

Artículo científico

^{Gwances en 55} Química

Catalizadores M-Mo/HMS (M = Fe, Co o Ni) en sus formas sulfuradas y nitruradas como potenciales sistemas catalíticos de hidrodesulfuración

Alexis Vivenes¹, Franklin J. Méndez^{1*}, Ernesto Bastardo-González², Joaquín L. Brito¹

¹Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Centro de Ouímica, Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies, Carretera Panamericana KM 11 - Altos de Pipe, Caracas-Venezuela

²Universidad de Oriente: Núcleo de Sucre, Departamento de Química, Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies, Avenida Universidad - Cerro Colorado, Cumaná-Venezuela

(*) fmendez@ivic.gob.ve

Recibido: 25/02/2014

Aceptado: 23/04/2015

Resumen

Este trabajo se enfocó en el estudio de las fases oxídicas Fe(Co o Ni)-Mo como precursores de fases sulfuradas y nitruradas soportadas en HMS. El método sintético permitió obtener fases bimetálicas con altas áreas específicas y morfologías esféricas: Fe₂(MoO₄)₃, CoMoO₄ y Ni₂MoO_x que fueron transformadas a Co₃Mo₃N, Ni₃Mo₃N y Fe₃Mo₃N. Las actividades mostradas, independientemente del tipo de pre-tratamiento, fueron superiores a las de dos catalizadores comerciales; lo que indica que podrían ser una buena alternativa para este tipo de reacción. Igualmente, un tratamiento de activación in situ de los nitruros permitió obtener un incremento significativo de la conversión de tiofeno.

Palabras clave: Hidrodesulfuración; HMS; Nitruros; Óxidos; Sulfuros

Abstract

M-Mo/HMS (M = Fe, Co or Ni) catalysts in its sulfides and nitrides forms as potentials catalytic system of hydrodesulfurization. This work was focused in the study of the oxide phases Fe(Co or Ni)-Mo as precursors of sulfides and nitrides phases supported on HMS. The synthetic method allowed to obtain the bimetallic phases with high specific areas and spherical morphologies: Fe₂(MoO₄)₃, CoMoO₄ and Ni₂MoO_x, that were transformed at Co₃Mo₃N, Ni₃Mo₃N and Fe₃Mo₃N. The catalytic activities shown, independently of type of pre-treatment, were superior to those of two commercial catalysts, which suggest that these materials could be a good alternative for this type of reaction. Likewise, an *in situ* activation treatment of the nitrides allowed obtaining a significant increase of the catalytic activity.

Keywords: Hydrodesulfurization; HMS; Nitrides; Oxides; Sulfides

Introducción

Las reacciones de hidrotratamiento (HDT), con especial énfasis en el proceso de hidrodesulfuración (HDS), llevadas a cabo en todas las refinerías alrededor del mundo, juegan un papel de suma importancia en la producción de combustibles amigables con el medio ambiente; debido a que por medio de este proceso se elimina parcial o totalmente el contenido de azufre en los derivados del petróleo^{1,2}. Tradicionalmente, los catalizadores utilizados con este fin son fases sulfuradas. soportadas en γ -Al₂O₃, basadas en Mo o W y promovidas con Ni o Co, en el que los nanocristales altamente dispersos de Mo(W)S₂ están decorados en los bordes con los átomos de Co(Ni), constituyendo especies tipo CoMoS o NiMoS, que son consideradas como la fase activa en esta reacción³.

Las estrategias utilizadas para el diseño de nuevos sólidos catalíticos para HDT, incluyen: (i) variación del método de preparación establecido para los catalizadores convenció-

nales; (ii) usos de aditivos como boro, flúor o fósforo, que afectan favorablemente las propiedades catalíticas; (iii) cambio en la naturaleza de la fase activa y, (vi) cambio o modificación del soporte³. En relación al uso de nuevas fases activas, en los últimos años se han incrementado los estudios sobre los nitruros de metales de transición tempranos⁴; lo que se debe a las interesantes propiedades fisicoquímicas que muestran estos materiales, destacando: la dureza, la conductividad térmica o eléctrica, la superconductividad, el magnetismo y la actividad catalítica⁵. En particular, los nitruros basados en molibdeno se han identificado como potenciales catalizadores con muchas aplicaciones, entre las que destacan: síntesis y descomposición de amoniaco⁵⁻¹⁰, hidrogenólisis⁵, isomerización⁵, metanación⁵, hidrogena-ción¹¹, hidrodesnitrogenación^{5,12-14}, hidrodesulfuración^{5,14-17}, entre otras. En todos estos estudios se puede observar el incremento de las investigaciones de nitruros bimetálicos de molibdeno con diferentes contraiones y estequiometrias, con

la siguiente formula molecular: M_XMo_3N , siendo M = Ni o Co y X = $2 \circ 3$. Por otro lado, en cuando a la utilización de nuevos soportes, los estudios se han dirigidos hacia la utilización de nuevos soportes mesoestructurados¹⁸. En años recientes, la síntesis de sílices mesoporosas hexagonales formadas por el auto-ensamblaje cooperativo de surfactante y la fuente de silicio, como el MCM-41, SBA-15 y HMS, han atraído la atención de muchos investigadores; debido a su alta áreas específicas, razonable estabilidad térmica en atmosferas libres de humedad y porosidad controlable¹⁸⁻²⁰. Así, el diámetro de poros de estas estructuras puede ser ajustado nanométricamente mediante la elección apropiada del surfactante, lo que hace que estos sistemas sean adecuados para para tratar moléculas voluminosas¹⁹. En este sentido, en la ruta utilizada para el diseño de estos materiales (Liquid Crystal Template) se produce un ensamblaje neutro de una amina primaria (S^0) y un precursor inorgánico neutro (I^0) con propiedades físicas sustancialmente diferentes a las mostradas por materiales de tipo MCM-41, que son formados por un ensamblaje electrostático, lo que proporciona un material denotado como HMS, acrónimo que indica la formación de un tamiz mesoporoso hexagonal (Hexagonal Mesoporous Sieve, por sus siglas en inglés) 21,22 .

En la literatura especializada, existen algunas investigaciones relacionadas a la utilización de catalizadores mono- y bimetálicos, basados en molibdeno o tungsteno en sus fases oxídicas y sulfuradas (Ni(Co)-Mo(W)), soportados en estructuras del tipo HMS y m-HMS (siendo m = Al ó Ti) para la reacción de HDS de tiofeno, dibenzotiofeno y sus derivados²³⁻³². Asimismo, se pueden encontrar investigaciones sobre nitruros bimetálicos basados en NiMo soportados en MCM-41 para la HDS de tiofeno³³ e hidrogenación de compuestos aromáticos¹¹. Sin embargo, a nuestro entender, no se han reportado trabajos de investigación en donde se relacione la formación de una fase mixta, activa para HDT, en estado nitrurados y soportada en HMS para la reacción de HDS o similares. En base a lo anterior, y teniendo conocimiento de la alta actividad, selectividad y estabilidad que han presentado este tipo de sistemas soportados en γ -Al₂O₃ en la reacción de HDS, en el presente trabajo se reporta la síntesis, caracterización y actividad en HDS de tiofeno a presión atmosférica, de sistemas bimetálicos en su estado sulfurados y nitrurados basados en FeMo, CoMo y NiMo soportados en el tamiz mesoporoso hexagonal, HMS. De igual manera, se ha estudiado la relación que existe entre la velocidad de calentamiento utilizada en la obtención de catalizadores bimetálicos con su cristalinidad, así como el efecto del tipo de tratamiento de activación en el comportamiento catalítico.

Parte experimental

Síntesis del soporte mesoporoso HMS

Para la síntesis del material mesoporoso HMS se utilizó un método desarrollado previamente 21,22 . En una preparación

típica, se disolvieron aproximadamente 12 g de hexadecilamina (MERCK) en 100 mL de una mezcla etanol absoluto (MERCK) - agua desionizada en una proporción en volumen de 3:1. Posteriormente, se añadió lentamente, y bajo agitación manual, 46 mL de tetraetilortosilicato (MERCK). El gel generado se dejó en añejamiento por 24 h y el precursor sólido formado se filtró y lavó con tres porciones de 80 mL del alcohol, se dejó secar a temperatura ambiente durante 12 h y, finalmente, se pulverizó y calcinó a 650 °C por 4 h.

Síntesis de los precursores oxídicos

Para la preparación de los catalizadores porosos 3-12 % (p/p) M-Mo/HMS (M = Fe, Co y Ni) se utilizó el método de impregnación con exceso de solución, para lo cual se disolvió la cantidad necesaria de heptamolibdato de amonio tetrahidratado (MERCK) y se añadió sobre el material mesoporoso, previamente sintetizado y calcinado. La suspensión fue calentada lentamente a 60 °C y, bajo agitación manual, se eliminó el agua por evaporación. El sólido obtenido se secó a 100 °C durante 6 h. Posteriormente, se preparó una solución alcohólica con la cantidad necesaria del nitrato hexahidratado del componente promotor (M) (RIEDEL-DE HAËN). Esta solución fue impregnada de igual manera que en el caso anterior. Posteriormente, se pulverizó el precipitado, se separaron en tres porciones y calcinó a 700 °C por 2 h utilizando diferentes velocidades de calentamiento (V_c): 5,0, 3,0 y 0,5 °C/min, en un horno tubular con controlador de temperatura (THERMOLYNE modelo 21100), resultando así tres muestras para cada combinación FeMo, CoMo y NiMo soportadas en HMS en su fase oxídica.

Síntesis de los catalizadores nitrurados

La reacción a temperatura programada es el método comúnmente utilizado en la síntesis de catalizadores nitrurados de alta área específica^{15,16,34-36}. Los nitruros formados durante este proceso producen sólidos con propiedades pirofóricas, por lo tanto, la superficie de los catalizadores recién preparados deben ser pasivadas antes de su exposición al ambiente¹³. Las combinaciones bimetálicas FeMo, CoMo y NiMo soportadas en HMS, en su fase oxídica, fueron colocadas en un reactor de cuarzo de lecho fijo y este, a su vez, en el interior de un horno con controlador/programador de temperatura (THERMOLYNE modelo 21100). El sistema catalizador oxídico-reactor fue calentado linealmente bajo un flujo 100 mL/min de NH₃ anhidro (AGA), utilizando diferentes V_c: 5,0, 3,0 y 0,5°C/min hasta alcanzar 700°C. Esta temperatura fue mantenida por un periodo de 4 h y, posteriormente, se enfrió a temperatura ambiente bajo el flujo de gas reactante. Al finalizar, las superficies de los sólidos fueron pasivadas bajo una atmosfera controlada de 1% de O₂ diluido en Ar (AGA) por 1 h.

Caracterización fisicoquímica

Las técnicas de caracterización utilizadas, permitieron explicar algunas de las propiedades y características fisicoquímicas de los sólidos en estudio (soporte, catalizadores oxídicos y nitrurados), tales como: estructura de los mesoporos y cristalina, propiedades texturales y morfología.

La difracción de rayos X (DRX) permitió determinar el arreglo mesoporoso y las fases cristalinas presentes en los sólidos obtenidos. Las medidas, en el caso del soporte mesoporoso, fueron realizadas utilizando un difractometro PHILIPS PW710 operando entre 1-10°/20; mientras que para los catalizadores oxídicos y nitrurados, fueron obtenidos con un difractómetro SIEMENS D5005 haciendo un barrido entre 20-60°/20. En ambos casos, con línea K α de Cu (1,54056 Å), filtro de Ni y velocidad de paso de 0,02°/s. La identificación de las diferentes fases fue realizada utilizando la librería JCPDS para polvos cristalinos.

Las isotermas de fisisorción de N₂, y a partir de ella las distribuciones de tamaños de poros y las propiedades texturales del soporte y los catalizadores oxídicos y nitrurados fueron determinadas con un analizador automático MICROMERITICS ASAP 2010 a la temperatura del N₂ líquido. Las áreas superficiales fueron calculadas por el método de Brunauer-Emmett-Teller (S_{BET}), el volumen de poro (V_p) se determinó a una presión relativa de 0,99 y el diámetro promedio de poros (D_{BJH}) fue estimado por medio de la aplicación del método de Barrett-Joyner-Halenda en la isoterma de desorción. Para este análisis, las muestras fueron previamente desgasificadas a 250 °C por 4 h y una presión de 10^{-2} Torr.

El espectro de resonancia magnética nuclear con rotación de ángulo mágico del ²⁹Si en el estado sólido (²⁹Si-RMN-RAM) del soporte mesoporoso de partida fue llevado a cabo a 25 °C y una frecuencia de 59,63 MHz, en un equipo BRUKER AVANCE 300.

La morfología, tamaño, homogeneidad y composición elemental de las partículas del soporte y los catalizadores fueron obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB) acoplada a un microanalizador elemental de espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS). Este análisis fue llevado a cabo con muestras recubiertas con carbono y observadas en un MEB marca HITACHI S-800FE acoplado con un sistema THERMO NORAN SYSTEM SEVEN con un detector THERMO-EDX de Si(Li).

Ensayos catalíticos en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno a presión atmosférica

Antes de realizar las pruebas de actividad, los sólidos nitrurados fueron sometidos a un tratamiento previo con la finalidad de eliminar óxidos superficiales producidos durante la pasivación. Este pretratamiento fue realizado de dos maneras diferentes: el pretratamiento 1 consistió en la reducción con un flujo de 100 mL/min de H₂ a una temperatura de 350 °C por 2 h, mientras que en el pretratamiento 2 los sólidos fueron sulfurados con una mezcla de CS₂/H₂ (1 vol%

 CS_2) utilizando un flujo de 100 mL/min a una temperatura de 300 °C por un periodo de 2 h.

Los precursores oxídicos fueron sulfurados empleando el pretratamiento 2. En el caso de pretratamiento *in situ*, se aplicó a muestras recién nitruradas uno de los dos tipos de pretratamiento, evitando el paso de pasivación y utilizando el mismo reactor de síntesis para el ensayo de HDS.

Las medidas de actividad se efectuaron en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica, temperatura de 400 °C, 250 mg de catalizador, un flujo de 100 mL/min de C_4H_4S/H_2 (2,27mol% C_4H_4S) por un tiempo de reacción aproximado de 2 h. Las muestras del efluente gaseoso se tomaron a la entrada (para medir la concentración inicial de tiofeno) y a la salida del reactor (para medir la cantidad convertida de tiofeno en función del tiempo de reacción) y fueron analizadas en un cromatógrafo de gases VARIAN modelo 3700 con una columna empacada PORAPAK-Q80/100 y detector de ionización a la llama.

Resultados y discusión

La estructura del soporte mesoporoso fue confirmada por DRX a bajo ángulo (figura 1A) y RMN-RAM en el estado sólido de ²⁹Si (figura 1B). En el primero de los casos (HMS sin calcinar, figura 1A), se muestra una señal ancha a $2,68^{\circ}/2\theta$ que corresponde al plano (100) de una estructura con bajo ordenamiento estructural a largo alcance y baja simetría^{21,22,37-40}; esta señal de difracción se mantiene después del proceso de calcinación (3,20°/20) indicando la retención de la simetría hexagonal. La formación de esta única reflexión es debida a la debilidad que existe entre las fuerzas de interacción del surfactante y la fuente de silicio, logrando por el auto-montaje neutro del tipo S^0I^0 , mientras que el desplazamiento de la reflexión basal es ocasionado por la condensación de los grupos silanoles y mayor compactación producida por el proceso térmico a que es sometido el material durante su síntesis^{21,22}. Los difractogramas a bajo ángulo de los catalizadores oxídicos y nitrurados (no mostrados en este artículo), revelaron que la incorporación de elementos metálicos y los continuos tratamientos térmicos producen la desaparición de esta señal, mostrando la pérdida parcial del orden mesoestructural³⁸⁻⁴⁰. Por otro lado, el espectro de RMN-RAM de ²⁹Si, al igual que la sílice amorfa⁴¹, muestra tres señales con desplazamientos químicos alrededor de -92, -102 y -112 ppm (figura 1B) asignadas a estructuras silíceas intrínsecas Q₂, Q₃ y Q₄, respectivamente, donde Q_n corresponde a la formación de especies $Si(OSi)_n(OH)_{4-n}$ siendo $n = 1, 2 \circ 3^{21,22,32,41,42}$. La formación de estas especies fue corroborada por las señales a 3440, 1232 y 1081 cm⁻¹ del espectro infrarrojo (no mostrado en este artículo). La presencia de los grupos -OH en estas mesoestructuras indica la factibilidad de soportar especies metálicas ancladas a estos sitios⁴³.



Fig. 1: Caracterización estructural del material mesoporoso HMS: (A) DRX a bajo ángulo (B) ²⁹Si-RMN-RAM



Fig. 2: Difractogramas de los catalizadores mesoporosos en su fases oxídicas. Sólidos basados en (A) FeMo, (B) CoMo y (C) NiMo soportados en HMS

La caracterización por DRX de todos los catalizadores preparados a diferentes V_c (0,5, 3,0 y 5,0°C/min), en aire estático (catalizadores oxídicos, figura 2) y bajo atmosfera de amoniaco (catalizadores nitrurados, figura 3), muestra en primer lugar, y en todos los casos, una señal ancha entre $20-30^{\circ}/2\theta$ que corresponde a la sílice amorfa migrada del soporte^{26,44}. Adicionalmente, se pueden observar, en el caso de los catalizadores oxídicos, máximos de difracción característicos de las fases $Fe_2(MoO_4)_3$ (\diamond), CoMoO₄ (\Box) y Ni₂Mo₃O_x (0) para los catalizadores FeMo/HMS (figura 2A), CoMo/HMS (figura 2B) y NiMo/HMS (figura 2C), respectivamente. La fase mixta basada en FeMo, ha sido reportada previamente en catalizadores de oxidación parcial. En el caso de la fase mixta CoMo, fue observada en diferentes ocasiones soportadas en estructuras mesoporosas^{26,30,31,39,45}, mientras que en la estructura basada en NiMo fue reportada previamente para un catalizador sin soportar y soportado en $Al_2O_3^{17}$, soportado en MCM-41¹¹ y, más recientemente, obtenida por impregnación en condiciones supercríticas soportada en Al-HMS²⁹.

En la figura 3 se muestran los resultados de DRX de los catalizadores obtenidos luego de un tratamiento térmico bajo un flujo de amoniaco. Los difractogramas mostrados para los catalizadores NFeMo/HMS, NCoMo/HMS y NNiMo/HMS muestras señales características de nitruros bimetálicos con fórmulas Fe₃Mo₃N (◆), Co₃Mo₃N (■) y Ni₃Mo₃N (●), expuestos en las figuras 3A, 3B y 3C, respectivamente. La identificación de estas fases fue realizada por comparación de los difractogramas obtenidos por medio de estudios previos sobre nitruros bimetálicos no soportados⁴⁶. Es importante resaltar, que estos nitruros bimetálicos no han sido identificados, en composiciones

similares, cuando el soporte es Al_2O_3 (Lu *et al.*, 2004), un material comúnmente usado para este tipo de catalizadores. Por otro lado, a nuestro entender, el efecto de la V_c en la cristalinidad de este tipo de óxidos y nitruros bimetálicos basados en FeMo, CoMo y NiMo soportados en el HMS no ha sido reportado previamente. En este sentido, a menor V_c las señales de difracción presentan una mayor definición y agudeza (figuras 2 y 3) lo que indica un mejor ordenamiento de la estructura cristalina en la matriz del soporte mesoporoso. Basado en esta aseveración se escogieron los catalizadores preparados a una V_c de 0,5 °C/min como prometedores para la caracterización posterior y, de igual manera, para estudiar el efecto del pretratamiento de los catalizadores.

La composición química elemental, expresada como porcentaje atómico, obtenida por un análisis por EDX de las muestras preparadas a una V_c de 0,5 °C/min es mostrada en la tabla 1. En la misma se corroboran las relaciones atómicas Fe/Mo, Co/Mo y Ni/Mo de las fases oxídicas (Fe₂(MoO₄)₃, CoMoO₄, Ni₂Mo₃O_x) y nitruradas (Fe₃Mo₃N, Co₃Mo₃N y Ni₃Mo₃N) identificadas por DRX. La pequeña desviación observada puede ser ocasionada por la formación de especies monometálicas no observadas por DRX o por imprecisiones intrínsecas de la técnica, como, análisis de pocos puntos en el granulo del sólido en estudio. En contraste, la gran desviación en el contenido de nitrógeno puede ser debida a especies fuertemente adsorbidas en la superficie del soporte producto de la descomposición de amoniaco o de las sales precursoras.



Fig. 3: Difractogramas de los catalizadores mesoporosos en su fases nitruradas. Sólidos basados en (A) NFeMo, (B) NCoMo y (C) NNiMo soportados en HMS.

Tabla 1: Análisis elemental, obtenido por EDX-SEM, de los catalizadores FeMo, CoMo y NiMo, en su fase oxídica y nitrurada, soportados en el material mesoporoso HMS^(*)

Muestras	Catalizadores oxídicos (% atómicos)			M/Mo (A)	Muestras	Catalizadores nitrurados (% atómicos)			M/Mo (B)
	М	Мо	Ν	-		М	Mo	Ν	
FeMo/HMS(0,5°C/min)	1,4	1,7		0,8	NFeMo/HMS(0,5°C/min)	0,3	0,4	47,5	0,8
CoMo/HMS(0,5°C/min)	0,8	1,1		0,7	NCoMo/HMS(0,5°C/min)	0,7	0,9	40,2	0,8
NiMo/HMS(0,5°C/min)	1,3	1,9		0,7	NNiMo/HMS(0,5°C/min)	0,6	0,6	23,2	1,0

^(*) El contenido elemental total de todas las muestras es balanceado a 100% con Si y O del soporte; ^(A) Relaciones atómicas teóricas para fases oxídicas puras: $Fe_2(MoO_4)_3$ - Fe/Mo = 0,7, $CoMoO_4$ - Co/Mo = 1,0, $Ni_2Mo_3O_x$ - Ni/Mo = 0,7; ^(B) Relaciones atómicas teóricas para fases nitruradas puras: Fe_3Mo_3N - Fe/Mo = 1,0, Co_3Mo_3N - Co/Mo = 1,0, Ni_3Mo_3N - Ni/Mo = 1,0.

Las isotermas de fisisorción y las distribuciones de tamaño de poros, medidas a la temperatura del N₂ líquido, del tamiz molecular HMS y de los catalizadores mesoporosos se presentan en las figuras 4 y 5, respectivamente. En primer lugar se observa que, de acuerdo a la sistematización IUPAC, independientemente de la naturaleza del sólido, la forma de la isoterma de adsorción-desorción mostrada por estos materiales puede ser clasificada como Tipo IV (figura 4), característica de materiales mesoporosos. Esto está en concordancia con los estudios iniciales de este tipo de materiales^{21,22}. A presiones relativas intermedias (0,3-0,4), existe un punto de inflexión que es característico de la condensación capilar sobre mesoporos uniformes extra-estructurales. De igual manera, a presiones relativas bajas se observa el llenado de poros de menor tamaño (microporosidad) que participan significativamente en el área específica presentada en la tabla 2. Adicionalmente, se puede observar la formación de una histéresis del tipo H3, en el material mesoporoso HMS, que es asociada a la formación de mesoporosidad inter-partícula o macroporosidad de las muestras⁴⁷. La misma desaparece totalmente en los materiales catalíticos. La invariancia en la forma de las isotermas de adsorción de los sólidos con tratamiento de calcinación en aire estático (\langle / \rangle) o nitruración en un flujo dinámico de amoniaco (\square / \square) indican que no hay modificación en la forma de los poros del soporte de partida (\bullet/\circ). Sin embargo, a medida que se incrementa la severidad del tratamiento térmico, la porosidad decae significativamente, tal como se aprecia en la figura 5. El máximo en la distribución de tamaño de poros de los catalizadores mesoporosos se encuentra centrado entre 30 y 40 Å (figura 5), lo que está en concordancia con materiales mesoporosos preparados con hexadecilamina como surfactante⁴¹.



Fig. 4: Isotermas de adsorción-desorción de N_2 del soporte HMS y los catalizadores mesoporosos basados en: (A) FeMo, (B) CoMo y (C) NiMo; sintetizados a una V_c de 0,5°C/min en sus diferentes fases



Fig. 5: Distribución de tamaño de poros determinada por el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) en las isotermas de desorción de N_2 del soporte HMS y los catalizadores mesoporosos basados en (A) FeMo, (B) CoMo y (C) NiMo; sintetizados a una V_c de 0,5 °C/min en sus diferentes fases.

En la tabla 2 se puede observar las relaciones existentes entre el(los) tratamiento(s) térmico(s) realizados durante la síntesis de los catalizadores preparados a una V_c de $0,5^{\circ}$ C/min y los parámetros texturales correspondientes: área superficial (S_{BET}), volumen de poro (V_P) y diámetro promedio de poro (D_{BJH}). En primer lugar, se observa la elevada S_{BET} que presenta el soporte mesoporoso HMS (921 m²/g) en concordancia con los valores reportados previamente^{21,22}. Asimismo, se pueden apreciar las disminuciones considerables en este parámetro, después de impregnados los metales y realizados los tratamientos térmicos, valores que oscilan entre 364 y 470 m²/g (para los catalizadores oxídicos) y 342 a 405 m²/g (para los catalizadores nitrurados). Esta pérdida de área específica está asociada a varios factores importantes, entre los cuales destacan: la destrucción parcial de la estructura porosa debido a la sorción de H₂O, al aumento de masa por unidad de área producido mediante las impregnaciones y transformaciones térmicas, a la naturaleza hidrofóbica del soporte y/o al bloqueo de los poros debido a la migración de algunas de las fases metálicas, como puede ser apreciado por las disminuciones de V_p y D_{BJH}.

Tabla 2: Propiedades texturales de los catalizadores FeMo, CoMo y NiMo, en su fase oxídica y nitrurada, soportados en el material mesoporoso HMS^(*)

	Catal	izadores ox	ídicos		Catalizadores nitrurados			
Muestras	(A) S _{BET}	^(B) V _P	^(C) D _{BJH}	Muestras	(A) S _{BET}	^(B) V _P	^(C) D _{BJH}	
	(m ² /g)	(cm ³ /g)	(Å)		(m ² /g)	(cm^3/g)	(Å)	
FeMo/HMS(0,5°C/min)	364	0,19	21	NFeMo/HMS(0,5°C/min)	342	0,18	21	
CoMo/HMS(0,5°C/min)	470	0,23	20	NCoMo/HMS(0,5°C/min)	398	0,19	19	
NiMo/HMS(0,5°C/min)	419	0,21	20	NNiMo/HMS(0,5°C/min)	405	0,20	20	

^(*) Soporte mesoporoso HMS de partida: $S_{BET} = 921 \text{ m}^2/\text{g}$; $V_P = 0,59 \text{ cm}^3/\text{g}$; $D_{BJH} = 30 \text{ Å}$; ^(A) Área superficial determinada por el método de Brunauer-Emmett-Teller (S_{BET}); ^(B) Volumen de poro (V_p) determinado a una presión relativa de 0,99; ^(C) Diámetro promedio de poros (D_{BJH}) determinada por el método de Barrett-Joyner–Halenda en la isoterma de desorción



Fig. 6: Micrografías obtenidas por MEB del soporte mesoporoso (central) y los catalizadores FeMo, CoMo y NiMo sintetizados a una V_c de 0,5 °C/min en sus diferentes fases: (A) Oxídicas y (B) Nitruradas

Para un gran número de aplicaciones, es importante conocer la morfología de los materiales en estudio. Estas características dependen tanto de la estructura como de las condiciones de síntesis. Aunque se ha reportado la obtención de materiales porosos con morfologías particulares mediante un control muy preciso de los distintos parámetros de síntesis, esos resultados son escasamente extrapolables a otros sistemas⁴³. En este sentido, en la figura 6 se observan las micrografías obtenidas por MEB del soporte y los catalizadores mesoporosos basados en FeMo, CoMo y NiMo soportados en el tamiz mesoporoso HMS en sus diferentes fases cristalinas (óxidos y nitruros preparados a una V_c de 0,5 °C/min). En todos los casos se pudieron observar agregados esféricos con tamaño de partículas por debajo de 2,5 µm lo que indica que los tratamientos realizados a las muestras en estudio no se vieron afectadas por la severidad del proceso.

Las figuras 7 y 8 muestran el comportamiento catalítico en la reacción de HDS de tiofeno para los catalizadores mesoporosos soportados en HMS, obtenidos por calcinación en aire estático (figura 7) y bajo una atmósfera de amoníaco (figura 8). Se aplicaron dos tratamientos de activación diferentes: sulfuración (•) y reducción (•), en general aplicados de forma *ex situ* y, en algunos casos *in situ*. De igual manera, se presenta el comportamiento catalítico de dos catalizadores comerciales: ALBEMARLE[®] (CoMo/Al₂O₃) y AERO3A[®] (NiMo/Al₂O₃), figura 7D.

En primer lugar, se puede observar que los catalizadores oxídicos (figura 7) presentan una superior actividad catalítica inicial que los correspondientes catalizadores nitrurados (figura 8) pero con una marcada desactivación en el tiempo. El catalizador FeMo/HMS (figura 7A), tanto sulfurado como reducido, fue el que presentó una menor desactivación en el tiempo. Por el contrario, el sólido CoMo/HMS (figura 7B) con un tratamiento previo de reducción es el catalizador que presenta la mayor actividad catalítica inicial pero con una mayor desactivación en el tiempo, igualándose en el estado estacionario al catalizador CoMo/HMS con un tratamiento previo de sulfuración. En contraste, el catalizador NiMo/HMS previamente sulfurado (figura 7C) presenta mayor actividad catalítica inicial con menor desactivación en el tiempo. Esto posiblemente se deba a la formación de la fase NiMoS a partir del precursor mixto Ni₂MoO_x (observado por DRX), el cual ha demostrado una excelente actividad en este tipo de reacciones. Es importante mencionar que independientemente del catalizador preparado presentaron actividades superiores a los catalizadores comerciales en las condiciones del ensayo (figura 7D).



Fig. 7: Medidas de actividad catalítica de los catalizadores sulfurados: (A) FeMo/HMS, (B) CoMo/HMS, (C) NiMo/HMS sintetizados a una V_c de 0,5 °C/min y (D) catalizadores comerciales basados en NiMo y CoMo.

Los catalizadores NFeMo/HMS (figura 8A1) y NNiMo/ HMS (figura 8C₁ y 8C₂) no presentaron una diferencia marcada con el tratamiento de activación. Mientras que, el catalizador NNiMo/HMS (sulfurado in situ, figura 8C2) mostró una actividad comparable a la de NFeMo/HMS (sulfurado in situ, figura 8A₂) e inferior a la de NCoMo/HMS (sulfurado in situ, figura 8B₂). En principio, se esperaría que estos sólidos se comportaran de forma similar a los catalizadores soportados en sílice gel, aunque podría esperarse una mayor actividad en base a las áreas específicas superiores del sólidos mesoporosos respecto a una sílice gel convencional. Por otra parte, los catalizadores con hierro nitrurados y sometidos a pasivación, mostraron en todos los casos bajas actividades (iniciales y estado estacionario, figura 8A₁), probablemente relacionado con la formación de óxidos de hierro superficiales que resultan más difíciles de activar, ya que los sólidos que no fueron pasivados (catalizadores de FeMo nitrurados y sometidos a reacción in situ, figura 8A₂) mantienen buenas actividades. Por otro lado, para los sólidos no sometidos a pasivación (nitrurados y sulfuración seguida de reacción en condiciones in situ), como los mostrados en las figura 8A₂, 8B₂ y 8C₂, se obtuvieron mejores valores de actividad que para los catalizadores nitrurados y pasivados (figura 8A1, 8B1 y 8C1). Este efecto es particularmente notable para el catalizador NCoMo/HMS (figura 8B₂). Estas

mejores propiedades catalíticas podrían estar relacionadas con la presencia de precursores mixtos, de tipo CoMo en los catalizadores, lo que podría favorecer la formación de fases activas de tipo CoMoS. No se puede descartar la posible presencia de fases "doblemente mixtas" (sulfo-carburos, sulfo-nitruros de las tres combinaciones metálicas).

La desactivación que se observa en la mayoría de los catalizadores (figuras 7 y 8) puede ser atribuida a cambios en la fase activa durante los primeros minutos de la reacción. Los sólidos que fueron previamente reducidos, se estarían sulfurando en la etapa inicial de reacción a partir del tiofeno reactante y esto podría inducir una cierta deposición de coque en los sólidos. En contraste, los sólidos que han sido previamente sulfurados comienzan con una alta actividad y a medida que ocurren cambios en la fase activa (por ejemplo: pérdida de azufre, formación de coque) se desactivan paulatinamente. Este tipo de desactivación, en el caso de los catalizadores basados en óxidos bimetálicos previamente sulfurados, ha sido reportado previamente^{24-28,31,39}. Por el contrario, para los sistemas basados en nitruros bimetálicos existen escasos reportes previos y no hay ningún estudio sistemático del efecto del promotor (Fe, Co o Ni) y otros parámetros de síntesis, tal como el que se aborda en el presente trabajo.



Fig. 8: Medidas de actividad catalítica de los catalizadores nitrurados: (A) FeMo/HMS, (B) CoMo/HMS, (C) NiMo/HMS sintetizados a una V_c de 0,5 °C/min; el sufijo 1 indica reacciones en condiciones ex-situ (luego de pasivación de las muestras nitruradas) y el sufijo 2 indica reacciones en condiciones in-situ, sin exponer los nitruros a la pasivación

Conclusiones

La aplicación de diferentes pre-tratamientos de activación de los catalizadores oxídicos y nitrurados permitió demostrar su efecto sobre la actividad de los óxidos y nitruros bimetálicos soportados, siendo la activación *in situ* de los nitruros la que aporta mejoras considerables en la actividad catalítica en comparación a los catalizadores pasivados. Esto posiblemente sea debido a la generación de una superficie fresca y activa de las fases formadas.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (FONACIT, Venezuela) a través de los proyectos S1-2002000447 y G-2000001537 por el apoyo financiero. Igualmente, A. Vivenes y F.J. Méndez personalmente agradecen la concesión de sus Becas para estudios doctorales, por medio de la Misión Ciencia.

Referencias

- PT Vasudevan, JLG Fierro. A review of deep hydrodesulfurization catalysis. Catalysis Reviews, 38(2), 161-188 (1996).
- IV Babich, JA Moulijn. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: A review. Fuel, 82(6), 607-631 (2003).
- 3. H Topsøe, BS Clausen, FE Massoth. Hydrotreating catalysis: Science and technology. Berlin: Springer-Verlag (1996).
- JB Claridge, APE York, AJ Brungs, MLH Green. Study of the temperature-programmed reaction synthesis of early transition metal carbide and nitride catalyst materials from oxide precursors. Chemistry of Materials, 12(1), 132-142 (1999).
- ST Oyama. Preparation and catalytic properties of transition metal carbides and nitrides. Catalysis Today, 15(2), 179-200 (1992).
- 6. CJH Jacobsen. Novel class of ammonia synthesis catalysts. Chemical Communications, 12(0), 1057-1058 (2000).
- C Liang, W Li, Z Wei, Q Xin, C Li. Catalytic decomposition of ammonia over nitrided MoN_x/α-Al₂O₃ and NiMoN_y/α-Al₂O₃ catalysts. Industrial & Engineering Chemistry Research, 39(10), 3694-3697 (2000).
- R Kojima, K Aika. Molybdenum nitride and carbide catalysts for ammonia synthesis. Applied Catalysis, A219(1–2), 141-147 (2001).
- R Kojima, K Aika. Cobalt molybdenum bimetallic nitride catalysts for ammonia synthesis. Part 1: Preparation and characterization. Applied Catalysis, A215(1–2), 149-160 (2001).
- R Kojima, K Aika. Cobalt molybdenum bimetallic nitride catalysts for ammonia synthesis. Part 2: Kinetic study. Applied Catalysis, A218(1–2), 121-128 (2001).

- H Wang, W Li, M Zhang, K Tao. A novel Ni₂Mo₃N/MCM-41 catalyst for the hydrogenation of aromatics. Catalysis Letters. 100(1-2), 73-77 (2005).
- YF Chu, Z Wei, S Yang, C Li, Q Xin, E Min. NiMoN_x/γ-Al₂O₃ catalyst for HDN of pyridine. Applied Catalysis, A176(1), 17-26 (1999).
- W Yuhong, L Wei, Z Minghui, G Naijia, T Keyi. Characterization and catalytic properties of supported nickel molybdenum nitrides for hydrodenitrogenation. Applied Catalysis, A215(1–2), 39-45 (2001).
- 14. E Furimsky. Metal carbides and nitrides as potential catalysts for hydroprocessing. **Applied Catalysis**, **A240(1-2)**, 1-28 (2003).
- K Hada, M Nagai, S Omi. Characterization and HDS activity of cobalt molybdenum nitrides. The Journal of Physical Chemistry, B105(19), 4084-4093 (2001).
- K Hada, J Tanabe, S Omi, M Nagai. Characterization of cobalt molybdenum nitrides for thiophene HDS by XRD, TEM, and XPS. Journal of Catalysis, 207(1), 10-22 (2002).
- B Diaz, SJ Sawhill, DH Bale, R Main, DC Phillips, S Korlann, R Self, ME Bussell. Hydrodesulfurization over supported monometallic, bimetallic and promoted carbide and nitride catalysts. Catalysis Today, 86(1–4), 191-209 (2003).
- D Trong On, D Desplantier-Giscard, C Danumah, S Kaliaguine. Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials. Applied Catalysis, A253(2), 545-602 (2003).
- A Corma. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. Chemical Reviews, 97(6), 2373-2420 (1997).
- A Taguchi, F Schüth. Ordered mesoporous materials in catalysis. Microporous and Mesoporous Materials, 77(1), 1-45 (2005).
- 21. PT Tanev, TJ Pinnavaia. A neutral templating route to mesoporous molecular sieves. Science, 267(5199), 865-867 (1995).
- PT Tanev, TJ Pinnavaia. Mesoporous silica molecular sieves prepared by ionic and neutral surfactant templating: A comparison of physical properties. Chemistry of Materials, 8(8), 2068-2079 (1996).
- T Chiranjeevi, P Kumar, SK Maity, MS Rana, G Murali Dhar, TSR Prasada Rao. Characterization and hydrodesulfurization catalysis on WS₂ supported on mesoporous Al–HMS material. Microporous and Mesoporous Materials, 44–45(0), 547-556 (2001).
- 24. T Chiranjeevi, P Kumar, MS Rana, G Murali Dhar, TSR Prasada Rao. Physico-chemical characterization and catalysis on mesoporous Al-HMS supported molybdenum hydrotreating catalysts. Journal of Molecular Catalysis, A181(1–2), 109-117 (2002).
- 25. T Chiranjeevi, G Muthu Kumaran, JK Gupta, G Murali Dhar. Effect of Si/Al ratio of HMS support on catalytic functionalities of Mo, CoMo, NiMo hydrotreating catalysts. **Catalysis Communications, 6(2),** 101-106 (2005).

- 26. TA Zepeda, T Halachev, B Pawelec, R Nava, T Klimova, GA Fuentes, JLG Fierro. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over CoMo/HMS and CoMo/Ti-HMS catalysts. Catalysis Communications, 7(1), 33-41 (2006).
- 27. TA Zepeda, B Pawelec, JLG Fierro, T Halachev. Removal of refractory S-containing compounds from liquid fuels on novel bifunctional CoMo/HMS catalysts modified with Ti. **Applied Catalysis, B71(3–4)**, 223-236 (2007).
- B Pawelec, T Halachev, A Olivas, TA Zepeda. Impact of preparation method and support modification on the activity of mesoporous hydrotreating CoMo catalysts. Applied Catalysis, A348(1), 30-41 (2008).
- 29. M Alibouri, SM Ghoreishi, HR Aghabozorg. Hydrodesulfurization activity of NiMo/Al-HMS nanocatalyst synthesized by supercritical impregnation. **Industrial & Engineering Chemistry Research, 48(9),** 4283-4292 (2009).
- M Alibouri, SM Ghoreishi, HR Aghabozorg. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene using CoMo/Al-HMS nanocatalyst synthesized by supercritical deposition. The Journal of Supercritical Fluids, 49(2), 239-248 (2009).
- R Nava, B Pawelec, J Morales, RA Ortega, JLG Fierro. Comparison of the morphology and reactivity in HDS of CoMo/HMS, CoMo/P/HMS and CoMo/SBA-15 catalysts. Microporous and Mesoporous Materials, 118(1–3), 189-201 (2009).
- L Dimitrov, R Palcheva, A Spojakina, K Jiratova. Synthesis and characterization of W-SBA-15 and W-HMS as supports for HDS. Journal of Porous Materials, 18(4), 425-434 (2011).
- X Tang, X Zhang. Preparation and hydrodesulfurization activity of Ni_xMoN/MCM-41. Acta Petrolei Sinica: Petroleum Processing Section, 22(3), 7-12 (2006).
- 34. PA Aegerter, WWC Quigley, GJ Simpson, DD Ziegler, JW Logan, KR McCrea, S Glazier, ME Brussell. Thiophene hydrodesulfurization over alumina-supported molybdenum carbide and nitride catalysts: Adsorption sites, catalytic activities, and nature of the active surface. Journal of Catalysis, 164(1), 109-121 (1996).
- Y Liu, C Liu, G Que. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over cobalt-molybdenum nitride catalysts. Energy & Fuels, 16(3), 531-535 (2002).
- S Korlann, B Diaz, ME Bussell. Synthesis of bulk and aluminasupported bimetallic carbide and nitride catalysts. Chemistry of Materials, 14(10), 4049-4058 (2002).
- 37. N Marín-Astorga, G Pecchi, TJ Pinnavaia, G Alvez-Manoli, P Reyes. Mesostructured silicas as supports for palladiumcatalyzed hydrogenation of phenyl acetylene and 1-phenyl-1hexyne to alkenes. Journal of Molecular Catalysis, A247(1– 2), 145-152 (2006).
- 38. V La Parola, A Longo, AM Venezia, A Spinella, E Caponetti. Interaction of gold with Co-condensed and grafted HMS-SH silica: A ²⁹Si {1H} CP-MAS NMR spectroscopy, XRD, XPS and Au LIII EXAFS study. European Journal of Inorganic Chemistry, 2010(23), 3628-3635 (2010).

- V La Parola, B Dragoi, A Ungureanu, E Dumitriu, AM Venezia. New HDS catalysts based on thiol functionalized mesoporous silica supports. Applied Catalysis, A386(1–2), 43-50 (2010).
- 40. V La Parola, ML Testa, AM Venezia. Pd and PdAu catalysts supported over 3-MPTES grafted HMS used in the HDS of thiophene. Applied Catalysis, B119–120(0), 248-255 (2012).
- A Tuel, H Hommel, AP Legrand, ES Kovats. A silicon-29 NMR study of the silanol population at the surface of derivatized silica. Langmuir 6(4), 770-775 (1990).
- 42. M Schraml-Marth, KL Walther, A Wokaun, BE Handy, A Baiker. Porous silica gels and TiO₂/SiO₂ mixed oxides prepared via the sol-gel process: characterization by spectroscopic techniques. Journal of Non-Crystalline Solids, 143(0), 93-111 (1992).
- 43. A Vivenes. Síntesis, caracterización y ensayo catalítico de carburos y nitruros de metales de transición soportados en sólidos mesoporosos para la hidrodesulfuración de tiofeno. Tesis Doctoral. Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas. Caracas, Venezuela (2011).
- 44. TA Zepeda, JLG Fierro, B Pawelec, R Nava, T Klimova, GA Fuentes, T Halachev. Synthesis and characterization of Ti-HMS and CoMo/Ti-HMS oxide materials with varying Ti content. Chemistry of Materials, 17(16), 4062-4073 (2005).
- AM Venezia, F Raimondi, V La Parola, G Deganello. Influence of sodium on the structure and HDS activity of Co–Mo catalysts supported on silica and aluminosilicate. Journal of Catalysis, 194(2), 393-400 (2000).
- DS Bem, CP Gibson, HC zur Loye. Synthesis of intermetallic nitrides by solid-state precursor reduction. Chemistry of Materials, 5(4), 397-399 (1993).
- G Leofanti, M Padovan, G Tozzola, B Venturelli. Surface area and pore texture of catalysts. Catalysis Today, 41(1-3), 207-219 (1998).