



Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno sobre catalizadores mono y bimetálicos (Mo; MoNi) soportados sobre mesoporoso MCM-41

**Mahiceth Quintero^{1*}, Manuel Pérez², Freddy Imbert¹,
Pedro Rodríguez¹, Marlín Villarroel¹, Claudio Lugo¹, Joaquín Brito²**

¹Laboratorio de Cinética y Catálisis, Facultad de Ciencias. Departamento de Química.
Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela.

²Laboratorio de Físicoquímica de Materiales, Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas,
IVIC, Altos de Pipe, carretera Panamericana km 11, Caracas, Venezuela

(*) mahiceth@ula.ve

Recibido: 03/10/2014

Revisado: 02/03/2015

Aceptado: 30/03/2015

Resumen

Se prepararon catalizadores sulfurados de los tipos mono y bimetálicos (Mo; MoNi)/ MCM-41 a diferentes temperaturas de sulfuración y porcentajes en masa de níquel, mediante sulfuración directa con azufre elemental. La actividad catalítica se evaluó en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, en un sistema de flujo continuo y lecho fijo a 350 °C, obteniéndose un máximo de conversión del 62 y 56 % para los catalizadores de MoNiS₂/MCM-41 y MoS₂/MCM-41 sulfurados a 250 °C. Los catalizadores obtenidos fueron caracterizados mediante Difracción de Rayos-X ángulos bajo (DRX), Adsorción de Nitrógeno (Área superficial específica), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y análisis químico por Energía Dispersiva de rayos-X (EDX). La DRX mostró para los catalizadores monometálicos Mo soportados, la ausencia de las señales de la fase cristalina del sulfuro de molibdeno, lo que pudiera indicar que esta fase está muy dispersa, con tamaños de dominios cristalinos inferiores al límite detectable por esta técnica. En los patrones de los catalizadores bimetálicos MoNi, se observan las señales correspondientes a Ni₃S₂ y NiSO₄(H₂O)₆. El análisis de área superficial realizado reveló una disminución del área superficial de los catalizadores mono y bimetálicos, respecto al soporte MCM-41. La caracterización mediante MEB, mostró la morfología característica del mesoporoso MCM-41, la cual permaneció sin cambios aún después de la introducción de las fases activas Mo y Ni. Los resultados de EDX muestran la baja uniformidad en la distribución de las fases metálicas y sulfuradas.

Palabras claves: hidrodesulfuración; dibenzotiofeno; MoS₂/MCM-41; MoNiS₂/MCM-41

Abstract

Sulfided catalysts mono- and bimetallic (Mo; MoNi)/MCM-41 at different temperatures sulfurization and nickel mass percentages were prepared by direct sulphidation with elemental sulfur. The catalytic activity was evaluated in the hydrodesulfuration reaction of dibenzothiophene, through a continuous flow system and a fixed bed at 350 °C, obtaining a maximum conversion of 62 and 56 % for catalysts MoNiS₂/MCM-41 and MoS₂/MCM-41 sulfur at 250 °C. The catalysts were characterized using X-Ray Diffraction and Surface Area, Scanning Electron Microscopy (SEM) and chemical analysis by Energy Dispersive X-ray (EDX). The XRD showed the monometallic catalysts supported for the absence of signals from the crystalline phase of molybdenum sulfide, which could indicate that this phase is highly dispersed, crystalline domains with sizes below the limit detectable by this technique. In the patterns of the bimetallic catalysts, the signals corresponding to Ni₃S₂ and NiSO₄(H₂O)₆ are observed. The surface area analysis performed showed a decrease in the surface area of the mono and bimetallic catalysts, compared to MCM-41 support. Characterization by SEM, showed the characteristic morphology of the mesoporous MCM-41, which remains unchanged even after the introduction of the active phases Mo and Ni. The EDX results show the low distribution uniformity of the metallic and sulfided phases.

Keywords: Hydrodesulfurization; Dibenzothiophene; MoS₂/MCM-41; MoNiS₂/MCM-41

Introducción

La hidrodesulfuración (HDS) es una reacción utilizada en hidrotratamientos (HDT) de cortes petroleros en presencia de hidrógeno y un catalizador activo, lográndose con esto la disminución de la corrosión de las tuberías aguas abajo, del envenenamiento de catalizadores de otros procesos y las

emisiones contaminantes que contribuyen a la lluvia ácida¹. Además, muchos catalizadores que son utilizados en el procesamiento de las fracciones del petróleo no pueden tolerar el azufre y/o metales, como consecuencia una gran parte de las corrientes de los derivados petrolíferos en una refinería deben ser hidrotratados para eliminar los contaminantes metálicos

(demetalación o desmetalación). De todo lo anterior se puede apreciar la importancia de entender y controlar el comportamiento de la reacción antes mencionada, que varía en relación con las condiciones de reacción, el catalizador utilizado (generalmente NiMo ó CoMo/alúmina) y la concentración de heteroátomos en las corrientes tratadas¹.

Entre los principales estudios sobre los catalizadores para HDS se encuentran las investigaciones realizadas por Yoosuk y colaboradores², los cuales estudiaron el comportamiento del catalizador de MoS₂ con Co y Ni como promotores y encontraron que existe una interacción química entre el promotor (Ni, Co) y los átomos del Mo, que permiten, una buena dispersión del promotor en la fase MoS₂ dando como resultado la formación de una gran cantidad de sitios de CoMoS y NiMoS, la adición del promotor al catalizador no sólo cambió la actividad catalítica sino también la porosidad y la morfología del catalizador de MoS₂. Este presentó un área superficial de 320 m²/g y un volumen de poro grande de 0,72 cm³/g. Después de la adición de los promotores, los autores observaron una disminución significativa del volumen de poro y del área superficial para los catalizadores del sulfuro de NiMo y de CoMo, área superficial de 201 y 196 m²/g respectivamente. Los patrones de XRD obtenidos por Yoosuk y colaboradores² demostraron que no todo el promotor se encuentra formando especies CoMoS o NiMoS, sino que también podría formar una fase separada de sulfuro como Ni₃S₄ y Co₉S₈. Las partículas sulfuradas de éstos metales (Ni y Co) son de hecho activas y puede ser que ayuden a fijar y a disociar la molécula de hidrógeno por adsorción.

Por otra parte, Córdova y colaboradores³ sintetizaron catalizadores bimetalicos de CoMo modificados con fósforo, soportados sobre MCM-41, los catalizadores obtenidos fueron sometidos a un pretratamiento de reducción-sulfuración, para luego estimar su actividad catalítica en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno. Los análisis por difracción de rayos X mostraron que el MCM-41 de partida presentó un patrón de cuatro picos, característico de la estructura hexagonal de este material, esta técnica también arrojó que en los sistemas catalíticos las fases predominantes fueron MoO₃ y P₂O₅. Córdova y colaboradores³ encontraron que los metales cobalto y molibdeno se encontraban en sus estados de oxidación más estables, Co²⁺ y Mo⁶⁺ respectivamente, sin embargo, mediante XPS ellos no pudieron observar la presencia de las señales del fósforo, posiblemente debido a la migración de éste hacia la matriz de los poros. La mayor actividad obtenida fue para el catalizador de CoMo/MCM-41 sin fósforo, la adición de fósforo en los catalizadores originó un efecto inhibitorio para la reacción.

Rondón y colaboradores⁴ estudiaron los catalizadores de Mo soportados sobre el material nanoporoso MCM-48 en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT). Estos catalizadores fueron preparados utilizando azufre elemental como agente sulfurante, los resultados

muestran que la incorporación de las fases de molibdeno en la MCM-48 influye en las características de textura, pero no provoca la pérdida de la periodicidad ni de la estructura de poro de la MCM-48, demostrando que los materiales del tipo MCM-48, cuando se preparan bajo condiciones adecuadas, se pueden usar como soporte efectivo para catalizadores de hidrodesulfuración. Los autores determinan la formación de pequeños cristales de MoS₂ en el orden de los nanómetros, lo que resulta en una alta dispersión. La HDS de DBT procedió única y exclusivamente por la vía de desulfuración directa (DDS), ya que la selectividad fue de 100 % hacia el bifenilo. La actividad catalítica obtenida por estos catalizadores fue mayor del 60 % de conversión, dando excelentes resultados para los catalizadores sulfurados con azufre elemental.

Parte experimental

Preparación del sulfuro monometalico Mo vía directa

La incorporación de molibdeno al soporte se realizó siguiendo la metodología reportada⁴. A 0,85 g del soporte (obtenida siguiendo la metodología reportada previamente⁵) se adicionó 0,41 g de hexacarbonilo de molibdeno (Mo(CO)₆, Strem Chemicals, 99 %) para incorporar 15 % p/p de Mo; luego se añade 0,14 g de azufre elemental (Merck 99%) para la formación de MoS₂; a continuación estos componentes se transfirieron a un vaso de precipitado de 500ml donde se adicionó 50 mL de n-heptano como solvente orgánico (J. T. Baker Chemical 99,8 %,.) por cada gramo de mesoporoso y se llevó a una presión de 100 psi de H₂ (AGA U.A.P). La mezcla resultante se calienta (200, 250 y 300 °C), bajo agitación por un tiempo de reacción de 4 h. El sólido obtenido se secó durante 24 h a 120 °C. Los sólidos obtenidos fueron codificados como MoS₂-200; MoS₂-250; MoS₂-300.

Preparación del sulfuro bimetalico MoNi vía directa

Para la impregnación de níquel y de molibdeno sobre el soporte se procedió de manera muy similar a la del apartado anterior. Se pesó 0,41g de Mo(CO)₆ y 0,21;0,42 y 0,64 g de acetato de níquel (Ni(CH₃COO)₂·4H₂O, Aldrich 99%) necesario para impregnar al soporte con 15 % de Mo y 5, 10 y 15 % p/p de Ni. A esta mezcla se le añadió la cantidad estequiométrica de azufre elemental y n-heptano, se llevó a una presión de 100 psi de H₂ (AGA U.A.P). La mezcla resultante se calentó hasta (200, 250 y 300 °C), bajo agitación por un tiempo de reacción de 4 h. El sólido obtenido se secó durante 24 h a 120 °C. Los sólidos obtenidos fueron codificados como MoNiS(15:10)-200; MoNiS(15:10)-250; MoNiS(15:10)-300 y para los catalizadores con diferentes cantidades de níquel (5,10,15% en peso) MoNiS (15:5)-250; MoNiS(15:10)-250; MoNiS(15:15)-250.

Caracterización

Los sólidos sintetizados fueron caracterizados por DRX en polvo, empleando un difractor DRX marca Siemens D8

Advance, el generador fue operado a 35 kV y 35 mA, empleando la radiación $K\alpha$ de Cu de longitud de onda 1,5406 Å, barrido de 2θ comprendido entre 1 y 7°, a una velocidad de barrido de 0,1 °/min. Para poder identificar por comparación las fases presentes en los catalizadores se utilizó el software X'Pert Highscore Plus 2.1 el cual permitió manejar la base de datos PDF2-2004 de la ICDD.

Los análisis de área superficial se realizaron en un equipo Quantachrom Jr, modelo QuantaSorb® Jr. Sorption system QJSR-2. Todas las muestras fueron pretratadas a 350 °C por 3 h, a un flujo de N_2 de 80 mL/min, los cálculos del área superficial se realizaron mediante la ecuación BET por el método de punto único.

El análisis químico y morfológico de los catalizadores obtenidos fue realizado mediante Microscopía electrónica de barrido (MEB) y de dispersión de energías de rayos-X (EDX), usando un equipo marca Hitachi modelo S2500, acoplado a una interfase THERMO NORAN SYSTEM SIX para la captura de las imágenes y el análisis químico elemental mediante EDX.

Pruebas catalíticas

Las muestras fueron sometidas a un pretratamiento de 450 °C en flujo de nitrógeno N_2 (AGA UAP) de 30 mL/min durante 1 h. Los diferentes catalizadores preparados fueron probados en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (DBT), la actividad catalítica en la reacción se midió a presión atmosférica, con un flujo de hidrógeno H_2 (AGA UAP) y una velocidad de flujo de 20 ml/min, a una temperatura de 350 °C y un tiempo de reacción aproximado de 1 a 3 horas. Para esto, se utilizaron 200 mg del catalizador colocados en un reactor de vidrio pyrex, de lecho fijo, en corriente continua con flujo descendentes. La mezcla de 1% dibenzotiofeno DBT (Aldrich, 98 %) = 24,562 ppm en n-decano (Sigma > 99 %), la cual tuvo como patrón interno 1 % p/p de tolueno (Sigma > 99 %), se inyectó mediante una bomba de desplazamiento que permitió mantener la velocidad de inyección en 3 mL/h.

Las muestras fueron analizadas en un cromatógrafo de gases Agilent 6890 dotado de un detector de ionización en llama, columna capilar PONA a 190 °C con H_2 como gas de arrastre. Los productos fueron recolectados en la salida del reactor en viales mediante el uso de un condensador que se mantuvo a 0 °C, en este condensador se colocó una trampa de NaOH al 30 %, para capturar el H_2S formado.

Resultados

Catalizadores sulfurados monometalicos MoS_2

Difracción de Rayos X (DRX):

- *Efecto de la temperatura de sulfuración.* En la figura 1, se muestran los patrones de DRX correspondientes a los catalizadores MoS_2 /MCM-41, sulfurados a 200, 250 y 300 °C, en ella se observa una señal ancha de baja intensidad

entre valores de $2\theta = 20-30^\circ$, la cual comúnmente se asocia a la presencia de una fase amorfa. La ausencia de señales de la fase cristalina del sulfuro de molibdeno, en estos difractogramas, pudiera indicar que esta fase está muy dispersa, con tamaños de dominios cristalinos inferiores al límite detectable por esta técnica. En tal sentido, se puede decir que, la fase de sulfuro de molibdeno puede encontrarse dispersa en el interior de los canales del soporte mesoporoso. Evidentemente, esta distribución de la fase activa no depende de la temperatura de sulfuración en el rango de 200-300 °C, ya que los patrones de difracción de las muestra a distintas temperaturas son muy similares.

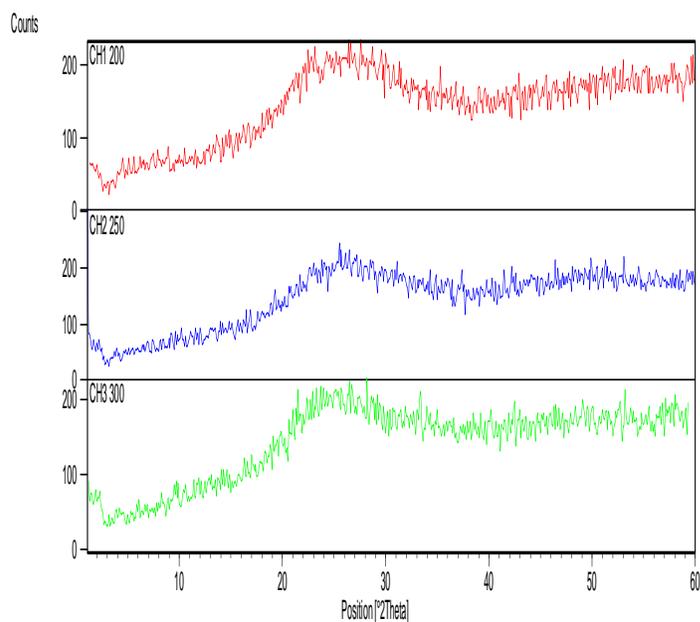


Fig. 1: Difractogramas de los catalizadores MoS_2 -200 (rojo); MoS_2 -250 (azul) y MoS_2 -300 (verde)

Área superficial:

- *Efecto de la temperatura de sulfuración.* En la tabla 1, se muestran las áreas superficiales puntuales de los catalizadores MoS_2 -200; MoS_2 -250 y MoS_2 -300, en ella se observa, que al aumentar la temperatura de sulfuración de 200 a 300 °C, disminuye el área superficial de los catalizadores.

Tabla 1: Área superficial específica de los catalizadores obtenidos mediante sulfuración directa a diferentes temperaturas

Catalizadores	Área superficial específica (m^2/g)	$\Delta(\%)/soporte$
MCM-41	931	-
MoS_2 -200	515	-45
MoS_2 -250	491	-47
MoS_2 -300	387	-58

El material mesoporoso presentó una elevada área superficial de 931 m²/g, lo cual es representativo de este tipo de materiales, sin embargo, al incorporar el Mo y sulfurar es evidente que disminuye el área superficial específica. El factor de dilución y las condiciones a las cuales este soporte fue sometida (100 psi de H₂) afectan la porosidad del mesoporoso; sin embargo, no afectan de una manera muy significativa, ya que hay una disminución en sus valores de área superficial muy pequeña. Sin embargo al variar la temperatura, los valores de área superficial no variaron, por lo que no ocurre un descenso en la porosidad solo del mesoporoso al aumentar la temperatura de impregnación⁶, ver tabla 2.

Tabla 2. Área superficial específica del soporte sometido a las condiciones de impregnación

Catalizadores	Área superficial específica (m ² /g)
MCM-41 (sin someter a las condiciones de impregnación)	931
MCM-41- 200	928
MCM-41- 250	928
MCM-41- 300	928

También es importante mencionar, que aunque los factores descritos anteriormente pueden producir la disminución del área superficial, el porcentaje de pérdida del área en relación al soporte (ver tabla 1) comprende un porcentaje relativamente elevado, por lo que probable-mente esté relacionado a la forma, de cómo se encuentra la fase de Mo dispersa y ubicada en la superficie del catalizador. La fase activa podría estar depositada en la superficie del soporte de tal manera, que produzca un bloqueo parcial o completo de los poros lo que podría dar como resultado una disminución de la medida del área superficial.

Microscopía electrónica de barrido (meb) y energía de dispersión de rayos x (EDX):

- *Efecto de la temperatura de sulfuración.* En la figura 2 se muestran las micrografías de los catalizadores MoS₂-200; MoS₂-250 y MoS₂-300. En ella se observan las esferas y bastones típicos de la morfología del soporte que se mantienen luego de haber introducido la fase activa. Se encuentra sobre el soporte pequeñas partículas pertenecientes a la fase activa con aspecto esponjoso. En la zona donde se encuentran las esferas pertenecientes al soporte se observa que, éstas se encuentran envueltas por una fina capa de azufre.

En general la morfología de los catalizadores sulfurados, se mantienen independientemente de las temperaturas de sulfuración utilizadas en este estudio, ya que no se observa ningún cambio significativo. Para el análisis químico de

estos catalizadores se seleccionaron entre dos y cinco áreas de estudio. Los resultados de EDX, se muestran en la tabla 3, en la cual se presenta, el porcentaje atómico de oxígeno y el silicio correspondientes al soporte, además de molibdeno y la ausencia de azufre.

Estos resultados demuestran que la fase MoS₂ no se encuentra en esta área de estudio, además, demuestra que parte del molibdeno agregado puede estar bajo otras fases no sulfuradas sobre la superficie.

Tabla 3: Porcentaje atómico catalizador MoS₂-200

Elementos	% atómico
O	74,73
Si	25,06
Mo	0,21
S	-
Relación S/Mo	-

Para el catalizador MoS₂-250 (Tabla 4) se evidencia la presencia de azufre y molibdeno, los cuáles son los átomos que constituyen la fase activa, se presenta la relación S/Mo muy cercana al valor teórico esperado (S/Mo = 2), estos resultados indican que gran parte de las fases presentes en el soporte corresponden a la fase estequiométrica MoS₂, por lo menos para la región estudiada.

Tabla 4: Porcentaje atómico catalizador MoS₂-250

Elementos	% atómico
O,	76,46
Si	20,41
Mo	1,5
S	3,13
Relación S/Mo	2,08

La tabla 5, muestra la presencia de Si, O, S y Mo en el catalizador MoS₂-300 estos resultados indican una distribución poco homogénea de las fases formadas sobre el soporte.

Tabla 5: Porcentaje atómico catalizador MoS₂-300

Elementos	% atómico
O	81,53
Si	15,49
Mo	2,98
S	-
Relación S/Mo	-

Debido a los resultados obtenidos, se puede decir que el catalizador MoS₂-250 es el único que muestra la posible formación de la fase activa.

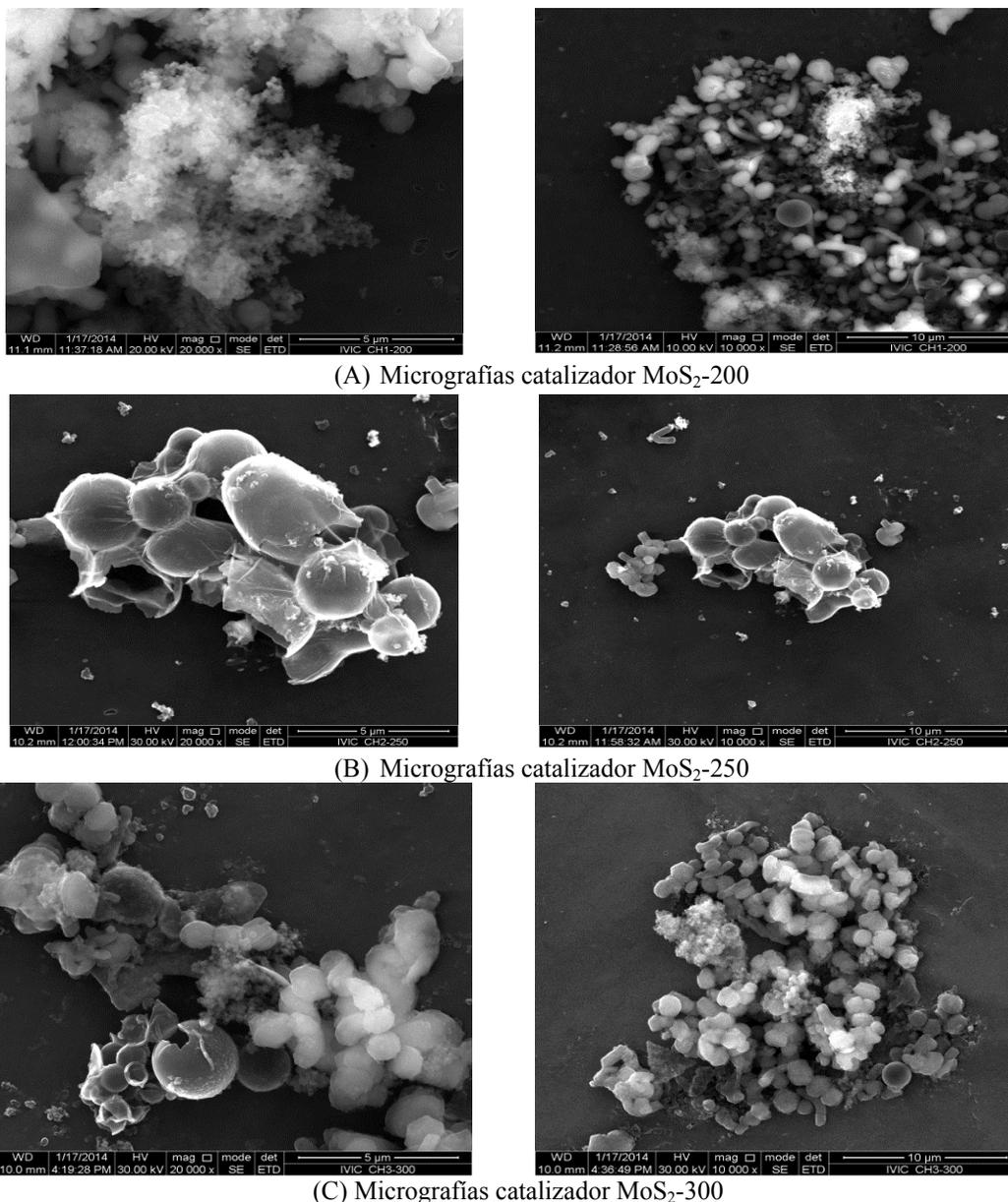


Figura 2. Micrografía de los catalizadores (a) MoS₂-200 (b) MoS₂-250 (c) MoS₂-300

Actividad catalítica:

- *Efecto de la temperatura de sulfuración.* La actividad catalítica de estos catalizadores (MoS₂-200; MoS₂-250 y MoS₂-300). Se mantiene estable durante los 100 minutos de reacción independientemente de la temperatura de sulfuración (figura 3). El catalizador preparado a 250 °C presentó una mayor actividad en comparación con los catalizadores a 200 y 300 °C, mostrando un porcentaje de conversión de 56; 21 y 17 %, respectivamente. La tendencia de la conversión de un máximo con respecto a la temperatura de síntesis, está asociado al grado de sulfuración del catalizador, dicho análisis esta soportado por los resultados de EDX.

Según los resultados de EDX los catalizadores sulfurados a 200 y 300 °C en las áreas de análisis no

muestra presencia de azufre, lo que indica muy baja sulfuración, y por tanto, poca formación y presencia de sitios activos que permitan la eliminación de azufre en la molécula de DBT. Dado los resultados se puede observar que existe inhomogeneidad en la distribución del S y del Mo, en estos catalizadores, asociado probablemente a la preparación y las condiciones de elaboración⁷.

Resultados distintos de EDX muestran los datos para el catalizador MoS₂-250, donde se observó la presencia de Mo y S los cuales juntos forman los sitios activos en el MoS₂. La formación de estos sitios permite que la molécula de DBT interactúe y pueda eliminarse la mayor cantidad de azufre en la molécula de DBT.

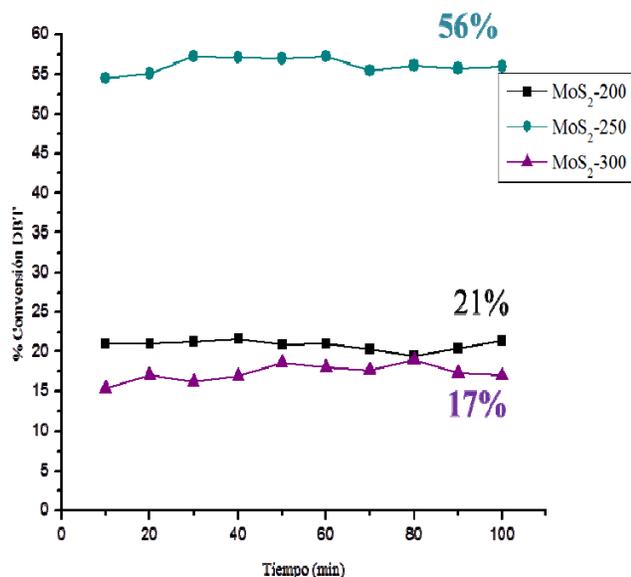


Fig. 3: Comparación de conversión para los catalizadores MoS₂-200; MoS₂-250 y MoS₂-300

Catalizadores sulfurados bimetálicos MoNiS

Difracción de Rayos X (DRX):

- *Efecto de la cantidad de níquel.* Estos resultados se muestran en la figura 4, observándose en cada catalizador la banda ancha que indica la presencia de una fase amorfa. En los patrones de los catalizadores MoNiS-15:10 y MoNiS-15:15 se observa la presencia de algunos picos correspondientes a fases con níquel, mientras que en el catalizador MoNiS-15:5 estas señales están ausentes, por lo tanto, a medida que se introduce mayor cantidad de níquel se observan las reflexiones de las fases cristalinas del níquel.

Las fases que predominan en estos catalizadores son las fases correspondientes a Ni₃S₂ (patrón rojo) y NiSO₄(H₂O)₆ (patrón azul) mostradas en la figura 5, las

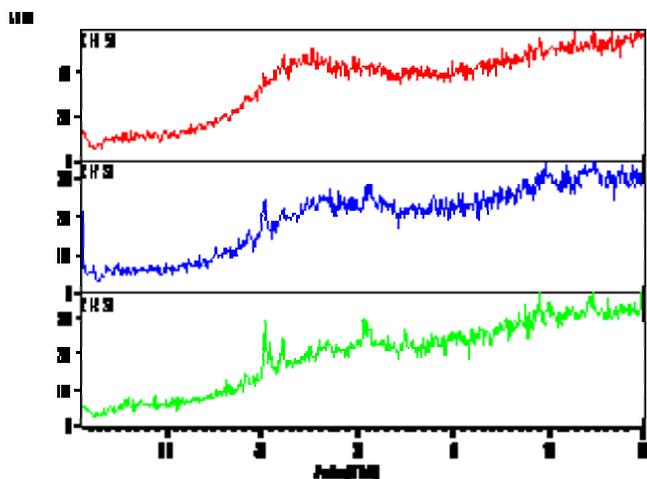


Fig. 4: Difractogramas de los catalizadores MoNiS-15:5 (rojo); MoNiS-15:10 (azul) y MoNiS-15:15 (verde)

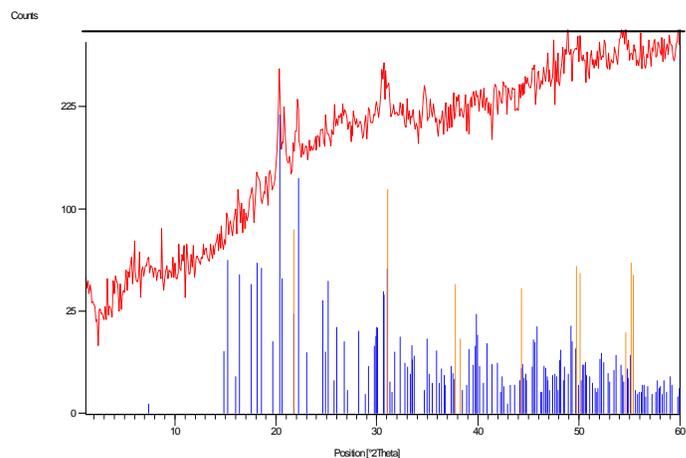


Fig. 5: Identificación de las fases para el catalizador MoNiS-15:15-250. Ni₃S₂ (patrón naranja) y NiSO₄(H₂O)₆ (patrón azul).

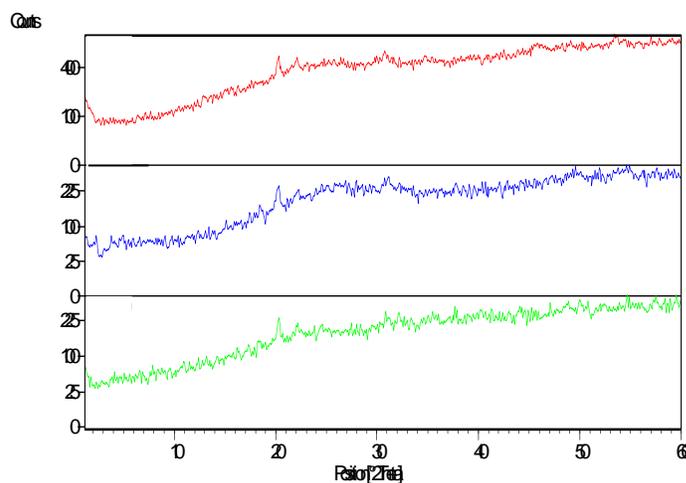


Fig. 6: Difractogramas de los catalizadores MoNiS (15:10)-200 (rojo); MoNiS (15:10)-250 (azul) y MoNiS (15:10)-300 (verde).

cuales fueron identificadas mediante la comparación con la base de datos PDF2-2004 de la ICDD correspondientes a las fichas 00-044-1418 y 01-079-0105, respectivamente.

La ausencia de señales de MoS₂ y MoNiS₂ independientemente de la cantidad agregada de níquel en el rango de 5-15 % en masa, indica que sus dominios cristalinos siguen por debajo del nivel de detección de la técnica. Estos resultados concuerdan con los resultados reportados por Pedraza y colaboradores⁸, quienes concluyen que la presencia de promotores específicamente Níquel inhibe el crecimiento de los cristales de MoS₂.

- *Efecto de la temperatura de sulfuración.* En la figura 6, se presentan los patrones de difracción para los catalizadores MoNiS (15:10)-200; MoNiS (15:10)-250 y MoNiS (15:10)-300. Las fases presentes en estos catalizadores, como ya se mencionó, corresponden a las mismas fases para todos los catalizadores y son asignados a las fases Ni₃S₂ y NiSO₄(H₂O)₆ según se muestra en la figura 7, las cuales fueron identificadas mediante la comparación

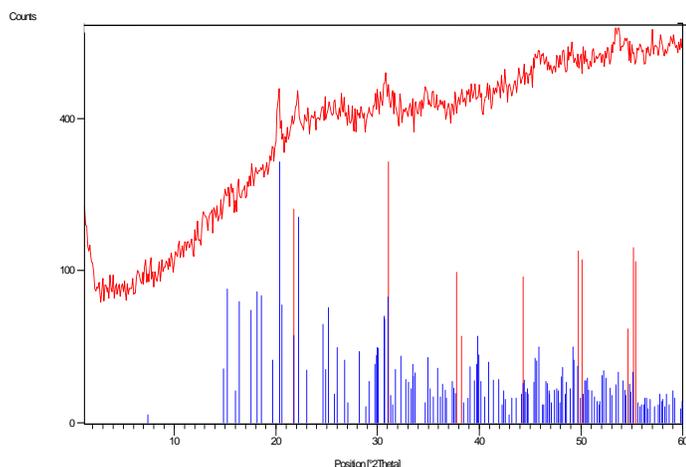


Fig. 7: Identificación de las fases para el catalizador MoNiS(15:10)-200 Ni₃S₂(Patrón rojo) y NiSO₄(H₂O)₆ (patrón azul).

con la base de datos PDF2-2004 de la ICDD correspondientes a las fichas identificadas por comparación con las fichas 00-044-1418 y 01-079-0105 respectivamente.

Área superficial:

- *Efecto de la cantidad de níquel.* Los valores de área superficial de los catalizadores sulfurados a 250 °C, en función de la cantidad de níquel incorporada, se muestran en la tabla 6. El catalizador con menor cantidad de Níquel al 5 %, presentó el mayor valor de área superficial (482 m²/g), seguido por el catalizador al 10 % de Níquel (478 m²/g) y finalmente el catalizador al 15 % de Níquel (449 m²/g).

El porcentaje de pérdida de área superficial con respecto al soporte de partida, presenta valores elevados entre 48 y 52 %. Dichos valores son similares a los porcentajes de pérdida para los catalizadores con solo la fase activa Mo. El porcentaje de disminución del área en relación al catalizador sin promover es baja (ver tabla 6), se puede decir que la presencia del promotor (Ni) produce pequeños cambios en la superficie del mesoporoso que afectan levemente el área superficial final.

Por otra parte, es importante mencionar que el porcentaje de pérdida de área superficial con respecto al soporte de partida, presenta valores elevados entre 48 y 52 %. Dichos valores son similares a los porcentajes de pérdida para los catalizadores con solo la fase activa Mo (tabla 1); por lo

que se puede decir que si ocurre un bloqueo parcial o completo de los poros del mesoporoso que permita la caída considerable del área superficial, se debe a la presencia de la fase activa ubicada sobre el poro del material mesoporoso⁹.

- *Efecto de la temperatura de sulfuración.* En la tabla 7, se presentan las áreas superficiales de los catalizadores MoNiS(15:10)-200; MoNiS(15:10)-250 y MoNiS(15:10)-300, y se observa que se alcanza un máximo del valor del área superficial a una temperatura de sulfuración de 250 °C.

Al comparar y analizar este comportamiento con el estudio del efecto de la temperatura de sulfuración de los catalizadores monometálicos Mo, se puede decir que a diferencia de este donde el valor del área aumento a mayor temperatura de sulfuración, en los catalizadores bimetálicos MoNi se obtuvo un máximo a temperatura de 250 °C y luego su valor decayó. Este comportamiento podría estar atribuido a la presencia del níquel^{6,9}.

Tabla 7: Área superficial específica de los catalizadores bimetálicos a diferentes temperaturas de sulfuración

Catalizadores	Área específica (m ² /g)	Δ(%)/soporte
MoNiS(15:10)-200	405	-57
MoNiS(15:10)-250	478	-49
MoNiS(15:10)-300	146	-84

El decaimiento del área superficial en relación al soporte de partida nuevamente muestra una pérdida de área de 49, 57 y 84%, presentando el catalizador sulfurado a 300 °C la mayor pérdida, lo cual pareciera que bajo esas condiciones podría verse comprometida la estructura del mesoporoso.

Microscopia electrónica de barrido (MEB) y energía de dispersión de rayos x (EDX):

- *Efecto de la cantidad de níquel.* La figura 8, muestra las micrografías de los catalizadores promovidos con diferentes cantidades de níquel, presentando conglomerados de pequeñas partículas, atribuidos a las fases formadas de Ni, Mo y S, dispersas sobre el soporte, su morfología no difiere en relación a la cantidad de níquel agregado.

Tabla 6. Área superficial específica, de los catalizadores bimetálicos MoNiNíquel 5,10, 15%

Catalizadores	%Ni	Área específica (m ² /g)	Δ(%)/ soporte	Δ(%)/MoS ₂ soporte
MoNiS(15:5)	5	482	-48	-1,8
MoNiS(15:10)	10	478	-49	-2,5
MoNiS(15:15)	15	449	-52	-8,6

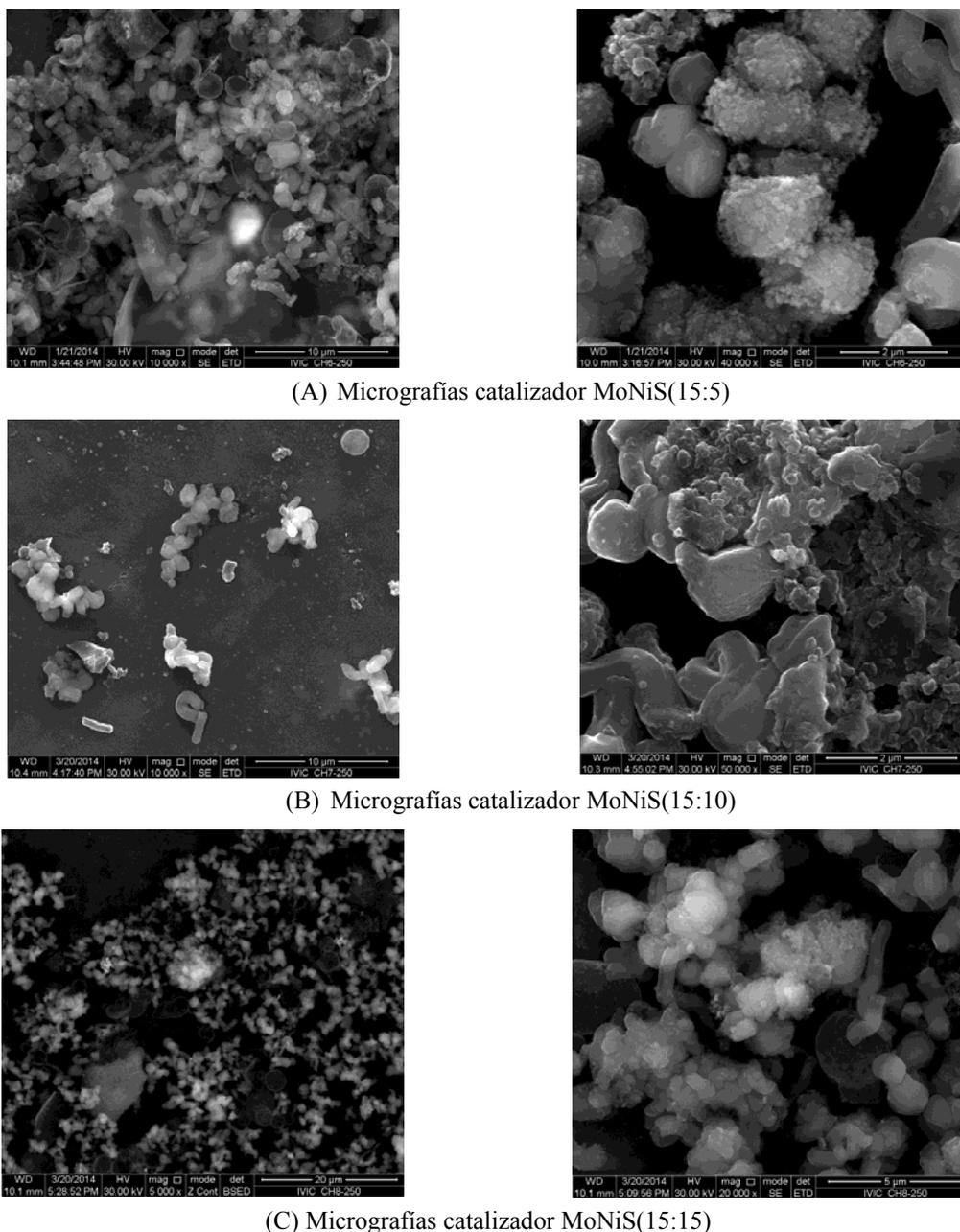


Fig. 8: Micrografía de los catalizadores (a) MoNiS(15:10) (b) MoNiS(15:10) (c) MoNiS(15:15)

La tabla 8 presenta los resultados de EDX, para el catalizador MoNiS (15:5)-250. Estos resultados demuestran la presencia de Mo, Ni y S. La relación S/Mo obtenida es igual o cercana a dos, lo que indica que en estas áreas pudiera estar presente la fase de MoS₂. En referencia a la relación atómica S/Ni estos no coinciden para la relación de la fase NiS₂, y para demostrar la formación estequiométrica de la fase MoNiS₂. El níquel se encuentra formando otras fases distintas a las esperadas, por lo menos en la región estudiada.

Los resultados de la tabla 9, muestran los porcentaje atómicos para el catalizador MoNiS(15:10)-250, no hay presencia de Mo en el área de estudio, mientras que Ni y S

si se observan, la relación S/Ni está cerca del valor teórico S/Ni = 2 correspondiente la fase estequiométrica NiS₂.

Tabla 8: Porcentaje atómico catalizador MoNiS (15:5)-250

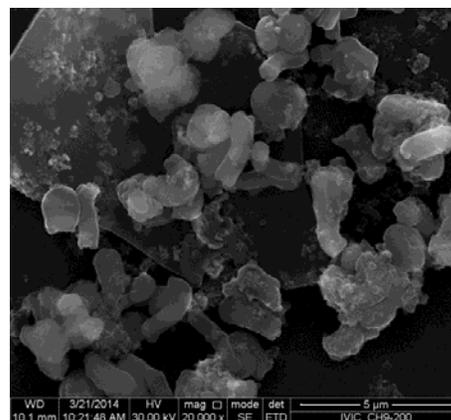
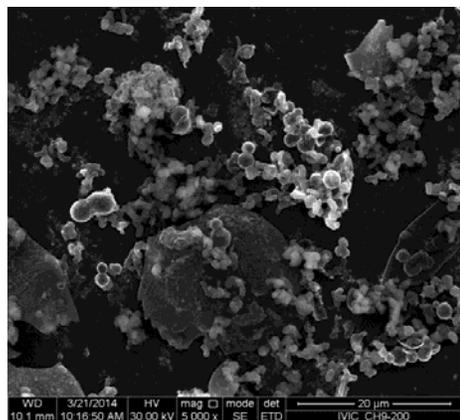
Elemento	% atómico
O	66,99
Si	23,83
Mo	2,98
Ni	0,13
S	5,22
S/Mo	1,75
S/Ni	401

Tabla 9: Porcentaje atómico catalizador MoNiS (15:10)-250

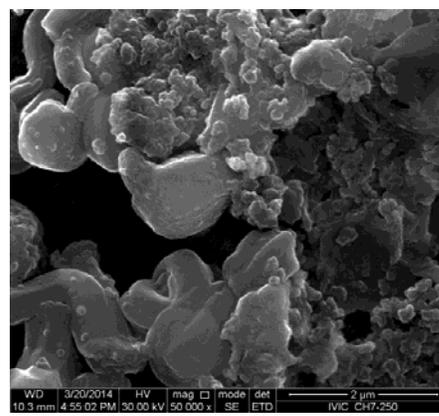
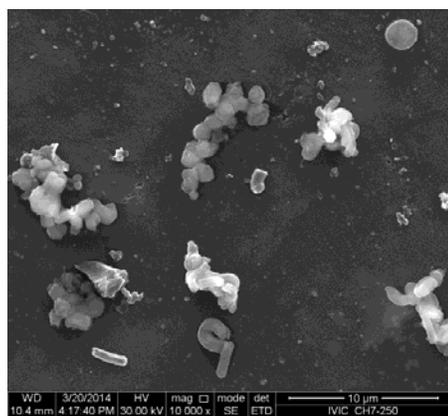
Elemento	Área 2
O	69,25
Si	20,59
Mo	-
Ni	1,87
S	3,73
S/Mo	-
S/Ni	2

Tabla 10: Porcentaje atómico por área del catalizador MoNiS(15:15)-250

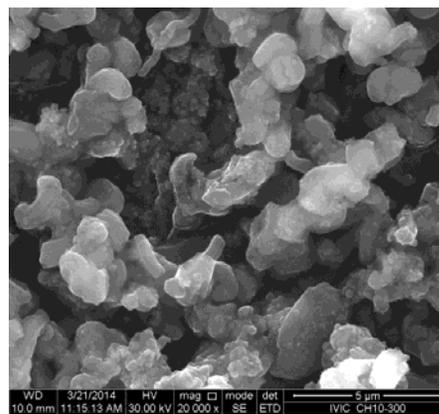
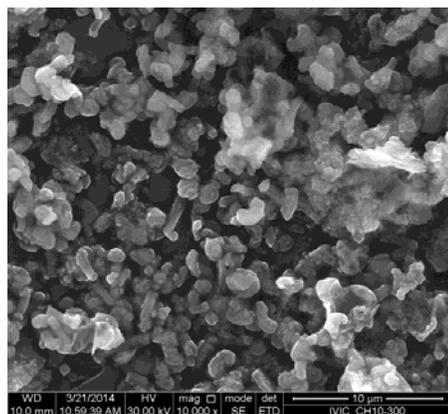
Elementos	% atómico
O	75,19
Si	19,96
Mo	1,91
Ni	1,75
S	1,19
S/Mo	0,62
S/Ni	0,68



(A) Micrografías catalizador MoNiS(15:10)-200



(B) Micrografías catalizador MoNiS(15:10)-250



(C) Micrografías catalizador MoNiS(15:10)-300

Fig. 9: Micrografía de los catalizadores (a) MoNiS (15:10)-200 (b) MoNiS (15:10)-250 (c) MoNiS (15:10)-300.

Para el catalizador MoNiS(15:15)-250 (tabla 10), los resultados de porcentaje atómico demuestran que la composición química no corresponde a MoS₂, debido a lo alejado que se encuentran las relaciones S/Mo. En relación a la formación de la fase NiS₂, esta fase estequiométrica no se forma debido a relación S/Ni obtenida igual a 0,68, el cual está relacionado con la formación de la fase Ni₃S₂, dicha fase se encuentra reconocida en los resultados de DRX.

- *Efecto de la temperatura de sulfuración.* Las micrografías de los catalizadores MoNiS (5:10) a distintas temperaturas de sulfuración se muestran en la figura 9, en ellas se observan que a medida que se aumenta la temperatura de sulfuración hay mayor cantidad de conglomerados y se forman agregados más grandes.

Según los resultados de la tabla 11 se observa que el catalizador MoNiS (15:10)-200, presenta muy poca presencia de azufre. La relación S/Ni está alejado de los valores teóricos para una de las posibles fases activas MoNiS₂. Resultados similares se obtuvieron para el catalizador MoNiS (15:10)-300 (tabla 12), en correspondencia al valor obtenido para S/Ni. Los resultados obtenidos para el catalizador MoNiS (15:10)-250, se muestran en la tabla 8, estos son discutidos en el apartado anterior, sin embargo para efecto del estudio de la temperatura de sulfuración, se puede decir que se logra una sulfuración mayor bajo esta temperatura de síntesis además de la posible presencia de la fase NiS₂.

Observando estos resultados se puede decir que a la temperatura de 200 y 300 °C, no se logra una sulfuración.

Tabla 11. Porcentaje atómico catalizador MoNiS (15:10)-200

Elemento	%atómico
O	73,94
Si	14,92
Mo	1,48
Ni	1,63
S	0,46
S/Mo	0,31
S/Ni	0,28

Tabla 12. Porcentaje atómico catalizador MoNiS (15:10)-300

Elemento	%atómico
O	75,88
Si	9,75
Mo	9,14
Ni	0,78
S	2,48
S/Mo	0,27
S/Ni	3,17

Actividad catalítica

Catalizadores de MoNi:

- *Estudio del efecto de la incorporación del promotor metálico (Ni) sobre la conversión catalítica.* Para la realización de este estudio, se fijó la temperatura de sulfuración a 250 °C, basándose en los resultados de actividad anteriormente discutidos. La cantidad de Molibdeno se mantuvo en un 15 % en peso sobre el soporte, mientras que la cantidad del promotor (Níquel) se varió entre, 5, 10 y 15 % en peso.

En la figura 10 se muestran las conversiones de DBT para los catalizadores con diferentes cantidades de níquel MoNiS (15:5), MoNiS (15:10), y MoNiS (15:15), se observa un comportamiento, en donde se alcanza un máximo de conversión del 62% con una cantidad del 10 % Ni, mientras la conversión es de un 21 y 18 % para los catalizadores con 5 y 15% de Ni, respectivamente. Este comportamiento podría ser el resultado de diferentes factores tales como, el bloqueo de los sitios activos por el tamaño de los cristales formados de las fases con níquel, lo que puede ocasionar menos sitios activos disponibles para que se llevara a cabo la HDS. Otras de las causas que pudieron haber desfavorecido la actividad catalítica en los catalizadores con 5 y 15 % de níquel, es la poca interacción que pudo existir entre el soporte y las fases metálicas con determinadas cantidades y por ende una pérdida de la fase activa. Este efecto fue reportado anteriormente¹⁰.

La fase MoNiS₂, considerada como la estructura activa¹¹, no se encuentra en los patrones de DRX, posiblemente por dos factores: (1) presenta dominios cristalinos nanométricos, difíciles de detectar por el método de DRX y (2) dicha estructura no se formó¹²⁻¹⁴. Aunque no se esté seguro que esta fase se haya formado, los patrones de DRX si muestran la presencia de otras fases tales como Ni₃S₂ y NiSO₄(H₂O)₆, según la literatura¹⁰⁻¹³, es muy probable que fases distintas a la esperada se formen tales como partículas de níquel sulfuradas con sus distintas estequiometrias que son de hecho activas y pueden ser que ayuden a fijar y a disociar la molécula de hidrógeno por adsorción¹³.

Considerando lo anteriormente expuesto, el comportamiento de la actividad en base a la cantidad de níquel introducida, puede ser explicada observando los resultados de EDX, el catalizador MoNiS(15:10) muestra mayor presencia de S, lo que pudiera estar señalando que en gran parte de este catalizador hay fases de metal sulfurado, a diferencia que el catalizador con un 5 y 15 % Ni, que presenta menor cantidad de azufre.

En cuanto al catalizador con un 10 % de Níquel, se observó que se alcanzó una conversión de 62 %, al

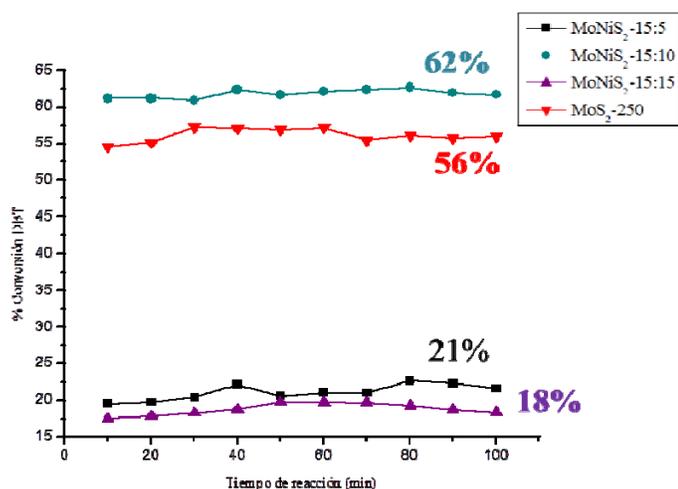


Fig. 10: Comparación de conversión para los catalizadores MoNiS-15:5, MoNiS-15:10, MoNiS-15:15 y MoS₂-250

comparar este resultado con el catalizador mono metálico Mo, se puede decir que un 10 % en peso de níquel sobre la fase activa favorece los sitios activos del catalizador y por lo tanto mejora la actividad catalítica.

Recordando que el papel principal de la utilización de un promotor, es generar una interacción con la fase activa con el fin de promover sitios mucho más activos y por tanto mejorar la actividad del catalizador¹²⁻¹³, se puede decir en base a estos resultados, que la introducción de un 10 % de Ni, permite la mayor eficiencia con respecto al papel del promotor.

- *Estudio del efecto de la temperatura de sulfuración para el catalizador promovido sobre la conversión catalítica.* El presente estudio se realizó preparando dicho catalizadores a 200 y 300 °C [MoNiS(15:10)-200; MoNiS(15:10)-300], con el fin de ser comparado con el catalizador que presentó mayor conversión en el apartado anterior. La figura 11 muestra que el catalizador sulfurado a 200 °C, presenta una conversión mayor que la obtenida a 300 °C, este comportamiento es muy similar al obtenido en el apartado referente al efecto de la temperatura de sulfuración para los catalizadores monometalicos, donde se obtuvo un máximo en la conversión a 250 °C.

De igual forma, al comparar estos resultados con el catalizador sulfurado bimetalico a 250 °C, se pudo evidenciar que la temperatura óptima para la preparación e incorporación del promotor es de 250 °C. Este comportamiento evidentemente está asociado a la temperatura de sulfuración, los resultados de EDX muestran que el catalizador MoNiS(15:10)-250 el cual presenta mayor conversión, muestra una mayor sulfuración en comparación con los catalizadores sulfurados a 200 y 300 °C.

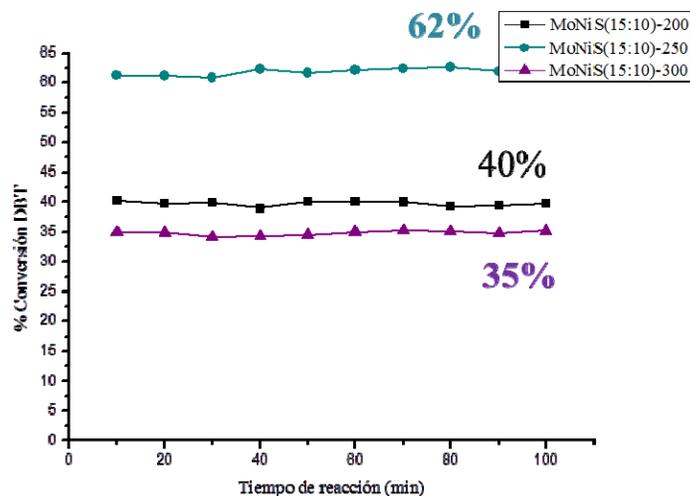


Fig. 11: Conversión de DBT. Temperatura de impregnación para los catalizadores (a) MoNiS (15:10)-200 (b) MoNiS (15:10)-200 (c) MoNiS (15:10)-300

Por consiguiente la figura 12, pone en evidencia que existe un óptimo de temperatura para la preparación de estos catalizadores, tanto promovidos como sin promover, que favorece la actividad catalítica en la reacción de hidrodesulfuración de DBT.

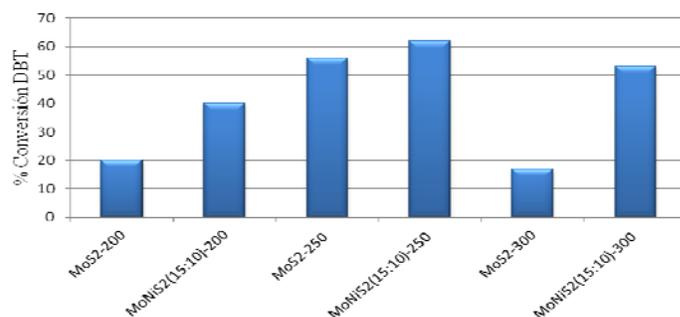


Fig. 12: Comparación de conversión para los catalizadores mono y bimetalicos a diferentes temperaturas de sulfuración

En la figura 12, se puede observar que el efecto del promotor es mayor para los catalizadores preparados a 200 y 300 °C, debido a que la diferencia de actividad, entre el catalizador sin promover y promovido es mayor, que la diferencia para el catalizador sulfurado a 250 °C, por lo tanto a temperaturas de 200 y 300 °C el níquel se comporta con un mayor grado de promotor.

Selectividad: según los datos obtenidos mediante cromatografía de gases, el único producto conseguido después de la reacción de hidrodesulfuración para DBT fue el bifenilo (BF), la hidrodesulfuración del DBT se realiza mediante dos vías paralelas, una que involucra la ruptura de los enlaces C-S conservando la aromaticidad de los anillos y produciendo bifenilo (BF) denominada vía de sulfuración directa (DDS) o hidrogenólisis y la otra vía es la de hidrogenación (HID), donde el heteroátomo se conserva, pero uno de los anillos

aromáticos se hidrogena para producir tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT) que luego serán hidrogenados nuevamente para dar como producto final ciclohexilbenceno¹⁵⁻¹⁶.

Evidentemente la vía que predominó es esta reacción con los catalizadores preparados fue la vía de desulfuración directa (DDS), ya que se obtuvo como único producto el bifenilo (BF), el cual es el producto principal de la vía DDS. Una de las razones por la cual esta vía se ve beneficiada es debido a los sitios activos formados en la superficie del catalizador, existen sitios denominados Lewis y sitios de Bronsted que los autores¹⁷⁻¹⁹ han demostrado se forman, unos, en la parte más externa de la superficie del catalizador y otros más internos. Es probable que la mayoría de los sitios activos sean del tipo Bronsted y se encuentren más externamente en la superficie del catalizador los cuales son sitios mucho más fáciles de acceder para el reactivo, según la bibliografía estos sitios son los responsables de la hidrogenólisis y por esta razón que se propone que estos son los formados en los catalizadores estudiados.

Conclusiones

Las fases más activas son obtenidas durante una sulfuración a 250 °C, por lo tanto, la formación de estas fases dependen de la temperatura y del grado de sulfuración. La formación de sitios activos que generen eficiencia en los catalizadores bimetalicos MoNi también depende de la cantidad de Ni incorporado, el cual corresponde a un 10 % en masa de Ni.

La introducción de níquel a la fase activa juega un papel importante como promotor ya que mejora la actividad catalítica de los catalizadores.

La estabilidad de todos los catalizadores no varía en función de la temperatura de sulfuración ni del promotor añadido, por lo que son catalizadores estables durante los primeros 100 min de reacción.

El grado de sulfuración y la presencia del Ni no afecta la selectividad ya que el único producto obtenido para todos los catalizadores fue el bifenilo.

Referencias

1. A Startsev. The Mechanism of HDS Catalysis. *Catal. Rev-Sci. Eng.*, **37(3)**, 353-423 (1995).
2. B Yoosuk, J Hyung, C Song. Highly active MoS₂, CoMoS₂ and NiMoS₂ unsupported catalysts prepared by hydrothermal. *Catalysis Today*, **130**, 14–23 (2008).
3. T Córdova. Estudio de catalizadores bimetalicos de como modificados con fósforo soportados en tamices moleculares mesoporosos MCM-41 puro de óxido de silicio y su aplicación en reacciones de hidrodessulfuración. Universidad de Oriente. Núcleo de Sucre. Escuela de Ciencias. Departamento de Química. Cumaná (2009).

4. J Rondón. Hidrodessulfuración de dibenzotiofeno en catalizadores de Mo soportados sobre el material nanoporoso MCM-48. Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Química. Mérida -Venezuela (2009).
5. M Grün, I Lauer, K Unger. The synthesis of micrometer- and submicrometer-size spheres of ordered mesoporous oxide MCM-41. *Adv. Mat.*, **9(3)**, 254–257 (1997).
6. Y Natera. Estudio de catalizadores PtMo soportados en tamices moleculares titaniosilicato del tipo MCM-41. Tesis de grado. Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre Escuela de Ciencias, Departamento de Química (2013).
7. G Qiang, N Ofosu, M Shu, G Vasileios, Komvokis. Catalyst development for ultra-deep hydrodesulfurization (HDS) of C dibenzothiophenes. *Catalysis Today*, **164(1)**, 538-543 (2011).
8. F Pedraza, H Nava. Nickel-Molybdenum-Tungsten Sulphide catalysts prepared by in situ activation of tri-metallic (Ni-Mo-W) alkylthiomolybdo tungstates. *Cat. Letters*, **99**, 65-71 (2005).
9. C Guthrie. Behaviour of Mesoporous Silica (MCM-41) Supported Catalysts in Degradation Reactions. Doctor thesis. University of Waterloo, Canada (2012).
10. L Chao, Z Zhiming, H Yongli, C Zhenmin, Y Weikang. Support Effects on ThiopheneHydrodesulfurization over Co-Mo-Ni/Al₂O₃ and Co-Mo-Ni/TiO₂-Al₂O₃ Catalysts. *Chinese J. Chem. Eng.*, **22(4)**, 383-391 (2014).
11. S Hua, J Wang, Z Wang, H Song, L Feng, J Zaishun. Effect of titanium content on dibenzothiophene HDS performance over Ni₂P/Ti-MCM-41 catalyst. *J. Catalysis*, **311**, 257-265 (2014).
12. S González. Comparing the hydrodesulfurization reaction of thiophene on Al₂O₃ supported CoMo, MoNi and NiW sulfide catalysts. *Catal. Lett.*, **97**, 131–139 (2009).
13. J Beck, J Vartuli, W Roth, Leonowicz, E Kresge, K Schmitt. A new family of mesoporous molecular sieves M prepared with liquid crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.*, **114(27)**, 10834-10843 (1992).
14. J Ramirez, F Sanchez. Support effects in the hydrotreatment of model molecules. *Catalysis Today*, **130**, 267–271 (2008).
15. M Hussain, S Song, S Ihm. Characteristics of CoMo Catalysts Supported on Modified MCM-41 and MCM-48 Materials for Thiophene Hydrodesulfurization. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45 (2)**, 536–543 (2006).
16. J Van Veen, E Gerkema, A Van der Kraan, A Knoester. Support effect on the activity of fully sulphidedCoMoS for the hydrodesulphurization of thiophene. *J. Chem.* **55**, 1684 (1987).
17. M Houalla, D Broderick, V Sapre, K Nag, VBeer, C Gates, H Kwart. Hidrodessulfurization. *J. Catalysis*, **61**, 523-527 (1980).
18. J Mijoin, G Pérot, F Bataille, J Lemberon. Mechanistic considerations on the involvement of dihydrointermediates in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene-type compounds over molybdenum sulfide catalysts. *Cat. Letters*, **71**, 3-4 (2001).
19. J Lipsch, G Schuit. The CoO-MoOS-Al₂O₃ Catalyst. II. The Structure of the Catalyst. *J. Catalysis*, **15**, 174 (1969).