



Síntesis, caracterización y actividad catalítica de MoS₂/MCM-48 en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno

Jairo Rondón^{1,2*}, Hildemaro Meléndez¹, Claudio Lugo², Héctor Del Castillo², Freddy Imbert².

¹) Gerencia General de Producción, PDVSA-Gas, Anaco 6003, Venezuela.

²) Laboratorio de Cinética y Catálisis, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, La Hechicera, Mérida 5101, Venezuela.

(*) rondonjx@pdvsa.com

Recibido: 18/09/2015

Revisado: 06/01/2016

Aceptado: 04/02/2016

Resumen

Se sintetizaron catalizadores de MoS₂/MCM-48 mediante tres rutas a 150, 200 y 250 °C con la finalidad de establecer la relación entre estructura y propiedades de los materiales. La caracterización se realizó a través de DRX, adsorción de nitrógeno, MET, MEB y EDX. Los resultados mostraron que la incorporación de las fases de molibdeno influye en las características de textura, pero no provoca la pérdida de la periodicidad ni de la estructura porosa. Se observó formación de pequeños cristales de MoS₂ en el orden de los nanómetros. El test catalítico arrojó una conversión máxima a 250 °C de 50 % para el catalizador más efectivo.

Palabras claves: MCM-48; Molibdeno; MoS₂

Abstract

MoS₂/MCM-48 catalysts were synthesized through different temperatures, 150, 200 and 250 °C in order to establish the relationship between structure and properties of materials. The characterization was performed using XRD, nitrogen absorption, HRTEM, SEM and EDX. The results showed that the addition of molybdenum phases affects the characteristics of texture, but does not cause loss of the frequency or of the porous structure. Formation of small crystals of MoS₂ on the order of nanometers was observed. The catalytic test throws maximum conversion at 250 °C of 50 % for the most effective catalyst.

Keywords: MCM-48; Molybdenum; MoS₂

Introducción

A escala global el desarrollo de catalizadores de hidrodesulfuración viene de la mano con el perfeccionamiento de procesos químicos orientados al aprovechamiento de corrientes energéticas capaces de minimizar el daño al medio ambiente^{1,2}. En este sentido, la industria del petróleo está sujeta al cumplimiento de regulaciones gubernamentales que requieren la producción y el uso de combustibles más cuidadosos con el medio ambiente, es decir, con bajo contenido de azufre. Asimismo, el nivel de estos compuestos en los combustibles como la gasolina y el gasóleo debe ser reducido a 10 ppm³. Por esta razón, el desarrollo de catalizadores con gran actividad y selectividad para el proceso de hidrodesulfuración (HDS) es uno de los problemas más apremiantes que enfrenta la industria del petróleo.

En tal proceso, la fracción de hidrocarburos es mezclada con hidrógeno y se hace circular por un catalizador activo bajo condiciones adecuadas de presión y temperatura, logrando con ello romper los enlaces de carbono-azufre presentes en el material a tratar y saturar con hidrógeno las valencias libres resultantes o los dobles enlaces olefinicos formados en tal

paso de re-arreglo. De esta manera se obtiene el combustible limpio de impurezas o de bajo azufre y sulfuro de hidrogeno (H₂S).

Previamente en la literatura se han reportado investigaciones que evalúan el efecto de diferentes métodos usados comúnmente para la preparación de catalizadores MoO₃/Al₂O₃ sobre los estados existentes de las especies Mo y activos para la hidrodesulfuración. En ellas se destaca que los catalizadores preparados por métodos de impregnación húmeda incipiente exhiben mayor actividad para la HDS^{4,5}.

Por otro lado, se ha demostrado que altas áreas específicas de las sílices mesoporosas favorecen la dispersión de las especies activas, lo que resulta en una alta reactividad para la desulfuración de dibenzotiofeno con catalizadores preparados por deposición de especies Co-Mo o Ni-Mo⁶. Asimismo, al revisar en la bibliografía acerca de la actividad catalítica de metales de transición soportados sobre MCM-48 para la reacción modelo de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, se han observado rendimientos altos para estos catalizadores con formación de bifenilo (BF) como producto principal, típico de la vía hidrodesulfuración directa (DDS) y ciclohexilbenceno

(CHB) en una proporción menor de la hidrogenación antes de la vía de desulfuración⁷. En el mecanismo de reacción de HDS, los átomos de azufre retenidos en la superficie del sólido pueden ser removidos únicamente por la introducción de un compuesto que contenga azufre, indicado que el intercambio ocurre entre los átomos de azufre y los compuestos que contienen azufre^{6,8}.

El objetivo del presente trabajo se basa en estudiar la incorporación de MoS₂ en las paredes de los nanoporos, mediante tres rutas de síntesis para evaluar sus propiedades catalíticas en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno con la finalidad determinar el método es más eficaz para la incorporación la fase activa dentro de este tipo de sólido, que es potencialmente más ventajoso para la HDS, ya que su sistema de poro tridimensional permite alta difusión efectiva de los reactivos y productos a través de los poros.

Parte experimental

Síntesis del soporte MCM-48.

La síntesis hidrotérmica del sólido mesoporoso MCM-48 se llevó a cabo usando como agente director de estructura, al bromuro de cetiltrimetil-amonio (CTMABr) (Merck, 98%), como fuente de silicio Aerosil 200 (Degussa, 99%) e hidróxido de sodio (JT Baker, 98%)^{9,10}. La composición molar del gel de síntesis fue SiO₂:0,38 Na:0,175 CTMABr:120 H₂O. El CTMABr fue dispersado en agua desionizada bajo agitación y luego la mezcla se calentó a 40 °C por 5 min, a continuación se adicionó el hidróxido de sodio y la sílice. El gel de síntesis fue transferido a un autoclave de acero inoxidable y se agitó por 2 h, luego se detuvo la agitación y se calentó a 150 °C por 4 h. El sólido obtenido al final de la síntesis fue filtrado y lavado con una mezcla 1:1 de agua desionizada y etanol. Posteriormente el material se secó en una estufa a 120 °C por 24 h. El material se calentó a 1 °C/min desde temperatura ambiente hasta 520 °C, la calcinación se llevó a cabo por 10 h, bajo un flujo de oxígeno de 60 mL/min.

Impregnación del soporte MCM-48 con molibdeno.

La incorporación de molibdeno al MCM-48 se realizó siguiendo tres rutas de reacción todas ellas se llevaron a 150, 200 y 250 °C con heptano JT Baker Chemical Co 99,8 % 50 mL por gramo de MCM-48, los compuestos obtenidos fueron destilados y secados durante 24 h a 120 °C. La primera ruta fue por descomposición del hexacarbonilo de molibdeno (Alfa Products Ventron 99 %); se tomó 0,85 g de MCM-48 y se adicionó 0,41 g de Mo(CO)₆ para incorporar 15 % (p/p) de Mo, se pesó 0,15 g de azufre elemental (Merck 99 %) para la formación de MoS₂ a continuación estos componentes fueron transferidos a un autoclave, donde se adicionó el solvente orgánico llevándolos a una presión de 100 psi de H₂ (AGA U.A.P). Los sólidos obtenidos fueron codificados como A-MoS₂-150; A-MoS₂-200; A-MoS₂-250.

La segunda ruta fue por medio de una impregnación incipiente con solución de heptamolibdato de amonio, se pesó

0,85 g de MCM-48 y 0,05 g de heptamolibdato de amonio para incorporar 15 % (p/p) de molibdeno, luego se colocó cada uno de estos componentes en el autoclave, seguidamente se adicionó el solvente y se llevó a una presión de 100 psi de N₂ (AGA). Los sólidos se dejaron bajo agitación por un tiempo de impregnación de 4 h. Finalmente se almacenaron en un desecador bajo vacío y se codificaron como B-MoS₂-150; B-MoS₂-200; B-MoS₂-250. La última ruta fue la impregnación incipiente de MoS₂, para ello se pesó 0,85 g de MCM-48 y 0,25 g sulfuro de molibdeno para incorporar 15% (p/p) de Mo; seguidamente, cada uno de estos componentes fueron colocados en el autoclave, donde se agregó el solvente orgánico y llevándolos a una presión de 100 psi de N₂ (AGA U.A.P). Los catalizadores obtenidos se denominaron C-MoS₂-150; C-MoS₂-200; C-MoS₂-250.

Caracterización

Los sólidos sintetizados fueron caracterizados por DRX en polvo (bajos ángulos), en un equipo Siemens modelo D5005, el generador fue operado a 40 kV y 30 mA con una radiación Cu K α ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$), con rendija receptora fija en 0,2 mm y la de divergencia variable fue ajustada a 1 mm. Se barrió un rango de 2θ comprendido entre 1,50° a 100°, con un paso de barrido de 0,02° y un tiempo de paso de 0,8 s. Para la caracterización por DRX a ángulos superiores se usó un difractor de polvo, que empleó una cámara Guinier Enraf Monius FR-552, alineada sobre una fuente de rayos X marca Philips PW 1130/90/96. Las condiciones de operación fueron: radiación de Cu K α de longitud de onda 1,5406 Å, a una velocidad de 0,02° a partir de un rango de barrido de 2θ comprendido entre 5 y 70°. Los análisis de área superficial, volumen de poro y diámetro de poro fueron realizados en un equipo Micromeritics modelo ASAP 2010. El análisis morfológico (MEB) y el análisis de Dispersión de Energía de Rayos X fue realizado en un Microscopio Electrónico de Barrido marca HITACHI S2500, con una interfase NORAN para la captura de las imágenes, acoplado a un KEVEX Delta-3. La observación de las muestras por MET se realizó en un microscopio electrónico de transmisión Philips, modelo CM-10.

Pruebas catalíticas

Las pruebas catalíticas de hidrodesulfuración se llevaron a cabo en reactores de pirex, de lecho fijo, en corriente continua con flujo descendente, a una temperatura de reacción de 350 °C con una masa de catalizador de 0,2 g. 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 variar la velocidad de inyección. El flujo de la mezcla fue de 3 mL/h. Las muestras fueron sometidas a pretratamiento a 450 °C en flujo de N₂ (AGA UAP) de 30 mL/min durante 1 h. Como gas portador en la reacción se empleó H₂ (AGA UAP) con una velocidad de flujo de 20 mL/min. Los productos fueron recolectados en viales mediante el uso de un condensador que se mantuvo a

0 °C, a la salida del cual se colocó una trampa de NaOH al 30%, para capturar el H₂S formado. El análisis de los productos de reacción se realizó en un cromatógrafo de gases Agilent 6890 dotado de un detector de ionización en llama y una columna capilar PONA a 190 °C con H₂ como gas portador.

Resultados y discusión

DRX a ángulos bajos

En el difractograma experimental a ángulos bajos del MCM-48 (figura 1) se observa un pico de difracción de mayor intensidad a 2,64° y otros dos picos menos intensos a 3° y 5°, atribuidos a la difracción (211), (220) y (332) de los planos cristalinos, respectivamente, característicos de estructuras mesoporosas de grupo espacial cúbico Ia3d que corresponde con el patrón de difracción reportado¹¹. Asimismo, se destaca que el pico más fuerte (211) posee poco ancho de pico, característico de estructuras altamente ordenadas y de parámetros de celda unidad grandes (79,77 Å, tabla 1).

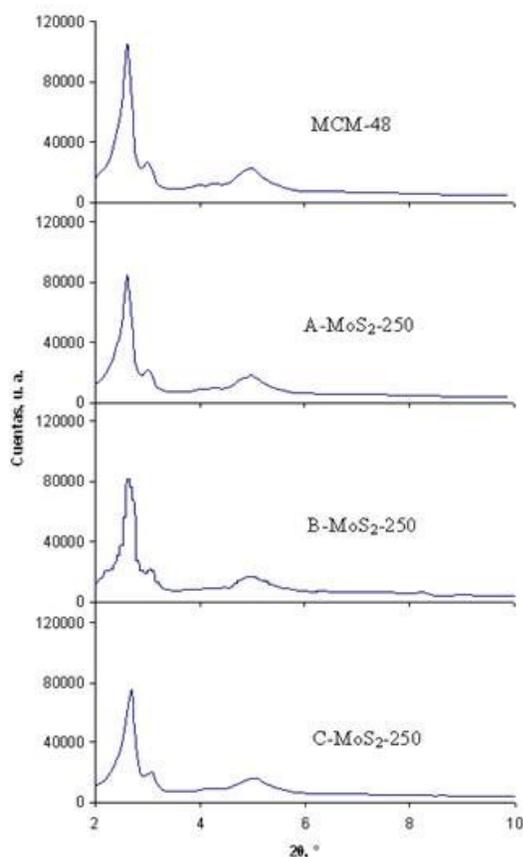


Fig. 1: Patrones de DRX a ángulos bajos de los sólidos: MCM-48; A-MoS₂-250; B-MoS₂-250 y C-MoS₂-250.

En los difractogramas de la figura 1 se observa disminución de las intensidad de pico de la región ubicada entre $2\theta = 2,5^\circ$ a $3,0^\circ$ en función a la muestra de partida de MCM-48, revelando que el procedimiento empleado para la incorporación de las fase activas influye en la estructura. Esto concuerda con un leve desplazamiento a un ángulo más

Tabla 1: Datos de DRX a ángulos bajos, distancia interplanar (d) y parámetro de celda (ao) de los sólidos estudiados para el pico con hkl = 211.

Muestra	$2\theta / ^\circ$	^(a) d / Å	^(b) a ₀ / Å
MCM-48	2,640	32,57	79,77
A-MoS ₂ -150	2,653	32,41	79,38
A-MoS ₂ -200	2,649	32,46	79,50
A-MoS ₂ -250	2,655	32,38	79,32
B-MoS ₂ -150	2,650	32,44	79,47
B-MoS ₂ -200	2,700	31,84	78,00
B-MoS ₂ -250	2,710	31,73	77,71
C-MoS ₂ -150	2,680	32,08	78,58
C-MoS ₂ -200	2,700	31,84	78,00
C-MoS ₂ -250	2,700	31,84	78,00

(a) $d_{hkl} = \lambda/2 \sin\theta$ (b) Calculado con $a_0 = d(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$

amplio ($2\theta = 2,710^\circ$ máximo) del pico de reflexión del plano cristalino (211) de los catalizadores estudiados observado luego de la incorporación de MoS₂ en comparación con el ángulo ($2\theta = 2,64^\circ$) del soporte MCM-48 (tabla 1) indicando además un decrecimiento del parámetro de red a medida queva aumentando la temperatura. Por lo tanto, la reducción de los parámetros correspondientes a la celda unidad $a_0 = d(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$ significó una reducción en la estructura mesoporosa MCM-48 durante la preparación.

A pesar de que los patrones de difracción son muy similares se pudo cuantificar un ligero efecto en la temperatura con tendencia a la disminución del parámetro de celda. Al analizar todos los catalizadores vemos que el método de las series A-MoS₂ presenta menor variación del parámetro de celda a medida que incrementa la temperatura respecto a las series B-MoS₂ y C-MoS₂ (tabla 1). Se ha señalado que la disminución de las intensidades de pico corresponde a la aparición de defectos en el sistema de poro, atribuido a una estructura menos ordenada. Sumado a ello, la fase hexagonal pudo verse afectada trayendo como consecuencia una posible pérdida de ordenamiento del soporte, aunque dicho sistema se conserva en gran medida. Los cambios en el parámetro de celda y distancias interplanares de este tipo de sólidos han sido soportados por Corma¹¹ y Hussain y colaboradores¹². Al comparar los métodos empleados para la incorporación de las distintas fuentes de molibdeno respecto al sólido mesoporoso de partida, vemos que la impregnación con hexacarbonilo de molibdeno (A-MoS₂) afecta en menor proporción las características de distancia interplanar (d) y parámetro de celda del MCM-48 (tabla 1) respecto al resto de los métodos, debido presumiblemente a la capacidad del Mo(CO)₆ de liberar molibdeno para formar fases como sulfuro de molibdeno sobre la superficie del soporte¹³, minimizando impurezas y subproductos de reacción generados durante la preparación evitando que participen en el bloqueo de los sitios activos en la estructura del catalizador. La pérdida de intensidad del pico 211 se calculó por medio

de la relación entre el sólido base y los sólidos modificados (ecuación 1)

$$IRP_{211} = \left[\frac{IP_{211S}}{IP_{211MCM}} \right] \quad (1)$$

IRP_{211} = Intensidad remanente de pico 211.

IP_{211S} = Intensidad del pico 211 del sólido impregnado.

IP_{211MCM} = Intensidad del pico 211 de MCM-48.

Esta intensidad remanente se graficó en función de la temperatura de impregnación de cada serie estudiada (figura 2).

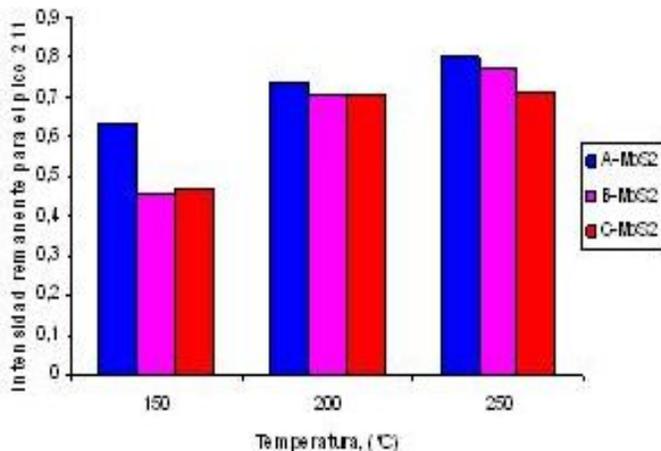


Fig. 2: Intensidad remanente del pico 211 vs. % Temperatura de los sólidos: A-MoS₂-150; A-MoS₂-200; A-MoS₂-250; B-MoS₂-150; B-MoS₂-200; B-MoS₂-250; C-MoS₂-150; C-MoS₂-200 y C-MoS₂-250.

La intensidad del pico 211 decrece al aumentar la temperatura de impregnación debido a:

- 1) La aparición de defectos en el sistema de poros, como consecuencia del tratamiento, a que fue sometido el soporte mesoporoso, para la incorporación de la fase metálica.
- 2) El factor de dilución de los catalizadores en estudio, el cual fue de 15%, respecto a los reactivos puros (MoS₂, Mo(CO)₆ y (NH₄)₆Mo₇O₂₄).

DRX a ángulos convencionales

Los patrones de difracción de rayos X a ángulos convencionales de los catalizadores de las series A-MoS₂ y B-MoS₂ (no mostrado) presentaron un pico ancho atribuido al SiO₂ amorfo en el rango de 2θ = 20-30° según la ficha cristalográfica JCPDS 82-1557. La ausencia de fases cristalinas indica que el sulfuro de molibdeno se encuentra altamente disperso formando cristales cuyas dimensiones son inferiores a ~3 nm, límite de detección de la técnica de caracterización empleada.

Por otro lado, la serie de catalizadores C-MoS₂ presentó una importante disminución de la fase cristalina del sulfuro de molibdeno alrededor del 85 % respecto al sólido de partida, atribuido al factor de dilución. La fase cristalina refleja una

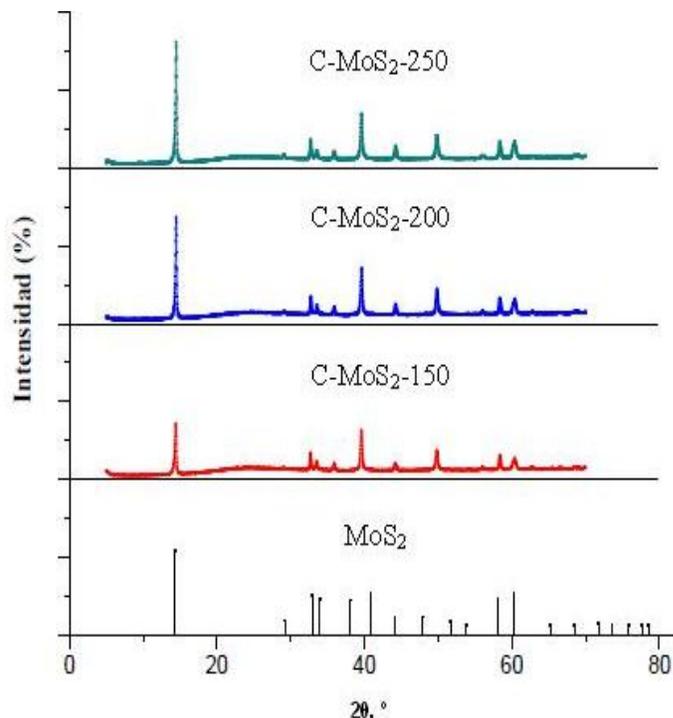


Fig. 3: Patrones de DRX a ángulos convencionales del patrón MoS₂ y de los sólidos C-MoS₂-150; C-MoS₂-200 y C-MoS₂-250.

buena dispersión del mismo en el material mesoporoso, aunado a ello solo presentan algunas de las líneas o picos más característicos que coinciden cuando se comparan con el reportado en la base de datos cristalográfica ICDD (ficha N° 00-009-0312) del X'Pert High Score® (2004) (figura 3)¹⁴.

Utilizando la ecuación de Scherrer¹² (ecuación 2), que relaciona el diámetro de partícula (d) con el ancho del pico a media altura (β) y empleando $K = 0,9$; se calculó el diámetro de partícula de sulfuro de molibdeno (d_{MoS_2}), para $2\theta \sim 14,4^\circ$ (tabla 2).

$$d_{MoS_2} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

$\beta = \beta_0 - \beta_i$, como $\beta_0 \gg \beta_i$ entonces $\beta = \beta_0$

β_0 : ancho a media altura (obtenido en el difractograma).

β_i : contribución del equipo en el ancho de pico.

β : ancho de pico a media altura en radianes.

Tabla 2: Diámetros de las partículas de MoS₂ (d_{MoS_2}) obtenidos por DRX para los sólidos C-MoS₂-150; C-MoS₂-200 y C-MoS₂-250.

Muestra	DRX (nm)
C-MoS ₂ -150	6,8
C-MoS ₂ -200	7,0
C-MoS ₂ -250	7,2

Al estudiar el efecto de la temperatura de trabajo se observó que para el catalizador C-MoS₂-250 el tamaño de partícula promedio aumento respecto a los catalizadores C-MoS₂-150 y C-MoS₂-200. Cabe destacar que la temperatura de reac-

ción es una variable importante que influye en los procesos de hidrodesulfuración, debido a que su aumento favorece la reacción; sin embargo, ésta no puede ser excesiva, se debe trabajar con la mínima temperatura en la cual se alcance las especificaciones de los productos; las altas temperaturas producen una desactivación catalítica acelerada, además influyen en la limitación termodinámica para la HDS, en los alquil-DBT por el mecanismo de hidrogenación¹⁵.

Fisorción de N₂ a 77 K

Las muestras exhiben isothermas de adsorción reversibles de tipo IV, de acuerdo a la clasificación de Brunauer, Deming, Deming and Teller (BDDT)¹⁶. Además estas resultaron ser inclinadas a presiones relativas (P/Po) entre 0,2-0,3; atribuidas a la condensación capilar del nitrógeno dentro de los mesoporos uniformes. No se observa la formación de histéresis, debido a que el material presenta poros cilíndricos abiertos por ambos lados. Los valores texturales (área específica, volumen de poro y diámetro de poro) de los catalizadores sintetizados se muestran en las tablas 4, en ella se observa que los valores de área superficial disminuyen conforme incrementa la temperatura de impregnación como consecuencia de la incorporación de las fases activas a lo largo de la superficie de los catalizadores, y el factor de dilución que producen un cambio en la textura del material mesoporoso. Adicionalmente este comportamiento puede atribuirse a la posible oclusión parcial o completa del metal en los poros, ya que se nota una menor condensación capilar en las isothermas (figura 4), así como al colapso parcial de la estructura porosa. A pesar de ello las isothermas de adsorción-desorción de todos los catalizadores soportados no varían notablemente, lo que sugiere que la estructura del soporte aún permanece intacta después de la adición del Mo-S, indicando la estabilidad de la estructura mesoporosa de los sólidos.

Al comparar los métodos de síntesis se observan valores muy similares en el área específica de los sólidos estudiados, característicos de catalizadores de sulfuro de molibdeno sintetizados de manera *in situ* y *ex situ* bajo condiciones hidrotérmicas^{10,17}. En estos procesos el vapor de agua ejerce una presión que se opone a la salida de los gases producidos durante la descomposición de los precursores catalíticos, provocando la dispersión de la fase activa sobre la estructura porosa con una gran área superficial expuesta, por lo que se esperaría un gran incremento en la actividad catalítica como consecuencia de un mayor número de sitios activos expuestos por el área superficial específica.

Combinando los valores de parámetro de celda (a_0) y diámetro de poro (D) obtenidos por DRX y adsorción de N₂ respectivamente, se calculó el valor del espesor de la pared (t), a través de la ecuación $a_0 = 2(D+t)$. El valor del espesor de la pared (tabla 3) para el sólido MCM-48 puro fue 1,03 nm, el mismo aumenta para todas las series de los sólidos impregnados, indicando que los cambios observados en los valores de diámetro de poro se deben a la inclusión de moléculas de la fase metálica en el interior de los canales de la MCM-48 de partida, ocasionando una disminución del diámetro de poro y aumento en el espesor de la pared. Por consiguiente, el espesor de la película puede ser calculado usando la fórmula $\Delta w = w_i - w_0$ donde $w_0 = 1,03$ nm y w_i = espesor de la pared de cada uno de los catalizadores (nm). Esta variación se puede atribuir a la dispersión y al tamaño de las partículas metálicas durante la incorporación de las fases activas, es decir, al no ser homogéneas las partículas de menor tamaño tienden a estar dispersas, y las de tamaño superior al calentarse tienden a aglomerarse, formando cristales de diferentes tamaños a lo largo del material, esto es favorable para mejorar la estabilidad térmica del catalizador.

Tabla 3: Valores texturales de los catalizadores sintetizados.

Muestra	Área específica *, m ² /g	Volumen de poro**, cm ³ /g	Diámetro de poro**, nm	Espesor de la película / nm	Espesor de la pared/ nm
MCM-48	1067	0,78	2,96	0	1,03
A-MoS ₂ -150	799	0,59	1,95	0,99	2,02
A-MoS ₂ -200	758	0,51	1,71	1,24	2,27
A-MoS ₂ -250	711	0,49	1,61	1,32	2,35
B-MoS ₂ -150	846	0,58	1,61	1,33	2,36
B-MoS ₂ -200	837	0,63	1,65	1,22	2,25
B-MoS ₂ -250	823	0,52	2,06	0,80	1,83
C-MoS ₂ -150	639	0,40	1,60	1,40	2,28
C-MoS ₂ -200	784	0,50	1,61	1,40	2,27
C-MoS ₂ -250	815	0,53	1,60	1,40	2,29

* Calculada por el modelo BET

** Calculados por el modelo BJH

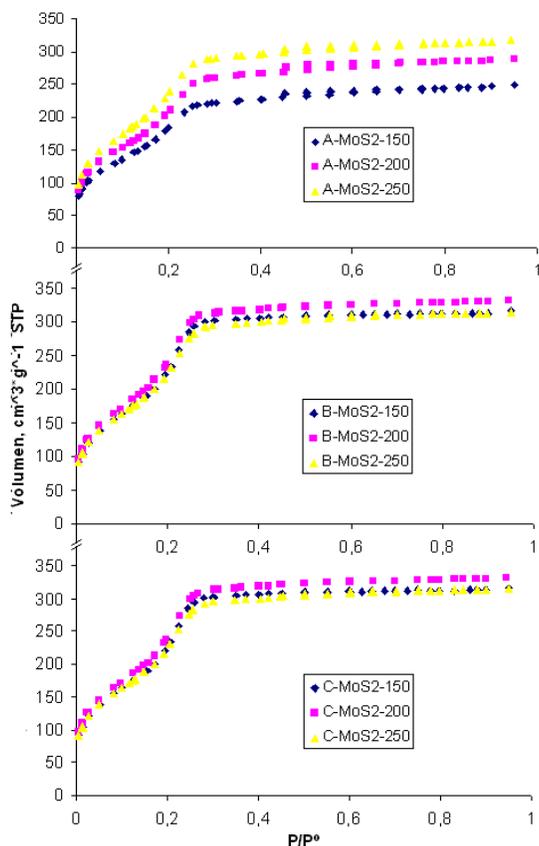


Fig. 4. Isotermas de adsorción-desorción (Ads-Des) de N_2 a 77 K de los catalizadores: A-MoS₂-150; A-MoS₂-200; A-MoS₂-250; B-MoS₂-150; B-MoS₂-200; B-MoS₂-250; C-MoS₂-150; C-MoS₂-200 y C-MoS₂-250.

Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La figura 5 muestra el sólido mesoporoso de partida (MCM-48, 0 % fases activas) con una morfología predominantemente esférica y tamaños por debajo de los 2,5 μm , adicionalmente se presenta partículas hexagonales o de forma irregular¹⁸. Al comparar las micrografías de los catalizadores (figura 6), con la del material mesoporoso de partida, se puede ver que la morfología es muy similar y no varía notablemente al aumentar la temperatura de impregnación, representando otro indicio de que la fase metálica efectivamente se encuentra dispersa en el interior del soporte. Los distintos tamaños de partículas obtenidos para estos sólidos y la relación entre ellos se muestran en la tabla 4.

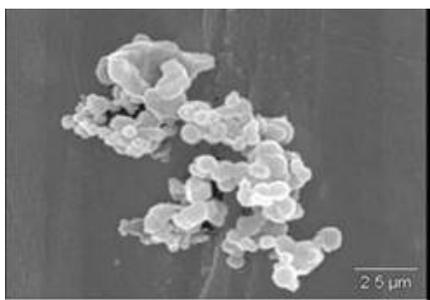


Fig. 5: Micrografía electrónica de barrido del sólido MCM-48.

Tabla 4: Tamaño promedio de partícula de los catalizadores: A-MoS₂-150; A-MoS₂-200; A-MoS₂-250; B-MoS₂-150; B-MoS₂-200; B-MoS₂-250; C-MoS₂-150; C-MoS₂-200 y C-MoS₂-250.

Muestra	Tamaño promedio de partículas (μm)	Nº de partículas medidas	Desviación estándar
MCM-48	0,53	30	0,17
A-MoS ₂ -150	0,62	30	0,18
A-MoS ₂ -200	0,63	30	0,11
A-MoS ₂ -250	0,64	30	0,14
B-MoS ₂ -150	0,60	30	0,11
B-MoS ₂ -200	0,61	30	0,15
B-MoS ₂ -250	0,64	30	0,13
C-MoS ₂ -150	0,82	30	0,12
C-MoS ₂ -200	0,93	30	0,11
C-MoS ₂ -250	1,00	30	0,21

El tamaño promedio de partícula, para la serie A-MoS₂ está en el estrecho rango de 0,62 a 0,64 μm , con una desviación estándar entre 0,11 y 0,18 μm . En cuanto al tamaño promedio de partícula, para la serie B-MoS₂, se ubica en el rango de 0,60 a 0,64 μm , con una desviación estándar entre 0,11 y 0,15 μm . Por último, la serie C-MoS₂ mostró un tamaño alrededor de 0,82 y 1,00 μm , con una desviación entre 0,11 y 0,21.

Dispersión de energías de rayos X (EDX)

En la tabla 5 podemos notar que las series de catalizadores A-MoS₂, B-MoS₂ y C-MoS₂, exhiben proporciones molares de molibdeno en el rango de 0,02 a 0,08 %; azufre entre 0,06 y 0,17 %, así como también presencia de oxígeno y silicio correspondientes al soporte. Los valores de Si y O obtenidos para estos sólidos se encuentran en rangos similares, lo que era de esperarse puesto que en su síntesis estos compuestos fueron agregados en proporciones equivalentes. En cuanto a la relación molar S/Mo, los resultados de los catalizadores impregnados a 250 °C, independiente del método de síntesis empleado muestran que la fase MoS₂ se encuentra presente, ya que la misma ofrece valores cercanos al valor teórico (S/Mo=2). Del mismo modo, para el resto de los sólidos la relación S/Mo se ubica alrededor de 3, indicando que parte del molibdeno agregado puede estar bajo otras fases sobre la superficie, o como sólidos amorfos¹⁹.

Todas las relaciones experimentales calculadas por esta técnica se realizaron usando 25 áreas de estudio, las cuales denotan valores bastante cercanos a los valores de las relaciones teóricas, tomando en cuenta el error asociado a la manipulación y la instrumentación; desde la síntesis, la pesada, evaporación y calcinación de las muestras, hasta del equipo utilizado (microscopio EDX). El oxígeno del aire fisisorbido en las muestras contribuye en las pequeñas diferencias de los valores obtenidos, debido a que las muestras

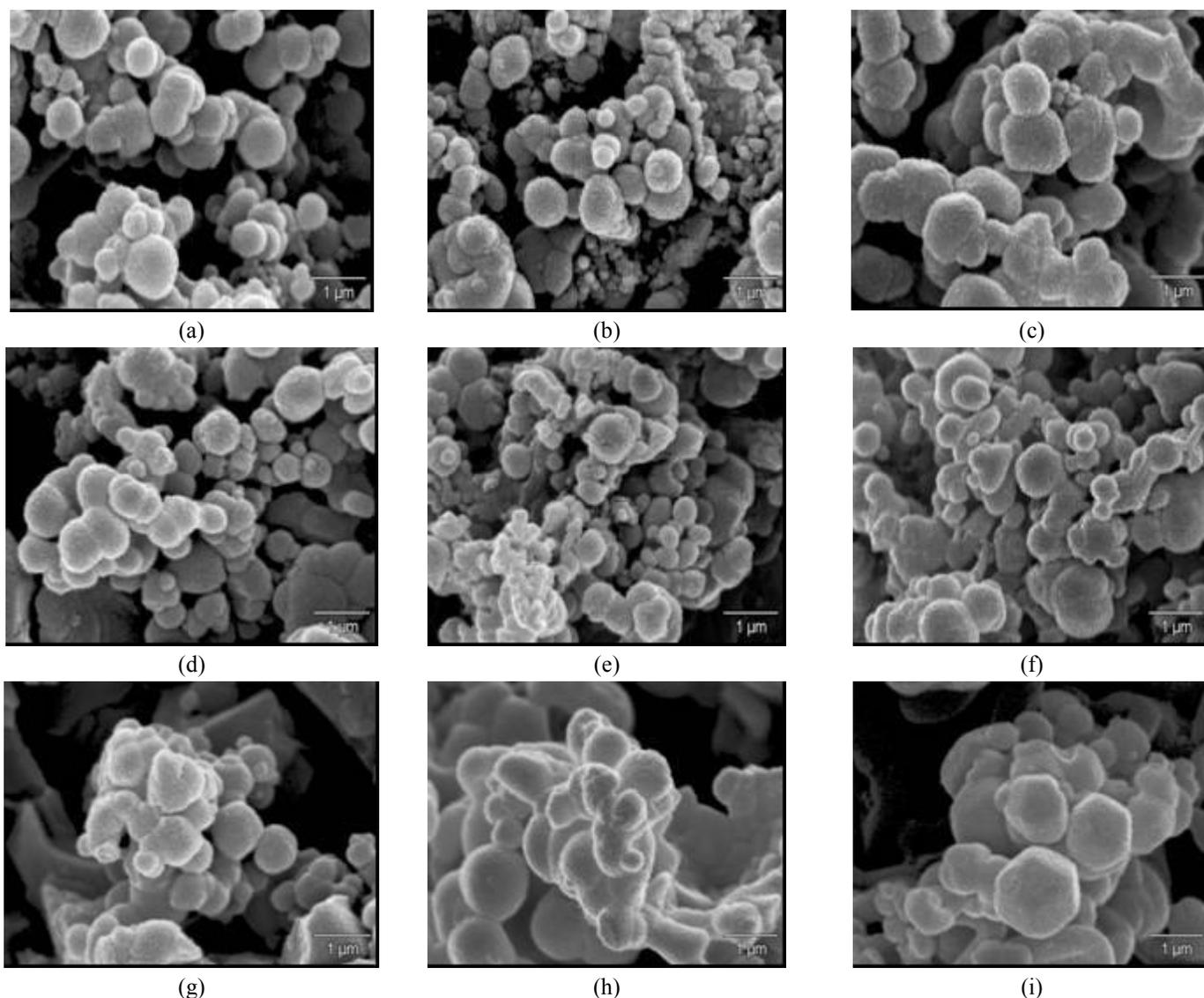


Fig. 6: Micrografías electrónicas de barrido de los sólidos: (a) A-MoS₂-200; (b) A-MoS₂-250; (c) B-MoS₂-150; (d) B-MoS₂-200; (e) B-MoS₂-250; (f) B-MoS₂-250; (g) C-MoS₂-150; (h) C-MoS₂-200 y (i) C-MoS₂-250.

tienden a ser higroscópicas. Aunque no se realizó, este efecto puede ser evitado efectuando una pasivación de la superficie del catalizador con una mezcla de 1 % de O₂ diluido en Ar o He. Por otro lado, no se detectó ningún tipo de contaminación en los sólidos de partida o en los modificados.

Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Al analizar las imágenes MET de alta resolución (figura 7) para evaluar la morfología del soporte, vemos que los catalizadores presentan un arreglo bien ordenado, como se esperaba para estructuras MCM-48 impregnadas. Además se observa regularidad en el sólido mesoporoso. Este arreglo indica la periodicidad de los poros, que concuerda con los análisis mediante DRX. Las manchas oscuras que se observan a lo largo de las muestras sugieren la presencia de nanopartículas de fases metálicas, en el interior de los canales del soporte, con la excepción de algunos aglomerados que se ubican alrededor de 7 nm (figura 7f y 7i). Además se puede apreciar una mayor heterogeneidad en el tamaño de las fases activas

presentes, debido al tipo de soporte empleado. En estas micrografías se muestran morfologías que representan estrías en forma de valles ubicadas en cúmulos laminares típicas del sulfuro de molibdeno²⁰. En línea general, la distribución de los tamaños se encuentran entre 1 y 7 nm para todas las series como se muestra en la tabla 5.

Estudio del efecto del tiempo de reacción sobre la conversión catalítica

Los resultados de la conversión de DBT en función del tiempo de reacción observados en la figura 8 mostró que los catalizadores A-MoS₂, B-MoS₂ y C-MoS₂ preparados a 250 °C presentan una mayor actividad en comparación con los catalizadores a 150 y 200 °C. Este comportamiento está relacionado al grado de sulfuración del catalizador (S/Mo) determinados en el análisis elemental mediante energía dispersiva de rayos X, donde se observa que los sólidos A-MoS₂-250, B-MoS₂-250 y C-MoS₂-250 presentan relacio-

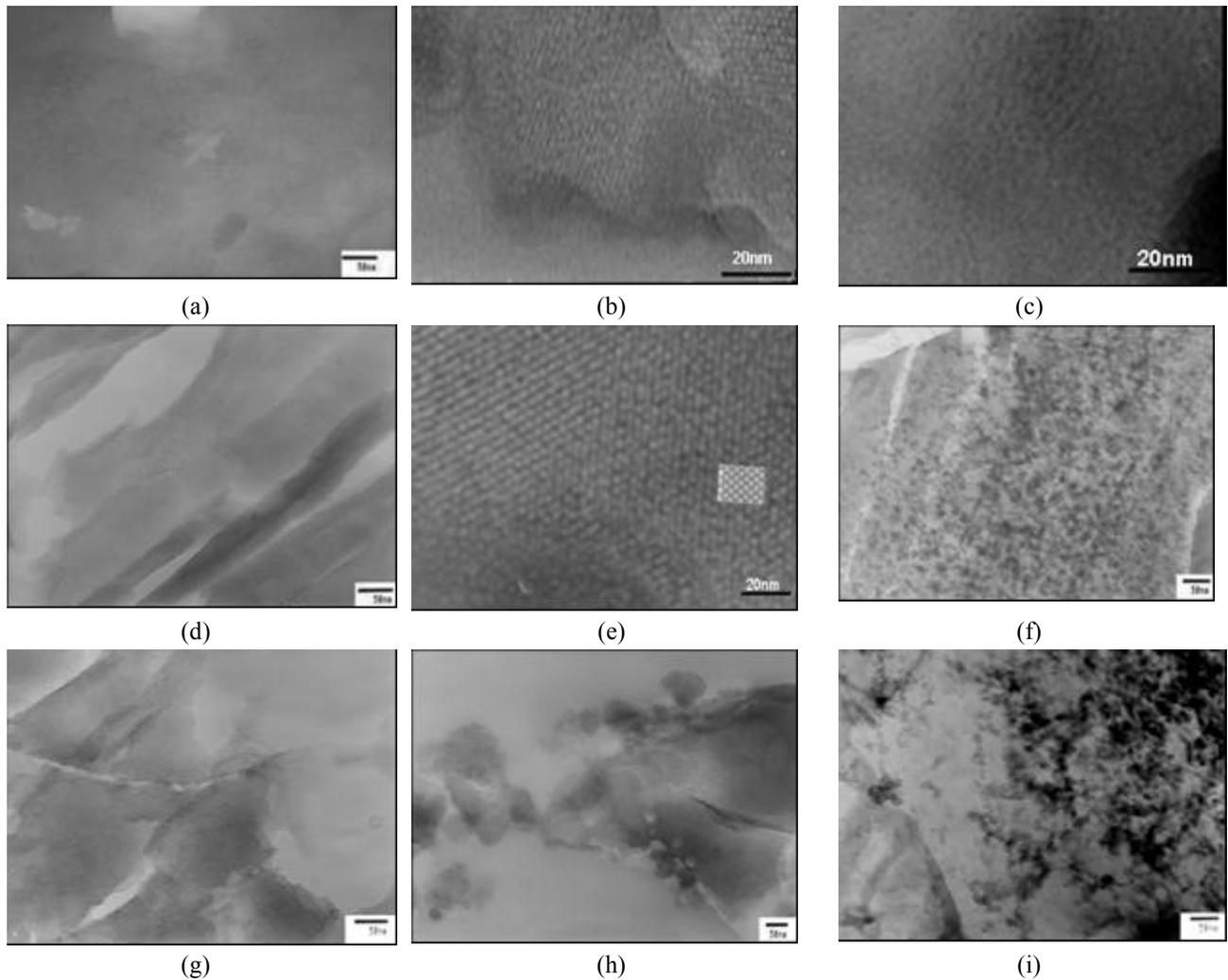


Fig. 7: Micrografías electrónicas de transmisión de los sólidos: (a) A-MoS₂-200; (b) A-MoS₂-250; (c) B-MoS₂-150; (d) B-MoS₂-200; (e) B-MoS₂-250; (f) B-MoS₂-250; (g) C-MoS₂-150; (h) C-MoS₂-200 y (i) C-MoS₂-250.

Tabla 5: Tamaño promedio de partícula de los sólidos: A-MoS₂-150; A-MoS₂-200; A-MoS₂-250; B-MoS₂-150; B-MoS₂-200; B-MoS₂-250; C-MoS₂-150; C-MoS₂-200 y C-MoS₂-250.

Muestra	Tamaño promedio de partículas (nm)	Nº de partículas medidas
A-MoS ₂ -150	1,2 ± 0,1 nm	100
A-MoS ₂ -200	1,2 ± 0,1 nm	100
A-MoS ₂ -250	1,3 ± 0,1 nm	100
B-MoS ₂ -150	1,1 ± 0,1 nm	100
B-MoS ₂ -200	1,2 ± 0,1 nm	100
B-MoS ₂ -250	6,6 ± 0,1 nm	100
C-MoS ₂ -150	1,3 ± 0,1 nm	100
C-MoS ₂ -200	1,2 ± 0,1 nm	100
C-MoS ₂ -250	7,0 ± 0,1 nm	100

nes atribuidas a la fase MoS₂ (S/Mo = 2). Para los catalizadores A-MoS₂, B-MoS₂ y C-MoS₂-250 sintetizados a 150 y 200 °C la actividad se ve afectada como resultado de relaciones S/Mo entre 3 y 4 observadas por EDX, lo que

implica la formación de otras fases cristalinas distintas a la esperada MoS₂ ó a sólidos amorfos.

Al comparar ambas series vemos que los sólidos sintetizados por descomposición de hexacarbonilo de molibdeno (serie A-MoS₂) exhiben conversiones mayores respecto a los catalizadores de las series B-MoS₂ y C-MoS₂ preparados por impregnación con solución de (NH₄)₆Mo₇O₂₄ y MoS₂, respectivamente a la misma temperatura, esto se atribuye a que no todo el molibdeno contenido en estas series de catalizadores fue anclado al soporte, en consecuencia se presume la presencia de formaciones de partículas de molibdeno (aglomerados; figura 7f y 7i) y baja actividad catalítica, como fue demostrado al calcular el espesor de pared por los datos de DRX a ángulo convencional para las series B-MoS₂ y C-MoS₂, aunado a ello el precursor de molibdeno en la serie A (incorporación por descomposición de hexacarbonilo de molibdeno) evita la formación de impurezas y sub-productos de reacción generados durante la preparación tal como se discutió en la técnica de DRX a ángulos bajos.

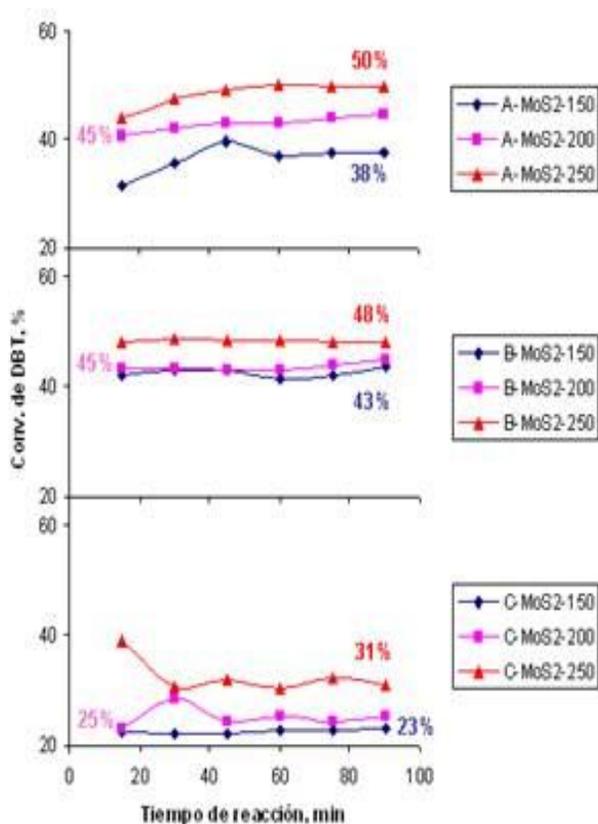


Fig. 8: Reacciones HDS de los catalizadores: A-MoS₂-150; A-MoS₂-200; A-MoS₂-250; B-MoS₂-150; B-MoS₂-200; B-MoS₂-250; C-MoS₂-150; C-MoS₂-200 y C-MoS₂-250.

La tendencia de la conversión para las series es a mantenerse constante o crecer ligeramente con el tiempo de reacción, esto se debe a que hubo una mínima desactivación de los catalizadores. En la figura 6 fue notorio el incremento de la cantidad de azufre eliminado con el aumento de la temperatura de reacción hasta llegar un máximo de conversión a 250 °C, siendo este valor el óptimo dentro del estudio, lo que coincide con lo citado en la literatura²¹.

Esta estabilidad ubicada alrededor del 100% se puede atribuir a las características del soporte MCM-48 que permite trabajar en condiciones intermedias de temperatura y al tamaño promedio de poro. De la misma forma, podemos ver una tendencia general a mantenerse más estable para los sólidos preparados por el método A (Mo(CO)₆ y S elemental).

Estudio de la estabilidad catalítica:

En las figuras 9 se muestra la estabilidad catalítica de los sólidos modificados de las series A-MoS₂; B-MoS₂ y C-MoS₂ a tiempos de reacción de 90 minutos calculados según la ecuación 3:

$$\% \text{ Estabilidad} = \frac{\text{Conversión a } t_{\text{máx}} * 100\%}{\text{Conversión a } t_{\text{mín}}} \quad (3)$$

$t_{\text{máx}}$ = 300 min y $t_{\text{mín}}$ = 10 min representan el tiempo máximo y mínimo de reacción, respectivamente.

Tabla 5: Análisis elemental EDX de los catalizadores: A-MoS₂-150; A-MoS₂-200; A-MoS₂-250; B-MoS₂-150; B-MoS₂-200; B-MoS₂-250; C-MoS₂-150; C-MoS₂-200 y C-MoS₂-250.

Muestra	% Si Molar	% S Molar	% Mo Molar	(S/Mo) Rel. Molar	% Masa Mo
A-MoS ₂ -150	2,40	0,13	0,04	3,19	10,04
A-MoS ₂ -200	2,74	0,13	0,04	3,06	9,16
A-MoS ₂ -250	2,02	0,17	0,08	2,09	18,12
B-MoS ₂ -150	2,81	0,06	0,02	3,33	4,87
B-MoS ₂ -200	2,42	0,12	0,05	2,51	11,08
B-MoS ₂ -250	2,07	0,15	0,06	2,38	14,81
C-MoS ₂ -150	2,82	0,07	0,02	3,76	5,08
C-MoS ₂ -200	2,37	0,13	0,03	3,95	8,12
C-MoS ₂ -250	2,42	0,14	0,06	2,36	13,08

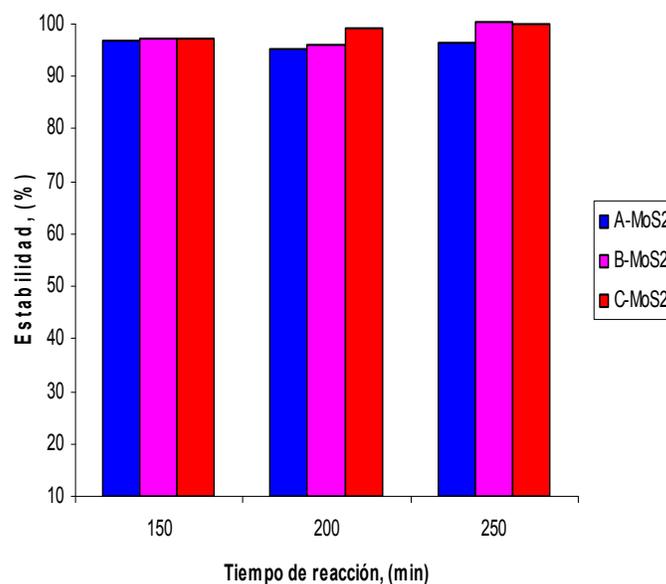


Fig. 9: Reacciones de estabilidad de los catalizadores: A-MoS₂-150; A-MoS₂-200; A-MoS₂-250; B-MoS₂-150; B-MoS₂-200; B-MoS₂-250; C-MoS₂-150; C-MoS₂-200 y C-MoS₂-250.

Estudio de la selectividad:

La reacción llevada a cabo con los catalizadores estudiados dio origen al compuesto bifenilo como único producto de reacción, indicando que solo ocurre la hidrodesulfuración directa (DDS) de DBT. Las reacciones de hidrogenación no ocurrieron, debido a que el sistema de reacción sigue la ruta de adsorción del dibenzotiofeno por el átomo de S, seguida por la pérdida de éste vía hidrogenólisis de los enlaces σ , alcanzándose 100 % de selectividad a BF, debido a que ya éste no es hidrogenado a ciclohexilbenceno. Así mismo no hubo presencia de hidrogenados de dibenzotiofeno previa a la HDS, lo que era de esperarse ya que se trabajó a condiciones de baja presión relativa de hidrógeno (~1 atm).

Conclusiones

En este estudio, se presentaron tres métodos de tratamiento de síntesis y se caracterizó por DRX y MET para examinar la dispersión de la fase activa sobre el sólido mesoporoso. No se detectaron picos de difracción a ángulos convencionales en las series de catalizadores A-MoS₂ y B-MoS₂, lo que indica que las especies de Mo se hallan bien dispersas en la superficie de la sílice mesoporosa. Únicamente, la serie de catalizadores C-MoS₂ presentó picos de DRX convencionales, evidenciándose la formación de cristales de MoS₂ en el orden de los nanómetros. Esta incorporación de la fase activa en la estructura del soporte no provocó pérdida de la periodicidad o pérdida de la estructura de poro, no obstante por medio de las técnicas de DRX ángulo bajo y adsorción de nitrógeno a 77 K se detectó una caída del valor del parámetro celda unidad a_0 como consecuencia de la reducción del tamaño de poro y aumento del espesor de la pared por efecto de la deposición de las moléculas de MoS₂ en el interior del sistema de canales. Pese a ello, se demostró que los materiales preparados a partir de sílice del tipo MCM-48 pueden ser usados como soporte efectivo para catalizadores de hidrodesulfuración.

En referencia a la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno sobre los catalizadores estudiados vemos que el catalizador que presentó mayor conversión fue el A-MoS₂-250 (conversión de 50%), indicando que el procedimiento más efectivo para la incorporación de molibdeno fue la descomposición del hexacarbonilo de molibdeno. La temperatura de sulfuración donde se alcanzó mayor conversión para todos los catalizadores preparados fue a 250 °C, dicha temperatura corresponde al valor óptimo. Asimismo, la actividad catalítica depende de la fuente de molibdeno y de la temperatura de preparación de los sólidos, ya que los parámetros estructurales, valores texturales e interacción con el soporte son consecuencia directa de las condiciones empleadas en las tres rutas de impregnación. El estudio de la estabilidad térmica sugiere en línea general que la estabilidad de los mismos se mantiene a lo largo del tiempo de reacción. Para los tres métodos de síntesis estudiados se obtuvo, bifenilo (BF) como único producto de reacción.

Agradecimientos

Agradecemos al CDCHTA-ULA por el financiamiento a través del proyecto C-1962-15-08-ED para el desarrollo de este trabajo.

Referencias

1. A Stanislaus, A Maradi, MS Rana. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. *Catal. Today*, **153(1)**, 1-68. (2010).
2. A Startsev. The Mechanism of HDS Catalysis. *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **37(3)**, 353-423 (1995).
3. DIRECTIVA 2009/30/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO. *DOUEL* (**140**), (2009).
4. H Li, M Li, Y Chu, F Liu & H Nie. Effect of different preparation methods of MoO₃/Al₂O₃ catalysts on the existing states of Mo species and hydrodesulfurization activity. *Fuel*, **116**, 168-174. (2014).
5. F Liu, S Xu, L Cao, Y Chi, T Zhang & D Xue. A comparison of NiMo/Al₂O₃ catalysts prepared by impregnation and coprecipitation methods for hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *The Journal of Physical Chemistry C*, **111(20)**, 7396-7402 (2007).
6. A Wang, Y Wang, Y Chen, X Li, P Yao, T Kabe. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over Mo-based catalysts supported by siliceous MCM-41. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **142**, 795-798 (2002).
7. M Souza, A Pedrosa, J Cecilia, A Gil-Mora & E Rodríguez-Castellón. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over PtMo/MCM-48 catalysts. *Catal. Comm.*, **69**, 217-222 (2015).
8. M Quintero, M Pérez, F Imbert, P Rodríguez, M Villarroel, C Lugo & J Brito. Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno sobre catalizadores mono y bimetalicos (Mo; MoNi) soportados sobre mesoporoso MCM-41. *Av. Quim.*, **10(1)**, 21-32 (2015).
9. E García, P Rodríguez, A Lobo, P Hoffman, A Uzcátegui, M Villarroel & F Imbert. Isomerización de m-xileno sobre MCM-48 impregnada con ácido tungstenofosfórico. *Av. Quim.*, **5(2)**, 99-105 (2010).
10. J Rondón. Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en catalizadores de Mo soportados sobre el material nanoporoso MCM-48. Trabajo Especial de Grado (MSc). Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias. Mérida-Venezuela (2011).
11. A Corma. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chem. Rev.*, **97(6)**, 2373 (1997).
12. M Hussain, S Song, J Lee & 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).
13. X Wu, A Mahalingam, Y Wan, M Alterman. Fast microwave promoted palladium-catalyzed synthesis of phthalides from bromobenzyl alcohols utilizing DMF and Mo(CO)₆ as carbon monoxide sources. *Tetrahedron Lett.*, **45(24)**, 4635-4638 (2004).
14. International Centre for Diffraction Data. Ficha N° 00-009-0312. PDF2-2004.
15. A Barbosa, A Vega, E De Río. Hidrodesulfuración de crudos de petróleo: Base para el mejoramiento de combustibles. Una revisión. *Av. Cien. Ing.*, **5(3)**, 37-60 (2014).
16. S Brunauer, US Deming, W Deming & E Teller. On a theory of the Van der Waals adsorption of gases. *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1723 (1940).
17. G Alonso, RR Chianelli, S Fuentes. Molybdenum sulfide/carbide catalysts. US Patent Application Publication US 2005, 0059545. (2005).
18. JM Kim, R Ryoo. Synthesis of MCM-48 single crystals. *Chemical Communications*, (**2**), 259-260. (1998).

19. Z Huang, W Bensch, L Kienle, S Fuentes, G Alonso, C Ornelas. SBA-15 as support for Ni–MoS₂ HDS catalysts derived from sulfur-containing molybdenum and nickel complexes in the reaction of HDS of DBT: An all sulfide route. **Catal. Lett.**, **127(1-2)**, 132-142 (2009).
20. L Alvarez, J Espino, C Ornelas, J Rico, M Cortez, G Berhault, G Alonso. Comparative study of MoS₂ and Co/MoS₂ catalysts prepared by ex situ/in situ activation of ammonium and tetraalkylammonium thiomolybdates. **J. Mol. Catal. A: Chem.** **210**. 105-117 (2004).
21. R Huirache-Acuña, R Nava, C Peza-Ledesma, J Lara-Romero, G Alonso-Núñez, B Pawelec, E Rivera-Muñoz. SBA-15 Mesoporous Silica as Catalytic Support for Hydrodesulfurization Catalysts—Review. **Materials**, **6(9)**, 4139-4167 (2013).