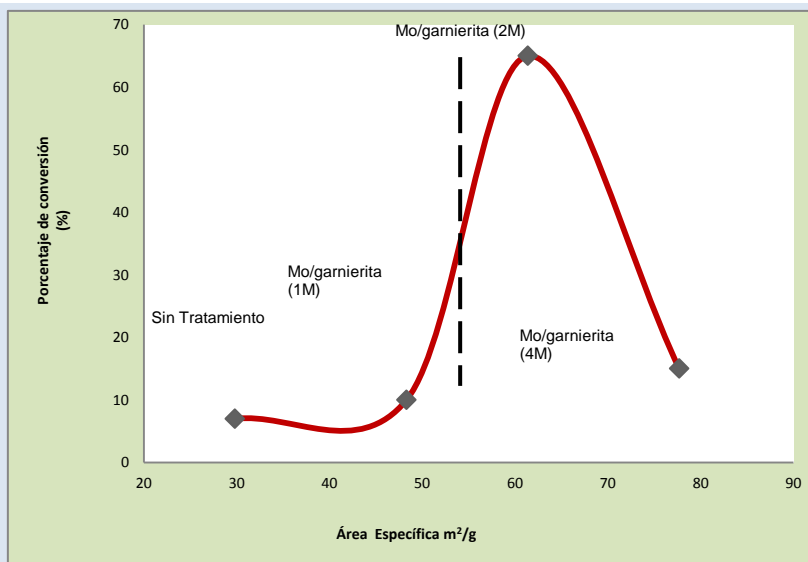


## ESTUDIO DE GARNIERITAS VENEZOLANAS TRATADAS CON HIDRÓXIDO DE AMONIO PARA SU USO COMO SOPORTE DE CATALIZADORES DE HIDRODESULFURACIÓN

Carlos F. Linares<sup>1,\*</sup>, Gabriela Acuña<sup>1,2</sup>, Freyder Pérez<sup>1,2</sup>, Freddy Ocanto<sup>1</sup>, Carolina Corao<sup>1</sup>, Susana Martínez<sup>3</sup>, Paulino Betancourt<sup>4</sup>, Joaquín L. Brito<sup>5</sup>

1: Unidad de Síntesis y Metales de Transición, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela. 2: Escuela de Química, UC, Facultad de Ingeniería, Valencia, Venezuela. 3: Intevep, Los Teques, Venezuela. 4: Laboratorio de Desarrollo de Procesos, UCV, Facultad de Ciencias, Caracas, Venezuela. 5: Laboratorio de Fisicoquímica de superficies, Centro de Química, IVIC, Caracas, Venezuela .

\*e-mail: [clinares@uc.edu.ve](mailto:clinares@uc.edu.ve)



## RESUMEN

La garnierita, un compuesto formado por las fases minerales de talco y serpentina, es rico en Ni. Este compuesto fue tratado con diferentes concentraciones de hidróxido de amonio: 0, 2 y 4 M con fin de aumentar el área específica del sólido. Luego, el mineral tratado con la base fue impregnado con una solución de Mo (15% p/p como MoO<sub>3</sub>). Estos sólidos fueron caracterizados por las técnicas fisicoquímicas tales como: DRX, FT-IR, medidas de área específica BET y análisis químico. Los sólidos impregnados con Mo fueron probados en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno; los resultados encontrados determinaron que existe una relación entre la conversión de la reacción de HDS y el área específica de estos sólidos.

*Palabras Claves:* Garnierita, Hidróxido de amonio, Tiofeno, HDS, Área Específica

## STUDY OF VENEZUELAN GARNIERITES MODIFIED WITH AMMONIUM HYDROXIDE AS SUPPORT OF HYDRODESULFURIZATION CATALYSTS

## ABSTRACT

Garnierite, it is a compound forming for talc and serpentine mineral phases, it is rich in Ni. This compound was treated with different ammonium hydroxide concentrations: 0, 2 and 4M for increasing the specific area of these solids. Then, the base treated mineral was impregnated with a Mo solution (15% w/w as MoO<sub>3</sub>). These solids were characterized by physicochemical technique different such as: X-ray diffraction, FT-IR, BET specific area and chemical analysis. Mo impregnated solids were tested in the thiophene hydrodesulfurization reaction; Results showed a relationship between the HDS reaction and the specific area of these solids.

*Keywords:* garnierite, Ammonium Hydroxide, Thiophene, HDS, Specific Surface Area

## 1. INTRODUCCIÓN

Garnierita es el término usado para los yacimientos de Ni proveniente de los más bajos horizontes de los depósitos de lateritas de Ni en el mundo entero. Consiste, principalmente, de una mezcla de granos finos de color verde constituidos de filossilicatos de magnesio que contiene Ni donde se incluyen algunos minerales tales como: serpentina, talco, sepiolitas, esmectitas y cloritas [1-4].

En Venezuela, los yacimientos de garnieritas se encuentran ubicados a 50 Km al sureste de Caracas en la región de Lomas de Níquel en el estado Aragua. La composición de esta garnierita es aproximadamente como sigue: 1,63-3,26 NiO, 38-57 SiO<sub>2</sub>, 26-33 MgO % p/p, traza de óxidos de otros elementos tales como: Co, Cu o Cr junto con moléculas de agua [3]. Estructuralmente está compuesta por dos minerales principalmente: serpentina y talco [3].

La presencia de Ni en este sólido, le podría conferir propiedades catalíticas, tal como fue ensayado en la reacción de Fisher-Tropsch [6]; sin embargo, su baja área específica (26 m<sup>2</sup>/g) limita sus aplicaciones [3].

La manera usual de aumentar el área específica en minerales como las arcillas, es haciendo uso de tratamientos ácidos [7], pero la remoción del metal de interés durante el tratamiento, es un factor clave que debe tomarse en cuenta.

Recientemente, Yu-chun y col [8], lograron remover Mg y Si de lateritas de Ni bajo un tratamiento básico afectando en menor extensión el contenido de Ni en el mineral. Además, según [8], el tratamiento ácido genera gran contaminación ambiental, mientras que el tratamiento básico, los reactivos pueden ser reciclados.

Tomando en cuenta estas características, es posible entonces, aumentar el área específica de la garnierita, y emplear el sólido obtenido como soporte; mientras que el Ni que lo compone, podría ser usado como promotor, para la síntesis de catalizadores de hidrotratamiento.

Los catalizadores de hidrotratamiento son frecuentemente utilizados en la industria petrolera para la remoción de algunos heteroelementos indeseables de los cortes de petróleos, tales como: S, N, O y metales; también es posible bajo este tratamiento, la hidrogenación de aromáticos que ocasionan problemas ambientales. Estos

catalizadores están compuestos por los promotores Ni o Co, y la fase activa Mo o W soportados, generalmente, sobre alúminas [9].

El objetivo de este trabajo es tratar la garnierita con soluciones básicas de hidróxido de amonio en diversas concentraciones a fin de aumentar el área específica de las mismas, e impregnar los sólidos obtenidos con soluciones de Mo a fin de sintetizar catalizadores activos en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

La garnierita fue provista por la Empresa Nacional Lomas de Níquel. Este mineral fue previamente lavado, secado, triturado y tamizado a 100 mesh.

Porciones diferentes de esta garnierita tamizada fueron tratadas con soluciones de hidróxido de amonio: 1,0; 2,0 y 4,0 M en una relación 2g de sólido /10 mL de solución básica por 2h y 80°C bajo agitación constante; la formación de un gel impidió la separación del sólido del sobrenadante. Este gel fue lavado con abundante agua destilada, y luego fue secado a 100°C por 24 h. Los sólidos fueron identificados como Garnierita X, donde X es la concentración molar de la base.

Las muestras secas fueron impregnadas de manera incipiente, con una solución de heptamolibdato de amonio (15% p/p MoO<sub>3</sub>, relación atómica 3,34[Mo/[Ni]). Después de la impregnación, los sólidos fueron calcinados a 400°C por 4h usando una rapidez de calentamiento de 10°C/min.

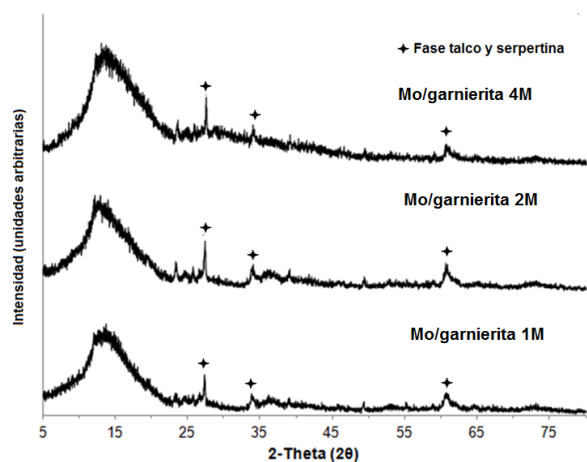
La garnierita y Mo/garnieritas fueron caracterizadas por medio de las técnicas de: difracción de rayos X (DRX-PW3710, Cuka $\alpha$ : 1,542), espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) (Perkin Elmer) usando KBr como soporte y medidas de superficie BET (Micromeritc ASAP 2010 usando N<sub>2</sub> como gas adsorbente). El análisis químico de la garnierita fue determinado mediante espectroscopia de absorción atómica (Perkin Elmer AAnalysyt 200) disolviendo previamente la muestra en agua regia (3HCl:HNO<sub>3</sub>).

Los precursores catalíticos fueron probados en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno. La reacción fue llevada a cabo en un reactor de vidrio de flujo continuo a presión atmosférica. Todos los catalizadores fueron previamente sulfurados usando CS<sub>2</sub> (10 % v/v, 10 mL.h<sup>-1</sup>)/solución de heptano bajo corriente de H<sub>2</sub> (100 mL.min<sup>-1</sup>) y mantenidos bajo

esa condiciones por 2 h. La reacción tomó a lugar en 200 mg de muestra empleando una alimentación líquida ( $2,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ) compuesta de tiofeno al 6% v/v en heptano mezclada con una corriente de  $\text{H}_2$  ( $0,25 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ) at  $325 \text{ }^\circ\text{C}$ . El sistema fue cubierto con una manta de calentamiento ( $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ) de manera de evitar la condensación de los reactivos y productos. La reacción se siguió por cromatografía gaseosa usando un equipo Varian 3800 (AutoSystem XL), con columna capilar y equipado con un detector de ionización a la llama. A manera de comparación, se empleó un catalizador comercial NiMo/alúmina.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis químico de la garnierita original mostró la siguiente composición química: 2,34 NiO, 41,75  $\text{SiO}_2$ , 29,90 MgO, 0,073  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , 0,003 CuO and 25,94  $\text{H}_2\text{O}$  % p/p concordante con lo reportado en la literatura (5). La figura 1 muestra el patrón de difracción de rayos X en polvo de las garnieritas tratadas con las diferentes concentraciones de base e impregnadas con Mo.

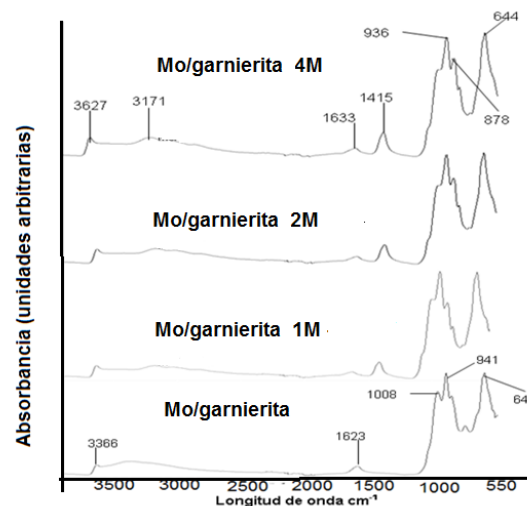


**Figura 1.** Patrón de DRX de la garnierita tratada con base a diferentes concentraciones e impregnada con Mo.

En los difractogramas se muestran los siguientes picos más intensos a: 27, 34, y 62 ( $2\theta$ ); que de acuerdo a lo expuesto por Soler y col [5], son característicos de la garnierita, y representan las mezclas de las fases de talco ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , PDF: 831768) y serpentina ( $(\text{Ni}, \text{Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_5$ , PDF: 020361). Dichos picos se presentan en el mismo intervalo de medida en cada uno de los difractogramas sin mayores variaciones entre ellos e independiente de la concentración de base usada.

Cabe destacar que la señal ancha a 15 ( $2\theta$ ) corresponde a la señal del soporte plástico donde se colocó la muestra. La ausencia de picos correspondiente a óxidos de Mo, indica que éste aparece bien disperso sobre la superficie de la garnierita.

Las muestras anteriores también fueron caracterizadas por espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) (Fig. 2).



**Figura 2.** Espectros de FTIR de la garnieritas tratadas con hidróxido de amonio e impregnadas con Mo.

Estos espectros muestran bandas entre 3600-3100 y una banda a  $1623 \text{ cm}^{-1}$ , las cuales se corresponden con moléculas de agua fisisorbida en las muestras. Una banda a  $1008 \text{ cm}^{-1}$  ha sido asignada a la fase de talco, mientras que las bandas a  $941$  y  $647 \text{ cm}^{-1}$  se corresponden con los grupos Si-OH y Mg-OH identificados en la fase serpentina (5). Estas fases no se ven modificadas por el tratamiento básico.

Cuando estas muestras se impregnan con Mo, una banda a  $878 \text{ cm}^{-1}$  emerge del espectro de la garnierita. Esta banda ha sido asociada a vibraciones Mo-O (10).

La Tabla 1 muestra las medidas del área específica tanto para las garnieritas tratadas con las diferentes concentraciones de base así como también aquellas impregnadas con Mo. Tal como se puede observar, a medida que aumenta la concentración de base, el área específica aumenta con respecto a la garnierita original. Esto se debe a la remoción de algunos elementos como Si, Al o Ni por efecto el efecto alcalino [8].

**Tabla 1.** Área específica BET de las garnieritas tratadas con las diferentes concentraciones de base y luego impregnadas con Mo.

Muestra	Tratamiento con $NH_4OH$ ( $m^2/g$ )	Impregnación con Mo ( $m^2/g$ )
Garnierita 1M	64	48
Garnierita 2M	105	61
Garnierita 4M	125	78
Garnierita sin tratamiento: 26 $m^2/g$ (5)		

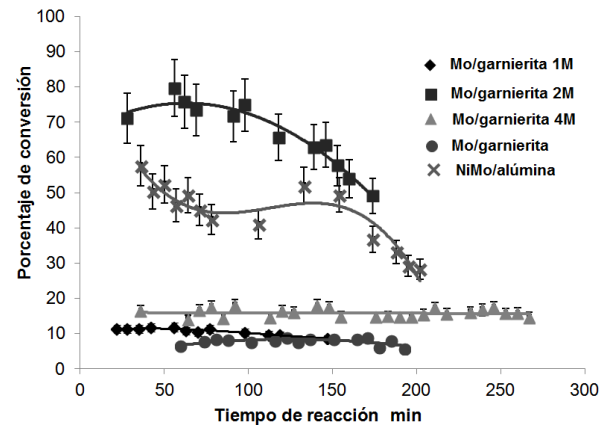
Por otra parte, la impregnación con Mo, origina la disminución del área específica debido al taponamiento de los poros de la garnierita por los óxidos de Mo impregnados.

Las Figura 3 y 4 muestra la conversión de HDS del tiofeno usando los catalizadores Mo/garnierita. Tal como se puede observar, el catalizador Mo/garnierita 2M presentó el mayor porcentaje de conversión y desactivación, inclusive tomando en cuenta el catalizador comercial. No es claro, porque el catalizador Mo/garnierita 2M y el catalizador comercial se desactivan muchos más rápido que el resto de los catalizadores probados, pero estudios llevados a cabo por Welters et al [11] señalan que la mayor generación de productos libre de azufre conlleva a una mayor formación de coque y por ende una mayor desactivación de los catalizadores.

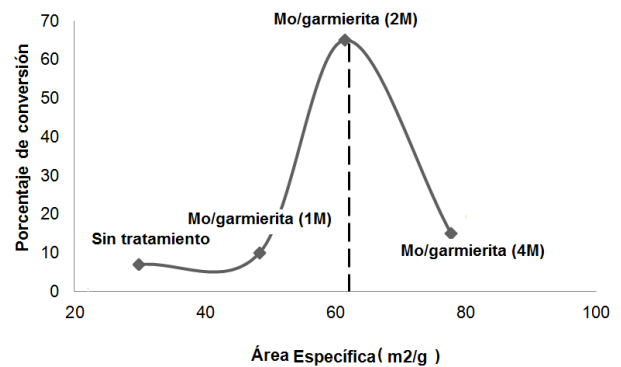
Los catalizadores tratados con  $NH_4OH$ : 1M, 4M y sin tratamiento presentaron menores conversiones y desactivaciones.

En la Figura 4, donde se toma en cuenta la conversión de tiofeno, en estado estacionario, en función del área específica. Se observa que para el catalizador 2M, pudo estar operando una sinergia efectiva entre el área específica y el contenido de Ni, aunque este último parámetro no fue determinado en los catalizadores tratados con base debido a la formación de un gel imposible de separar del sólido. Estudios llevados a cabo usando una garnierita tratada con diferentes concentraciones de ácido, han demostrado que un aumento del área específica conlleva necesariamente a una mayor remoción del Ni de la estructura de la garnierita. Sin

embargo, una remoción excesiva del Ni genera una disminución de la actividad catalítica en la reacción de HDS de tiofeno (12).

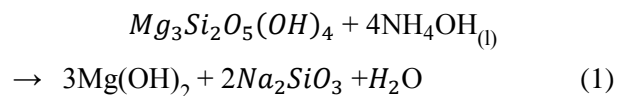


**Figura 3.** Conversión de HDS del tiofeno de los catalizadores a base de garnierita tratados a diferentes concentraciones de  $NH_4OH$ .

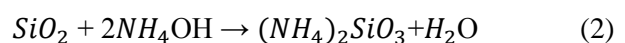


**Figura 4.** Relación existente entre el área específica y la conversión en la reacción de HDS de tiofeno usando catalizadores de Mo soportados en garnieritas modificadas con soluciones básicas.

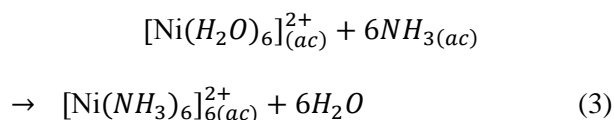
El aumento en el área específica de los sólidos tratados con base puede deberse a la disolución de  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  (serpentina), de la silica y del Ni contenido en la garnierita [8], generando poros e incrementando la superficie, según las siguientes reacciones:



El  $SiO_2$  por su parte, puede disolverse según la ec. (2)



Otra posible reacción involucrada, la formación del complejo amoniacal de níquel (II) [13]:



Estos resultados demuestran que la conversión de tiofeno en estos catalizadores está influenciada por el área expuesta de los soportes hacia los reactivos, y a medida que aumenta el área específica, aumenta la conversión de tiofeno. Sin embargo, para la garnierita tratada con 4M en  $\text{NH}_4\text{OH}$ , la conversión disminuye, esto pudiese estar relacionado con una mayor remoción de Ni dejando de actuar como promotor efectivo.

#### 4. CONCLUSIONES

Fue posible aumentar el área específica de la garnierita con un tratamiento básico a diferentes concentraciones. El aumento del área específica trajo consigo un máximo en la actividad catalítica de la reacción de HDS de tiofeno. Este máximo está asociado al incremento del área específica, y probablemente a un contenido óptimo de Ni contenido en la garnierita.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Fonacit (PAE-FONACIT N° 2011000797 ) por el apoyo financiero a dicho proyecto.

#### 6. REFERENCIAS

- [1]. Brindley GW, Bish D, Wan HM. *Am. Mineral.* 1979; 64: 615-625.
- [2]. Brindley GW, Hang PT. *Clay Clay Mineral.* 1973; 21: 27-40.
- [3]. Villanova-de-Benavent C, Nieto F, Proenza J, Galí S. *Rev. Soc. Esp. Miner.* 2011; 15: 197-198.
- [4]. Springer G. *Can. Mineral.* 1974; 12: 191-202.
- [5]. Soler JM, Cama J, Galí S, Meléndez W, Ramírez A, Estanga J. *Chem. Geol.* 2008; 249: 191-202. Springer G. *Can. Mineral.* 1974; 12: 191-202.
- [6]. Jacobs PA, Nijs HH, Poncelet G. *J. Catal.* 1980; 64: 251-259.
- [7]. Rosa-Brusin M. *Catal. Review.* 1995; 1: 1-100.
- [8]. Yu-chun Z, Wen-ning M, Yan L, Qian X. *Trans. NonFerrous Metal. Soc. China.* 2010; 20: s65-s70.
- [9]. Topsoe H, Clausen BS, Massoth FE. *Hydrotreating catalysis*, Springer: Berlin, 1996.
- [10]. Zepeda TA, Pawelec B, Fierro JLG, Halachev T. *J. Catal.* 2006; 242: 254-269.
- [11]. Weleters WJJ, Vorbeck G, Zandbergen HW, de Haan JW, de Beer JW, van Santen RA. *J. Catal.* 1994; 150: 155-169.
- [12]. Linares CF, Acuña G, Pérez F, Ocanto F, Helo C, Corao MC, Martínez S, Betancourt S, Brito J, “Estudio de garnieritas venezolanas como soporte de catalizadores de hidrodesulfuración”. En: XIX Congreso Venezolano de Catálisis, Maracaibo (Venezuela), 2013, p.1-8.
- [13]. Cotton A, Wilkinson G. *Química Orgánica Avanzada*, Edt. Limusa: México, 1969.