

REVISTA TECNICA

DE LA FACULTAD DE INGENIERIA
UNIVERSIDAD DEL ZULIA

MARACAIBO - VENEZUELA



Una Revista Internacional Arbitrada
que está indizada en las publicaciones
de referencia y comentarios:

- Science Citation Index (SCIExpanded)
- Compendex
- Chemical Abstracts
- Metal Abstracts
- World Aluminium Abstracts
- Mathematical Reviews
- Petroleum Abstracts
- Current Mathematical Publications
- MathSci (online database)
- Revenct
- Materials Information
- Periódica
- Actualidad Iberoamericana

Acid activated pillared clays with aluminum as CoMo catalysts support for the hydrodesulphurization of thiophene

Ernesto Bastardo-González^{1}, Claudys C. Deyán² y Joaquín L. Brito³*

¹Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre. Departamento de Química, Laboratorio de Química de Superficies. Cumaná-Venezuela. ernieluis@hotmail.com, elbastardo@udo.edu.ve

²Universidad de Oriente, Núcleo de Monagas. Escuela de Cursos Básicos. Maturín-Venezuela. cdeyan@udo.edu.ve

³Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas. Centro de Química, Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies, Carretera Panamericana Km 11 - Altos de Pipe, Caracas-Venezuela. joabrito@ivic.gob.ve

Abstract

Catalysts 3-10% in mass CoMo supported on pillared clays with aluminum, natural and acid treated at mass relations 0,10 and 0,20 were prepared. By XRD the pillared materials showed a retention of the lamellar structure of the starting clay and a shift of the (001) reflection to lower angles, which evidenced that the pillaring process was effective. On the other hand, the catalysts showed the MoO₃ orthorhombic phase and the presence of CoO (or Co₃O₄) was not corroborated, although both phases were confirmed by XPS. By TEM it was seen that catalysts showed maintained porous structure phase produce by the pillaring process and dark zones signaled to the presence of the oxide phase of the metals. All catalysts were active for the HDS reactions of thiophene, observing that the most active one was the supported on the pillared clays treated with the severe acid treatment.

Key words: Pillared clays; acid treatment; cobalt; hydrodesulfurization.

Arcillas activadas con ácido y pilareadas con aluminio como soportes de catalizadores CoMo para la hidrodeshulfuración de tiofeno

Resumen

Se prepararon catalizadores 3 y 10% en masa de Co y Mo, respectivamente, soportados en arcillas pilareadas con aluminio, natural y tratada con ácido a relaciones en masa de 0,10 y 0,20. Por DRX los materiales pilareados mostraron retención de la estructura laminar de la arcilla de partida y un corrimiento de la reflexión (001) a ángulos menores, lo que evidenció que el proceso de pilarización fue efectivo. Por otro lado, los catalizadores mostraron la fase ortorrómbica de MoO₃ y no se corroboró la presencia del CoO (o Co₃O₄), aunque ambas fases fueron confirmadas mediante XPS. Por MET se observó que los catalizadores mantuvieron las fases de la estructura porosa producida por el proceso de pilareado, así como zonas oscuras correspondientes a la presencia de las fases oxidadas de los metales. Todos los materiales fueron activos para la reacción de HDS de tiofeno, observándose que el catalizador más activo fue el soportado sobre la arcilla pilareada con tratamiento ácido más severo.

Palabras clave: Arcillas pilareadas; tratamiento ácido; cobalto; hidrodeshulfuración.

Introducción

La síntesis de arcillas pilareadas ha representado una vía para la obtención de sólidos micro y mesoporosos, con buena actividad catalítica y con una distribución de poros bastante amplia. Además, el uso de nuevas arcillas en la producción de catalizadores empleados para reacciones en Química Fina proporciona una manera directa de contribuir a la disminución del problema de contaminación y a la obtención de catalizadores activos [1,2].

Las arcillas pilareadas pueden ser usadas como catalizadores o soportes catalíticos debido a sus propiedades peculiares y estructuras [3,4]. González y Moronta [5] publicaron un estudio comparativo en la eficacia de la dihidrogenación de etilbenceno a estireno usando arcillas naturales pilareadas con aluminio como soportes de catalizadores de cobalto. Jinjun et al [6] usaron una arcilla laponita pilareada con zirconio, cerio y aluminio como soporte de catalizadores de paladio la oxidación de benceno, con excelente actividad catalítica, mientras que Manju y Sugunan [7] usaron arcillas pilareadas con mezclas de aluminio y hierro dopadas con V y Mo al 10% para la efectiva oxidación de ciclohexanol con peróxido de hidrógeno. El uso de arcillas pilareadas ha llamado la atención de investigadores en la industria energética, y se ha estudiado su rol en reacciones de craqueo de aceites vegetales para producir bio-combustibles como fuentes de energía renovable [8].

El hidrot ratamiento (HT) es frecuentemente usado para reducir el contenido de heteroátomos y compuestos aromáticos en combustibles fósiles. Es por esto que el HT juega un papel importante tanto en la tecnología de refinamiento como en la protección ambiental. Nuevas legislaciones cada vez más estrictas han sido establecidas para imponer un contenido mínimo de azufre en combustibles fósiles, para reducir las emisiones de dióxido de azufre que provienen de la combustión de éstos en motores de vehículos, que producen la lluvia ácida y tienen graves efectos corrosivos. Una posibilidad de producir mejores catalizadores es el uso de nuevos soportes diferentes a los convencionales que produzcan catalizadores más activos y a menor costo [9]. En esa idea, se han reportado el uso de arcillas pilareadas como soporte de catalizadores de hidrot ratamiento [10-14]. En este trabajo se utilizó una bentonita venezolana tratada con ácido para posteriormente ser pilareada con aluminio, cuyas propiedades ácidas y catalíticas fueron previamente reportadas [15]. Los materiales pilareados fueron impregnados con molibdeno y cobalto al 10-3% m/m, respectivamente, en la búsqueda de sólidos más

activos para reacciones de hidrodesulfuración.

Parte Experimental

La bentonita proveniente de Puerto Ordaz, estado Bolívar, y gentilmente cedida por el Laboratorio de Química de Suelos de la UDO, Núcleo de Bolívar, de composición química $(Ca,Na)_{0,3}[Si_{3,85}Al_{0,15}] [Al,Mg]_2O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$, fue sometida a un proceso previo para remover componentes minoritarios, tales como cuarzo, feldespatos, calcita, dolomita, óxidos e hidróxidos presentes a través de centrifugación de suspensiones de la arcilla en agua a 5000 rpm durante 10 min. La bentonita obtenida de este proceso se denominó B-Nat.

Preparación de las arcillas activadas con ácido

En un balón aforado se dispersaron 6,00 g de la bentonita natural en 150 mL de agua destilada con la cantidad de ácido sulfúrico necesario, según la relación en masa ácido/arcilla (0,10 y 0,20). La suspensión se dejó en reflujo con agitación constante a 90°C por 16 horas. El sólido se recuperó centrifugándolo a 5000 rpm por 10 min, se lavó con agua destilada y finalmente se secó en una estufa a 40°C. Las bentonitas obtenidas de este proceso se denominaron de acuerdo al siguiente acrónimo: B-X, donde X es la relación en masa ácido/arcilla para cada caso.

Determinación de la capacidad de intercambio catiónico (C.I.C.)

Se mezclaron 1,00 g de la arcilla (natural o activada) con 100 mL de solución de NH_4Cl 1,00 mol/L y se agitó la suspensión constante durante 16 horas. Se recuperó el sólido por centrifugación, se lavó con agua destilada y se secó en una estufa a 40°C. Se montó un sistema de destilación, el cual contenía en el balón 0,30 g de la arcilla intercambiada y 50 mL de $NaOH$ 1,00 mol/L. Se agitó constantemente por 2 horas y el NH_3 desprendido fue recogido en 25 mL de HCl 0,10 mol/L, el cual fue neutralizado con $NaOH$ 0,10 mol/L.

Preparación de las arcillas pilareadas con el polication Al_{13}^{7+}

Se disolvieron 1,65 g de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ en 150 mL de agua destilada y se añadió lentamente, y bajo vigorosa agitación, $NaOH$ 0,10 mol/L hasta obtener una relación en mol $-OH/Al$ de 2,5 por 2 horas a 80°C. Luego, se adicionaron 2,00 g de la arcilla, natural o tratada con ácido, y se mantuvo la agitación por otra hora. Los sólidos

se recuperaron por centrifugación, se lavaron con agua destilada, se secaron a una estufa 40°C y finalmente se calcinaron en una mufla a 500°C por 4 horas. Los sólidos preparados se denominaron B-Nat. Pil, B-0,10 Pil y B-0,20 Pil.

Preparación de los catalizadores 3-10% CoMo soportado sobre las arcillas pilareadas.

Se disolvieron las cantidades adecuadas de heptamolibdato de amonio tetrahidratado en 50 mL de agua destilada. Seguidamente se añadieron 3,00 g de la arcilla pilareada (natural o tratada con ácido). La suspensión obtenida se calentó a 70°C con continua agitación hasta la completa eliminación del agua por evaporación. El sólido obtenido se secó en una estufa durante toda la noche y se calcinó a 500°C por 4 horas. El sólido conteniendo el molibdeno se impregnó de modo similar, disolviendo la cantidad requerida de acetato de cobalto tetrahidratado en 50 mL de agua destilada bajo agitación constante a 70°C, obteniéndose así los catalizadores soportados 3% en masa en Co y 10% en masa Mo.

Actividad catalítica de los materiales. Reacción de hidrodesulfuración de tiofeno

Previo a la prueba catalítica se efectuó un pretratamiento de sulfuración utilizando un flujo de CS₂ de 100 ml/ min, a una temperatura de 350°C durante dos horas. La actividad de hidrodesulfuración (HDS) de los catalizadores se reportó como la conversión total de tiofeno en función del tiempo, medido a presión atmosférica y a una temperatura de 400°C, durante 3 horas. Para ello, se empleó un reactor de flujo continuo con H₂ como gas de arrastre del tiofeno. La reacción se siguió en un cromatógrafo de gases Varían, modelo 3700 mediante inyecciones periódicas. Se utilizó una columna empacada (Poropack) a una temperatura de 170°C, con nitrógeno como gas de arrastre.

Caracterización de los materiales

Los patrones de difracción de rayos X (XRD) fueron obtenidos utilizando un difractómetro Phillips PW 710 con radiación de Cu K α (1,5418 Å). Las propiedades texturales fueron determinadas con un analizador automático Micromeritics ASAP 2010, a la temperatura del N₂ líquido. Los espectros de NMR en el estado sólido a 25°C de ²⁷Al fueron obtenidos usando un equipo Brüker Advance 300. Para las micrografías por TEM se empleó un microscopio

electrónico marca Hitachi, modelo H-600 con un voltaje de aceleración de 100 kV. El estado de oxidación de los metales fue determinado por medio de XPS, utilizando un equipo VG-Escalab, modelo 220-XL, empleando radiación K α 1 de magnesio y como señal de referencia el C1s a 284,6 eV.

Resultados y Discusión

La Tabla 1 presenta los valores de capacidad de intercambio catiónico de la arcilla natural y luego de los tratamientos con ácido.

Tabla 1

Valores de la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla natural y activa con ácido a las diferentes relaciones en masa.

Muestra	C.I.C (mEq/100 g)
B-Nat.	105
B-0,10	92
B-0,20	85

La tabla claramente muestra que la C.I.C de la bentonita disminuye con la intensidad del tratamiento ácido. Esto se puede relacionar a la remoción de aluminio de la estructura, especialmente aquel que se encuentra sustituyendo al silicio en la capa tetraédrica, que es responsable de la presencia de cationes compensatorios en la galería de la arcilla.

En la Figura 1(1) se observa el patrón de difracción de rayos X de la bentonita usada después de ser concentrada por centrifugación. En la figura se observan las reflexiones características de una arcilla tipo montmorillonita (S), que compone mayoritariamente a la bentonita, con una reflexión basal en el plano (001) a 7,50°/2 θ , y otras señales a 19,80 y 35,31°/2 θ (JPCD 03-0019) [16], así como una señal a 11,12°/2 θ debido a la presencia de illita (I) (JPCD-090343) [16]. También, se observan señales a 21,86 y 26,64°/2 θ que corresponden a la presencia de cuarzo (Q) (JPCD 86-1630) [15], y una señal a 27,58°/2 θ debido a la presencia de un mineral tipo feldespato (F) (JPCD-2221) [15]. Por otro lado, la Figura 1(2) muestra los patrones de difracción de la arcilla natural antes y luego de ser pilareada. Luego del proceso hay una retención de la estructura de la arcilla, evidenciado por la presencia de la reflexión en el plano (001). También, se observa un desplazamiento de esta reflexión hacia ángulos menores, lo que sugiere la efectiva incorporación de los pilares de Al₂O₃ en la galería y una expansión de la estructura a lo largo del eje c. En la Figura 2 se muestran los patrones de difracción de las arcillas luego de ser

tratadas con ácido y pilareadas. Se aprecia que la reflexión (001) tiende a ser más intensa luego del tratamiento ácido, debido a la completa remoción del cuarzo y otras impurezas que no habían sido completamente eliminados previamente. No se aprecia un desgaste considerable de la estructura o colapso de la misma por el tratamiento. Al igual que en el caso de la arcilla natural pilareada, se aprecia un corrimiento de la reflexión (001) hacia ángulos menores, lo que lo sugiere la expansión de la estructura por la incorporación de los pilares en la galería en ambos casos.

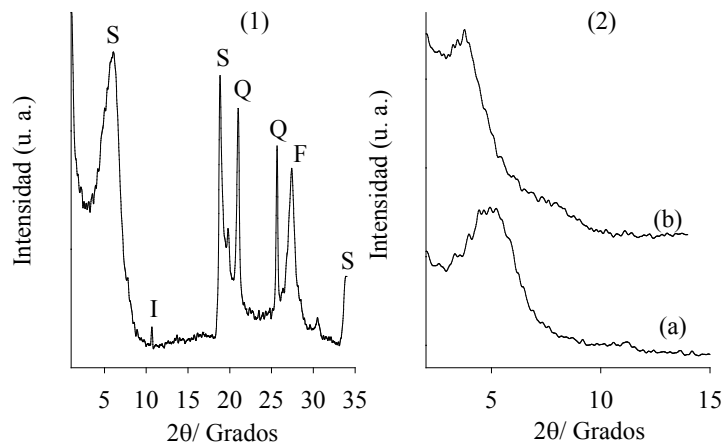


Figura 1. Patrones de difracción de: (1) B-Nat. y (2) (a) B-Nat., (b) B-Nat. Pil.

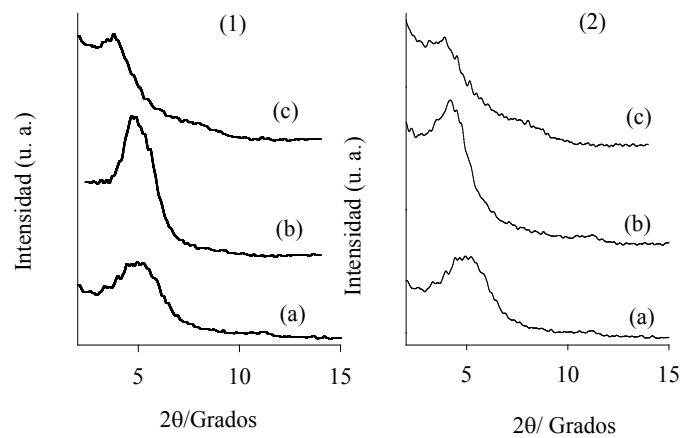


Figura 2. Patrones de difracción de los materiales activados con ácido (1) 0,10 y (2) 0,20; (a) B-Nat., (b) B-X y (c) B-X Pil.

La Figura 3 muestra los espectros ^{27}Al RMN de la arcillas pilareadas.

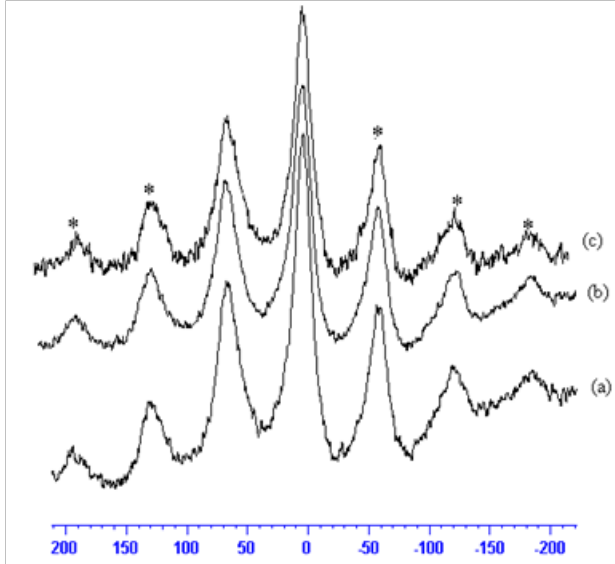


Figura 3. Espectro ^{27}Al RMN de los materiales (a) B-Nat. Pil, (b) B-0,10 Pil y (c) B-0,20 Pil.

Los espectros presentan las señales esperadas del aluminio octaédrico alrededor de 0 ppm y del aluminio tetraédrico cercano a 52 ppm [17]. Luego de los tratamientos ácidos la señal del aluminio octaédrico tiende a disminuir, lo que se puede atribuir a la remoción de ese metal por el tratamiento. Es de señalar que el total de aluminio tetraédrico en una bentonita no excede un 6% [18], por lo que la alta cantidad que se observa en estos materiales debe provenir de la incorporación de los pilares de aluminio. También se observa que la cantidad de aluminio tetraédrico está relacionado inversamente con el tratamiento ácido. Esto podría explicarse considerando el hecho de que la remoción del aluminio por efecto ácido disminuye la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla, tal como se vio en la Tabla 1, originando que menos policationes Al_{13}^{7+} entren por intercambio en la galería, y menos pilares son producidos luego de calentar. Las señales marcadas con * son consideradas “spinning sidebands”, que se producen a múltiplos de la velocidad de giro [19].

Los patrones de difracción de los catalizadores

CoMo soportados en las arcillas pilareadas se presentan en la Figura 4. Todos los patrones muestran las reflexiones características del MoO_3 ortorrómbico a $23,33^\circ$, $25,70^\circ$ y $27,33^\circ/2\theta$ en los planos (110), (040) y (021), respectivamente (JCPDS 05-0508) [15]. No se observa claramente la señal característica del CoO a $36,52^\circ/2\theta$ u otra a $36,85^\circ/2\theta$ debido a la presencia del Co_3O_4 , lo cual puede ser ocasionado por el bajo porcentaje impregnado del metal, en comparación al del molibdeno.

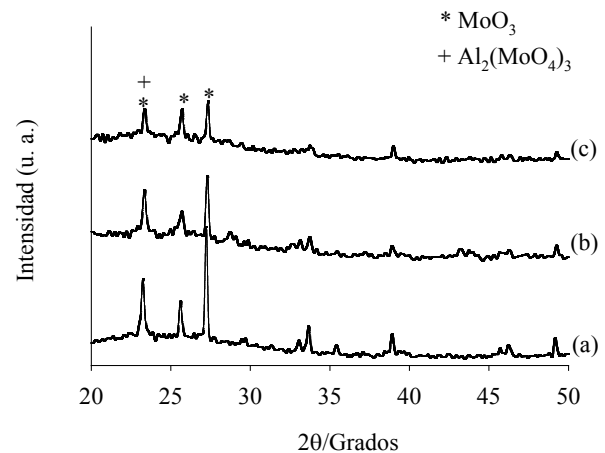


Figura 4. Patrones de difracción de los catalizadores: (a) CoMo/B-Nat. Pil, (b) CoMo/B-0,10 Pil y (c) CoMo/B-0,20 Pil.

Por otro lado, no se observan señales de la posible formación del CoMoO_4 , producto de la sinterización entre los óxidos de molibdeno y cobalto. La señal principal del $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, como posible producto entre el Al_2O_3 de los pilares y el MoO_3 , pudiera estar sobrepuesta con las señal del MoO_3 a $23,33^\circ/2\theta$. Esto pudiera estar respaldado por el hecho que se observa que esta señal tiende a disminuir con el tratamiento ácido, posiblemente producto de menos incorporación de pilares en la galería [20].

La Tabla 2 muestra las propiedades de textura de los materiales pilaredos y luego de ser impregnados con las fases oxidadas. De la tabla se puede observar que la bentonita natural presenta un área superficial específica muy baja, típica de este tipo de material laminar. Luego de la incorporación de los pilares de Al_2O_3 hay un considerable aumento en las áreas específicas, producto de la formación de poros en la galería.

Tabla 2

Propiedades de textura de la arcilla natural, arcilla natural y activadas pilareadas, y los catalizadores CoMo soportados.

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	$V_{\mu p}$ (cm^3/g)	D_{BJH} (\AA)
B-Nat	43	0,160	0,0040	188
B-Nat. Pil	363	0,271	0,186	21,17
B-0,10 Pil	344	0,233	0,135	25,05
B-0,20 Pil	332	0,216	0,122	25,96
CoMo/B-Nat. Pil	312	0,161	0,075	19,15
CoMo/B-0,10 Pil	302	0,145	0,069	24,16
CoMo/B-0,20 Pil	285	0,092	0,045	25,00

S_{BET} = Área específica determinada por el método de Brunauer-Emmett-Teller; V_p = Volumen de poro determinado a una presión relativa de 0,99; $V_{\mu p}$ = volumen de microporos por el método t-plot; D_{BJH} = Diámetro promedio de poros determinada por el método de Barrett-Joyner-Halenda.

Los sólidos pilareados muestran promedio de tamaños de poro en la región meso ($D_p > 20 \text{\AA}$), mostrando poros de mayor tamaño la arcilla activada con ácido con relación 0,20 y pilareada (B-0,20 Pil). Este resultado sostiene que mientras más fuerte es el tratamiento del ácido y disminuye más la C.I.C. entran menos policonaciones y se forman pilares más alejados entre ellos, produciendo poros de mayor tamaño y menores áreas específicas. Este hecho también se ve reflejado en la disminución en los valores de $V_{\mu p}$ en los materiales tratados con ácido y pilareados. Al incorporar las fases oxídicas disminuye el área superficial, producto de la presencia de estas fases en los poros y al aumento de masa por unidad de área. Los valores de volumen y diámetro de poros también disminuyen en los catalizadores CoMo por la presencia de estas fases, que al alojarse en los poros podrían hacer un ligero efecto entaponamiento de los mismos.

Los espectros de XPS de Mo3d y Co2p de los catalizadores preparados se reportan en la Figura 5.

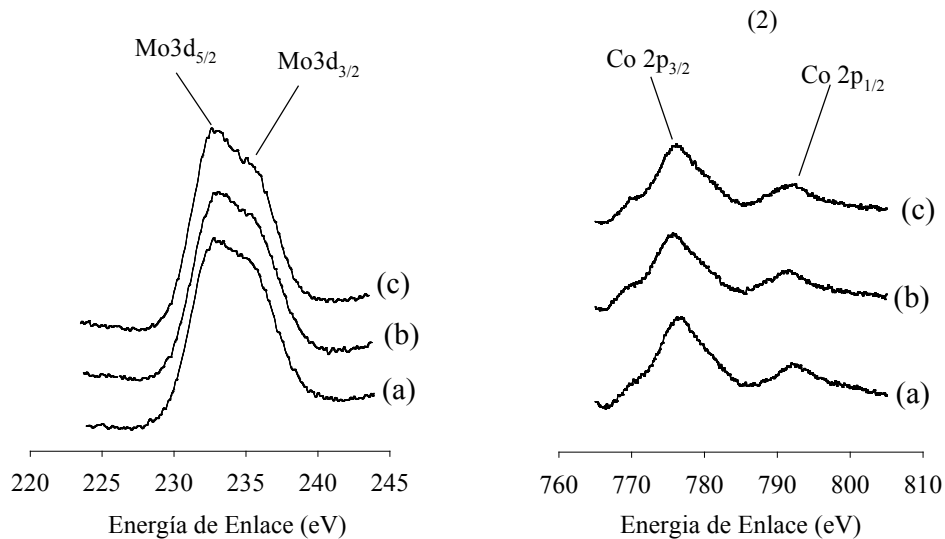


Figura 5. Espectros XPS (1) Mo3d y (2) Co2p de los materiales: (a) CoMo/B-Nat. Pil, (b) CoMo/B-0,10 Pil y (c) CoMo/B-0,20 Pil.

Los espectros muestran que tanto el molibdeno como el cobalto se presentan a nivel de superficie. La figura 5(1) muestra el espectro XPS correspondientes a los niveles de fotoemisión del Mo3d para los catalizadores soportados. En éste se aprecia un doblete a unas energías de enlace que son atribuidas al molibdeno en su estado de oxidación más estable, es decir Mo^{6+} . Este resultado refuerza el obtenido por difracción de rayos X, donde se observaron las reflexiones de la fase del MoO_3 . Por otro lado, en la Figura 5(2) se aprecia un doblete que es atribuido a los niveles de fotoemisión para el $\text{Co}2p_{3/2}$ y $\text{Co}2p_{1/2}$, los cuales muestran que el cobalto se encuentra en mayor proporción en su forma de Co_3O_4 , por lo que la presencia del cobalto es comprobada por esta técnica. La Figura 6 muestra las micrografías de transmisión de los catalizadores CoMo preparados.

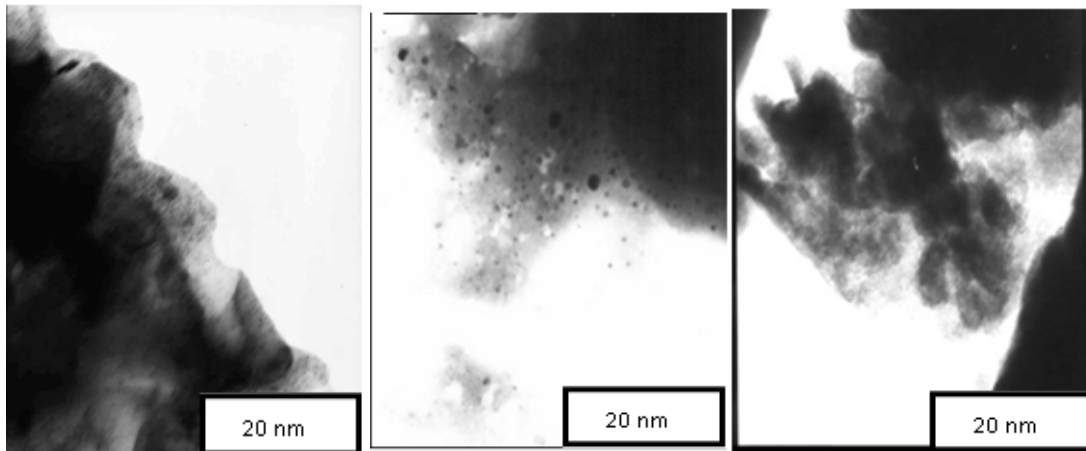


Figura 6. Micrografías de transmisión de los catalizadores: CoMo/B-Nat. Pil (izquierda), CoMo/B-0,10 Pil (centro) y CoMo/B-0,20 Pil (derecha).

En las micrografías, aparte de la fase correspondiente a la porosidad formada por el proceso de pilarización se observan amplias zonas oscuras y otras en forma de puntos que se pueden asociar a la presencia de las fases oxídicas del molibdeno y cobalto, respectivamente.

La Figura 7 presenta el comportamiento de la actividad catalítica de los sólidos preparados como porcentaje de conversión en función del tiempo. Se debe acotar que la arcilla en su estado natural, activada con ácido y pilareada con aluminio fue prácticamente inactiva para la prueba de HDS realizada, por lo que la actividad catalítica se le atribuyó únicamente a la presencia de Mo y Co. La figura muestra que todos los catalizadores son activos para la reacción de HDS de tiofeno realizada en este trabajo. Es notorio que el catalizador CoMo/B-0,20 Pil presenta un porcentaje de conversión al comienzo de la reacción de aproximadamente 70% y al final decrece a un 22%, siendo el catalizador más activo en todo el rango de tiempo empleado.

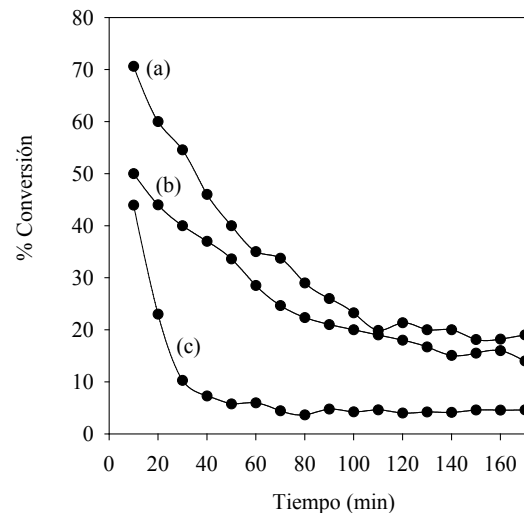


Figura 7. Porcentaje de conversión en función del tiempo para los catalizadores: (a) CoMo/B-0,20 Pil, (b) CoMo/B-0,10 Pil y (c) CoMo/B-Nat.

Por otro lado, el material CoMo/B-Nat. Pil comenzó con un 44,2% de conversión, desactivándose marcadamente al punto tal que a los 30 minutos de reacción presenta valores iguales o menores al 10%, lo que podría sugerir que ocurre un envenenamiento por deposición de coque más dramático que en los otros sólidos, que podría estar ligado a la mayor presencia de poros de menor tamaño en el material. Se puede sugerir que aparte del efecto del mayor tamaño de poros en los sólidos tratados con ácido y pilareados, hay una influencia por el incremento de la acidez de superficie originada por dicho tratamiento, que puede contribuir al incremento de la actividad catalítica, creando más sitios activos para la quimisorción del sustrato. En todos los casos se observó como producto principal el butano, y como productos intermedios 1,3 butadieno y 1-buteno, lo que claramente sugiere que el proceso ocurrió exclusivamente vía hidrogenólisis del enlace C-S.

Conclusiones

Se prepararon arcillas pilareadas con aluminio, natural y activadas con ácido, las cuales fueron usadas como soportes de catalizadores CoMo al 3-10%. Los materiales pilareados mostraron patrones de difracción que mostraban retención de la estructura laminar con un desplazamiento de la reflexión (001) a valores de ángulos menores, lo que confirmó la efectiva incorporación de los pilares en la galería y expansión de la estructura. Los catalizadores CoMo mostraron patrones con reflexiones características del MoO_3 ortorrómbico y no se evidenció claramente la fase oxidada del cobalto, aunque ambas fases fueron comprobadas por XPS a nivel de superficie como MoO_3 y Co_3O_4 . Los catalizadores fueron activos para la reacción de HDS de tiofeno, siendo el mejor el catalizador CoMo/B-0,20 Pil. El efecto de producir poros de mayor tamaño durante el tratamiento ácido previo a la pilarización, y al incremento en la acidez de superficie fueron factores claves en la actividad catalítica.

Agradecimientos

EBG agradece el financiamiento económico del FONACIT a través del Proyecto 2011001359.

Referencias Bibliográficas

- [1] Corma A.: "From microporous to mesoporous molecular sieves materials and their use in catalysis". *Chem. Rev.* Vol. 97 (1997) 2373-2419.
- [2] Rosa-Brusin M.: "En la rama de la catálisis". Universidad Central de Química, Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Caracas, 1993.
- [3] Ben Chaabene, S., Bergaoui, L., Ghorbel, A., Lambert, J.F., Grange, P.: "Acidic properties of a clay prepared from the reaction of zirconyl chloride solution containing sulfate ions with montmorillonite". *Appl. Catal. A: General* Vol. 252 (2003) 411-419.
- [4] Gandía, L.M., Vicente, M.A., Gil, A.: "Complete oxidation of acetone over manganese oxide catalysts supported on alumina-and zirconia-pillared clays". *Appl. Catal. B: Environ.* Vol. 38 (2002) 295-307.
- [5] González E., Moronta, A.: The dihydrogenation of ethylbenzene to styrene catalyzed by a natural and a Al-pillared clay impregnated with cobalt compounds: a comparative study". *Appl. Catal. A*, Vol. 258 (2004) 99-105.
- [6] Jinjun, L., Zhen, J., Zhengping, H., Xiuyan, X., Yahui, Z.: "Pillared laponite clays-supported palladium catalysts for the complete oxidation of benzene". *J. Mol. Catal. A: Chem.* Vol. 225 (2005) 173-179.
- [7] Manju, K., Sugunan, S.: "Pillared clays as efficient catalysts for cyclohexanol oxidation". *React. Kinet. Catal. Lett.* Vol. 85(1) (2005) 37-44.
- [8] Klopogge, J.T., Duong, L.V., Frost, R.L.: "A review of the synthesis and characterisation of pillared clays and related porous materials for cracking of vegetable oils to produce biofuels". *Environ. Geol.* Vol. 74 (2005) 967-981.
- [9] Marcilly, C.: "Evolution of refining and petrochemicals. What is the place of zeolites. *Stud. Surf. Sci. Catal.* Vol. 135 (2001) 37-60.
- [10] Colín, J.A., De los Reyes, J.A., Vázquez, A., Montoya, A.: "Pillared effects in MoS_2 catalysts supported on Al and Zr pillared clays in a hydrotreatment reaction: A preliminary study". *Appl. Surf. Sci.* Vol. 240 (1-4) (2005) 48-62.
- [11] Salerno, P., Mendioroz, S., López Agudo, A.: "Al-pillared montmorillonite-based Mo Catalysts: effect of the impregnation conditions on their structure and hydrotreating activity. *Appl. Clay Sci.* Vol 23(5-6) (2003) 287-297.
- [12] Iwasa, N., Kubota, T., Bando, K.K., Shirai, M.: "Hydrodesulfurization of thiophenic compounds over synthetic smectite-type clays". *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 65(2-3) (2004) 503-507.
- [13] Salerno, P., Mendioroz, S., López Agudo, A.: "Al-

- pillared montmorillonite-based NiMo catalysts for HDS and HDN of gas oil: influence of the method and order of Mo and Ni impregnation". *Appl. Catal., A: General*, Vol. 259(1) (2004) 17-28.
- [14] Romero-Pérez, A., Infantes-Molina, A., Jiménez-López, A., Roca Jalil, E., Sapag, K., Rodríguez-Castellón, E.: "Al-pillared montmorillonite as a support for catalysts based on ruthenium sulfide in HDS reactions". *Catal. Today*, Vol. 187 (2012) 88-96.
- [15] Bastardo-González, E., Deyán, C., Brito, J.L.: "Estudio de una bentonita venezolana activada con ácido y pilareada con aluminio y su actividad catalítica en la deshidratación de alcoholes". *VXI Congreso Argentino de Catálisis. Catálisis en Química Fina e Industrial*. P.5.2. Buenos Aires (2009).
- [16] JCPDS International Center for Diffraction Data. Power Difracción File (PDF). PCPDFWIN v.2.02. Newtown Square, PA, USA. 19073. 1999.
- [17] J. G. Thompson, J.G.: "29Si and 27Al nuclear magnetic resonance spectroscopy of 2:1 clay minerals". *Clay Miner.* Vol. 19 (1984) 229-236.
- [18] Kinsey, R.A., Kirkpatrick, R.J., Hower, J., Smith, K.A., Oldfield, E.: "High resolution aluminum-27 and silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopic study of layer silicates, including clay minerals". *Am. Mineral.* Vol. 70 (1985) 537-548.
- [19] Kim, J., Ilett J.A., Middlesmiss, D.S., Chernova, N.A., Pinney, N., Morgan, D., Grey, C.P.: "2H and 27Al solid-state NMR study of the local environments in Al-doped 2-line ferrihydrite, goethite and lepidocrocite". *Chem. Mater.* Vol. 27 (2015) 3966-3978.
- [20] Méndez, F.J., Bastardo-González, E., Betancourt, P., Paiva, L., Brito, J.L.: "NiMo/MCM-41 catalysts for the hydrotreatment of polychlorinated biphenyls". *Catal. Lett.* Vol. 143 (2013) 93-100.

Recibido el 09 de Junio de 2017

En forma revisada el 22 de Marzo de 2018



UNIVERSIDAD
DEL ZULIA

REVISTA TECNICA

DE LA FACULTAD DE INGENIERIA
UNIVERSIDAD DEL ZULIA

Vol. 41. N°2, Mayo - Agosto 2018_____

*Esta revista fue editada en formato digital y publicada en Abril de 2018, por el **Fondo Editorial Serbiluz**, Universidad del Zulia. Maracaibo-Venezuela*

www.luz.edu.ve
www.serbi.luz.edu.ve
produccioncientifica.luz.edu.ve