxiapatita con 1 % Fe una conversión muy baja, sin embargo al impregnar el mismo catalizador con solución de molibdeno (HApCaFe-Mo) se obtienen altas conversiones en la reacción de hidrodesulfuración, superando, inclusive, a las conversiones obtenidas para el catalizador comercial, CoMo/ γ -alúmina. De acuerdo a Elazarifi [4], este incremento en la actividad podría adjudicarse a la presencia de vacancias defecto en el oxígeno superficial del catalizador y a especies del tipo $H_2PO_4^-$ lo cual podría facilitar la dispersión de la fase activa formada FeMoS.

García [9], en su investigación con catalizadores sulfurados Co-Mo soportados en hidroxiapatita con aplicaciones en reacciones de hidrotratamiento, trabajó con condiciones similares a las aplicadas en este estudio, obteniendo la conversión más alta alrededor de 70 % para la hidroxiapatita sin cinc y una disminución de la conversión con el incremento de la fracción molar del Zn. Por lo que, la conversión obtenida de 86 % usando el HApCaFe-Mo resulta novedoso, ya que en trabajos recientes con catalizadores soportados en hidroxiapatita como el citado anteriormente no se alcanzan conversiones tan altas.

Cabe resaltar que los resultados obtenidos difieren de lo esperado, ya que es ampliamente conocido que cobalto es un promotor y el catalizador HApCaFe-CoMo, debió presentar mayor conversión que HApCaFe-Mo. Sin embargo esta variación podría deberse a una mayor dispersión de la fase activa del catalizador HApCaFe-Mo en el momento de la impregnación de los sólidos.

4. Conclusiones.

La incorporación de Fe (1 % molar) a una estructura tipo de hidroxiapatita con algunas fases adicionales como fosfato de calcio ($Ca_3(PO_4)_2$) y α -fosfato de calcio. La presencia de especies de Fe puede estar solapadas por las fases antes mencionadas. La hidroxiapatita con 1 % de Fe fue impregnada con Mo y Mo-Co. Estos sólidos fueron más activos que el catalizador comercial

CoMo/ γ -alúmina en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno.

Agradecimientos.

Los autores agradecemos al Proyecto de Grupo PAE-FONACIT # 2011000797 y al CDCH 038-11 por el financiamiento económico a este proyecto.

Referencias

- [1] Marcilly C. (2001) "Evolutions of refining and petrochemicals. What is the place of zeolites and mesoporous materials at the dawn of the 21st century". *Stud. Surf. Sci. Catal*, Vol 135, pp. 37-60
- [2] Low H.R., Phonthammachai N., Maignan A., Stewart G. A., Bastow T.J., Ma L.L. and White T.J. (2008). "The cristal chemistry of ferric oxhydroxyapatite". *Inorg. Chem*, Vol 47, N° 24, pp. 11774-11782.
- [3] Salviulo G., Bettinelli M., Russo U., Speghini. A and Nodari L. (2011). "Synthesis and structural characterization of Fe^{3+} doped calcium hydroxyapatites: role of precursors and synthesis method". *J. Mater. Scie*. Vol 46, N° 4, pp. 910-922.
- [4] Elazarifi N., Chaoui M. A., Ouassouli A. E., Ezzamarty A., Travert A., Leglise J., Ménorval L.Ch. and Moreau C. (2004) "Hydroprocessing og dibenzothiophene, 1-methylnaphtalene and quinoline over sulfide NiMo-hydroxyapatite-supported catalysts". *Catal. Today*. Vol 98, pp. 161-170.
- [5] Guerra J., Brito J., González G. and Villalba R., Pagano M. and Sánchez J. (2008) "Síntesis y caracterización de hidroxiapatitas modificadas con metales de transición" XXI Simposium Iberoamericano de Catálisis, Málaga, pp. 22-27.
- [6] Miyaji F., Kono Y. and Suyama Y. (2005) "Formation and structure of zinc substituted calcium hydroxyapatite". *Mater Res. Bull*. Vol 40, pp 209-220.
- [7] Wakamura M., Kandori K. and Ishikawa T. (2005) "Surface structure and composition if calcium hydroxyapatite substituted with Al(III), La(III) and Fe(III) ions". *Coll Surf A: Phys Engi Aspect*, Vol 164, N°2-3, pp. 297-305.
- [8] Cacciotti I., Bianco A., Lombardi M. and Montanaro L. (2009) "Mg-substituted hydroxyapatite nanopowders: synthesis, thermal stability and sintering behaviour" *J. Eur. Ceram. Soc*. Vol 29, pp. 2969-2978
- [9] García. (2009). "Catalizadores sulfurados Co-Mo soportados en hidroxiapatita con aplicaciones en reacciones de hidrotratamiento". Tesis para optar al título de Magíster en Ingeniería Ambiental, Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia.