

# Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno sobre catalizadores MoNi soportados sobre MCM-41

## Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalysts by MoNi supported on MCM-41

Quintero Mahiceth <sup>a,\*</sup>, Perez Manuel <sup>a</sup>, Imbert Fredy <sup>a</sup>, Rodriguez Pedro <sup>a</sup>, Villarroel Marlín <sup>a</sup>, Lugo <sup>a</sup> Claudio <sup>\*\*</sup>, Brito Jaquín <sup>b</sup>

<sup>(a)</sup>Laboratorio de Cinética y Catálisis, Facultad de Ciencias. Departamento de Química. Universidad de Los Andes, Mérida 5101.

<sup>(b)</sup>Laboratorio de Físicoquímica de Materiales, Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, IVIC, Altos de Pipe, carretera Panamericana km 11, Caracas.

\* mahiceth.quintero@gmail.com

### Resumen

Se prepararon los catalizadores del tipo MoS<sub>2</sub> y MoNiS<sub>2</sub> soportados sobre un material mesoporoso, mediante dos rutas: a) sulfuración directa con azufre y b) formación del carburo metálico y su posterior sulfuración. Los catalizadores se caracterizaron empleando difracción de rayos X y área superficial. La actividad catalítica se evaluó en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, en un sistema de flujo continuo y reactor de lecho fijo a 350°C. Los resultados demuestran que los catalizadores obtenidos mediante sulfuración directa no presentan fases cristalinas correspondientes a MoS<sub>2</sub> o MoNiS<sub>2</sub>, sino a Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> y NiSO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>, las cuales están presentes por la ruta de formación del carburo metálico y luego sulfurando. En los sólidos preparados mediante este último método se encuentran las fases Mo, Mo<sub>2</sub>C y Ni<sub>2</sub>Mo<sub>4</sub>C. Estos catalizadores tienen menor área superficial que los obtenidos mediante sulfuración directa. La actividad catalítica demostró que los catalizadores obtenidos por sulfuración directa son más activos que los sintetizados mediante carburación.

**Palabras claves:** MoS<sub>2</sub> y MoNiS<sub>2</sub>; Hidrodesulfuración; dibenzotiofeno; carburos de molibdeno y níquel.

### Abstract

MoNiS<sub>2</sub> and MoS<sub>2</sub> catalysts were prepared supported on mesoporous material. Two ways: a) direct sulfiding with sulfur and b) formation of the metal carbide and subsequent sulfiding. The catalysts were characterized using X ray diffraction and surface area. The catalytic activity was evaluated in the hydrodesulfuration reaction of dibenzothiophene, through a continuous flow system in a fixed bed reactor at 350 °C. The results demonstrate that the catalysts obtained by direct sulphidation have no crystalline phases corresponding to MoNiS<sub>2</sub> or MoS<sub>2</sub>. By direct sulfurization phases corresponding to Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> and NiSO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>, are obtained which is not the case by the way of carbide formation metal and then sulfiding. In solid prepared by the latter method the phases are Mo, Mo<sub>2</sub>C and Ni<sub>2</sub>Mo<sub>4</sub>C. These catalysts showed less surface area than those obtained through direct sulphidation. The catalytic activity proved that catalysts obtained by direct sulfurization are more active than those synthesized by carburization.

**Keywords:** MoS<sub>2</sub> and MoNiS<sub>2</sub>, hydrodesulfuration, dibenzothiophene, carbides of molybdenum and nickel

### 1 Introducción

La economía de un país en vías de desarrollo depende en gran medida de la explotación y aprovechamiento de sus recursos naturales. El petróleo representa uno de los pilares más fuertes sobre los que se soporta la estructura económica de Venezuela y, en general, de los países petroleros; es por eso que en estos países las actividades relacionadas con su

explotación son de interés y objeto de investigación.

La hidrodesulfuración (HDS) es una reacción utilizada en el hidrotatamiento (HDT) de cortes petroleros en presencia de hidrógeno y un catalizador, lográndose con esto, la remoción del H<sub>2</sub>S, lo que produce, tanto la disminución de la corrosión de las tuberías aguas abajo, como evita el envenenamiento de catalizadores de otros procesos y reduce las emisiones contaminantes que contribuyen a la lluvia ácida (Startsev 1995). Además, muchos catalizadores que

son utilizados en el procesamiento de las fracciones del petróleo no pueden tolerar el azufre y/o metales presentes en el crudo, por lo cual, una gran parte de las corrientes de los derivados petrolíferos en una refinería deben ser sometidos a HDT para eliminar también los contaminantes metálicos (un proceso conocido como de metalación o desmetalación). De todo lo anterior, se puede apreciar la importancia de entender y controlar el comportamiento de la reacción de HDS, cuya intensidad varía en relación con las condiciones de reacción, el catalizador utilizado (generalmente NiMo o CoMo/alúmina) y la concentración de heteroátomos en las corrientes tratadas (Startsev 1995).

Entre los principales estudios sobre los catalizadores para HDS se encuentran las investigaciones sobre el comportamiento del catalizador de MoS<sub>2</sub> con Co y Ni como promotores donde se determina 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 MoS<sub>2</sub>, dando como resultado la formación de una gran cantidad de sitios de CoMoS y NiMoS. La adición del promotor al catalizador no sólo cambia la actividad catalítica sino también la porosidad y la morfología del catalizador de MoS<sub>2</sub>. Este presenta un área superficial de 320 m<sup>2</sup>/g y un volumen de poro grande de 0,72 cm<sup>3</sup>/g. Después de la adición de los promotores, se observa una disminución significativa del volumen de poro y del área superficial para los catalizadores del sulfuro de NiMo y de CoMo, cuyas áreas superficiales son de 201 y 196 m<sup>2</sup>/g respectivamente. Los patrones de difracción de rayos X (XRD) obtenidos (Yoosuk y col. 2008), demuestran que no todo el promotor se encuentra formando especies CoMoS o NiMoS, sino que también podría formar una fase separada de sulfuro como Ni<sub>3</sub>S<sub>4</sub> y Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>. 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, también se ha estudiado el efecto del tipo del precursor (sulfato y nitrato) y el método de síntesis para la obtención de los catalizadores carburados de Fe-Mo, Co-Mo y Ni-Mo en la HDS de tiofeno (Puello y col., 2008) encontrando que la actividad de los carburos obtenidos por el método carbotérmico (temperatura programada en una atmósfera de H<sub>2</sub> puro) con sulfato como precursor, es mayor que la de los sólidos obtenidos por el método convencional (temperatura programada en una atmósfera de CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> 1:4), usando nitrato como precursor. Según los resultados de espectroscopía de fotoelectrones por rayos X (XPS), los catalizadores obtenidos mediante el método carbotérmico presentan especies con estados de oxidación Mo<sup>4+</sup> y Mo<sup>6+</sup>, mientras que el método convencional genera una mayor cantidad de especies reducidas (Mo<sup>δ+</sup>). Los autores relacionan la actividad catalítica con la presencia de Mo<sup>4+</sup>.

En estudios sobre catalizadores bimetálicos de CoMo modificados con fósforo, soportados sobre MCM-41 (Córdova 2009), los catalizadores obtenidos se someten a un pretratamiento de reducción-sulfuración, para luego esti-

mar su actividad catalítica en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno. Los análisis por difracción de rayos X muestran que el MCM-41 de partida presenta un patrón de cuatro picos, característico de la estructura hexagonal de este material; y que en los sistemas catalíticos, las fases predominantes son MoO<sub>3</sub> y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Otro estudio (Córdova 2009) determina que los metales cobalto y molibdeno están en sus estados de oxidación más estables, Co<sup>2+</sup> y Mo<sup>6+</sup> respectivamente. Sin embargo, mediante XPS no se pudo observar la presencia del fósforo, posiblemente debido a la migración de éste hacia la matriz de los poros. La mayor actividad obtenida es para el catalizador de CoMo/MCM-41 sin fósforo. La adición de este elemento a los catalizadores origina un efecto inhibitor para la reacción.

En otra investigación (Rondón 2011) se estudian los catalizadores de Mo soportados sobre el material nanoporoso MCM-48 en la reacción de HDS de dibenzotiofeno (DBT). Estos catalizadores se preparan 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 de este tipo, cuando se preparan bajo condiciones adecuadas, se pueden usar como soporte efectivo para los catalizadores de hidrodesulfuración. Se observa la formación de pequeños cristales de MoS<sub>2</sub> en el orden de los nanómetros, lo que resulta en una alta dispersión. La HDS de DBT procede única y exclusivamente por la vía de desulfuración directa (DDS), ya que la selectividad es de 100% hacia el bifenilo. La conversión de la reacción para estos catalizadores es mayor del 60%, dando excelentes resultados para los catalizadores sulfurados con azufre elemental.

El mismo estudio, muestra la presencia de Mo<sup>4+</sup> para todos los catalizadores, por lo que se le atribuyen a la presencia de esta fase la actividad catalítica del sólido.

En una investigación más reciente (Contreras 2012), se prepara un catalizador de MoS<sub>2</sub> mediante la vía de carburación, utilizando el método de Puello y col., (op. cit. 2008) sólo que la sulfuración se realiza con azufre elemental y la fase activa se soporta en un material mesoporoso de tipo MCM-48. En otro estudio (Contreras 2012) se estudia los efectos de la variación del tiempo (1, 2 y 3 h) y la temperatura (700, 800°C) de carburación, encontrándose que las condiciones óptimas son 1 hora de carburación a 700°C.

El objeto del presente trabajo es comparar la actividad catalítica de los sistemas MoS<sub>2</sub> y NiMoS<sub>2</sub> preparados vía sulfuración directa con azufre elemental versus los preparados vía previa carburación, así como evaluar el efecto del soporte mediante comparación con los resultados de otros estudios.

## 2. Parte experimental

### 2.1. Preparación de los catalizadores

#### 2.1.1-Mediante sulfuración directa con azufre elemental

La incorporación de molibdeno al soporte se realizó usando la siguiente metodología (Rondón 2011). A 0,85g del soporte se adiciona 0,41g de hexacarbonilo de molibdeno ( $\text{Mo}(\text{CO})_6$ , (Strem Chemicals 99%) para incorporar 15% en peso de Mo; posteriormente se añaden 0,14g de azufre elemental (Merck 99%) para la formación de  $\text{MoS}_2$ . Luego, la mezcla se transfiere a un vaso de precipitado de 500mL, donde se adicionan 50mL de n-heptano como solvente orgánico (J. T. Baker Chemical 99,8%) por cada gramo de mesoporoso, colocar en el autoclave y se lleva a una presión de 100psi de  $\text{H}_2$  (AGA U.A.P). La mezcla resultante se calienta hasta 250°C bajo agitación por un tiempo de reacción de 4h. El sólido obtenido se seca durante 24 h a 120°C.

Para la co-impregnación de níquel y de molibdeno sobre el soporte se procede de manera muy similar a la del apartado anterior. Se pesa la misma cantidad del  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  junto con 0,42g de acetato de níquel ( $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , (Aldrich 99%) para impregnar al soporte con 15% de Mo y 10% de Ni. A esta mezcla se le añade el azufre elemental y el n-heptano y se lleva a igual presión de. La mezcla resultante se calienta también hasta 250°C, 4 h y el sólido obtenido se seca durante 24 h a 120°C.

#### 2.1.2- Mediante la formación del carburo metálico y su posterior sulfuración

La adición de molibdeno sobre 0,85g de soporte se realiza mediante la descomposición del 0,41g de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  para incorporar 15% en peso de Mo. A continuación, la mezcla se transfiere a un autoclave, donde se adicionan 50mL de heptano por cada gramo de mesoporoso no ordenado y se lleva a una presión de 100psi de  $\text{H}_2$  (AGA U.A.P). La mezcla resultante se calienta hasta 250°C, bajo agitación por un tiempo de impregnación de 4 h. El sólido obtenido se durante 24 h a 120°C.

La carburación se realiza en un reactor tubular de cuarzo con una frita porosa (Puello y col., 2008) mediante un flujo constante de 100mL/min de la mezcla  $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 20:80$  a una velocidad de calentamiento de 5°C/min desde temperatura ambiente hasta 700°C, temperatura a la que se deja el sólido por 1h.

Una vez carburado el catalizador, se procede a sulfurarlo de la siguiente manera: se pesa una cantidad específica de  $\text{Mo}_2\text{C}$  soportado y la cantidad estequiométrica de azufre elemental para la formación de  $\text{MoS}_2$ . A continuación se transfiere la mezcla a un reactor, donde se adicionan heptano y se eleva la presión a 100psi con  $\text{H}_2$  (AGA U.A.P). La mezcla resultante se calienta desde temperatura ambiente hasta 250°C por 4h. Posteriormente se seca durante 24 h a

120°C. Para obtener el catalizador del tipo  $\text{NiMoS}_2$  vía carburación, se procede de igual manera, adicionando la cantidad apropiada de acetato de níquel [ $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ] a la mezcla con el fin de incorporar un 10% de Ni al catalizador.

La Tabla 1 muestra las especificaciones de los catalizadores desarrollados.

Tabla 1. Especificación de los catalizadores

Nombre	Especificación
MoS2	MoS2/MCM-41 sulfurado a 250°C por 4h
MoNiS	MoNiS2/MCM-41 (Mo 15%, Ni 10%), sulfurado a 250°C por 4h
MoCS	MoS2/MCM-41, carburado a 700°C por 1h, sulfurado a 250°C por 4h
MoNiCS	MoNiS2/MCM-41 (Mo 15%, Ni 10%), carburado a 700°C por 1h, sulfurado a 250°C por 4h

### 2.2- Caracterización

Los sólidos sintetizados fueron caracterizados por Difracción de rayos X en polvo (DRX), empleando un difractómetro Siemens modelo D5005. El generador trabajó a 40kV y 30mA con una radiación  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ), con rendija receptora fija en 0,2 mm. La rendija de divergencia variable fue ajustada a 1mm. Se barrió un rango de  $2\theta$  comprendido entre 1,5° a 10°, con un paso de barrido de 0,020° y un tiempo de paso de 0,8s. Para identificar por comparación las fases presentes en los catalizadores se utilizó el software X'Pert High score Plus 2.1 (ICCD del X'Pert High Score®) el cual permitió manejar la base datos PDF2-2004.

Los análisis de área superficial se realizaron en un equipo QuantaSorb® Jr. Sorption system. Q5JR-2, mediante el método de un solo punto.

### 2.3- Pruebas catalíticas

Las pruebas catalíticas de hidrodesulfuración se llevaron a cabo en reactores de pyrex, de lecho fijo, en corriente continua con flujo descendente, a una temperatura de reacción de 350°C con una masa de catalizador de 0,200g. La mezcla de 1% de dibenzotiofeno DBT (Aldrich, 98%) en n-decano (sigma >99%), que tiene 1% en peso de tolueno (Sigma >99%) como patrón interno, se inyectó mediante una bomba de desplazamiento variable que permitió modificar la velocidad de inyección. El flujo de la mezcla fue de 3 mL/h. Las muestras fueron sometidas a un pretratamiento a 450°C en flujo de nitrógeno  $\text{N}_2$  (AGA UAP) de 30 mL/min durante 1 hora. Como gas portador de la reacción se empleó hidrógeno  $\text{H}_2$  (AGA UAP) con una velocidad de flujo de 20mL/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  $\text{H}_2\text{S}$  formado. El análisis de los productos se realizó con un cromatógrafo de gases Agilent 6890 con detector de ionización en llama, columna capilar

PONA, calibrado para este análisis.

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1- Difracción de Rayos X (DRX)

##### 3.1.1- Catalizadores obtenidos mediante sulfuración directa con azufre

En la figura 1, se muestra el patrón de DRX correspondiente al catalizador  $\text{MoS}_2$  soportado. Se observa una señal ancha de baja intensidad entre valores de  $2\theta$  de 20 y  $30^\circ$ , correspondiente a la fase amorfa atribuida al soporte; además, demuestra la ausencia de la fase cristalina del sulfuro de molibdeno, que puede encontrarse muy bien distribuida sobre los canales del soporte mesoporoso con un tamaño nanométrico, el cual es difícil de detectar por el método de DRX (Hussain y col., 2006).

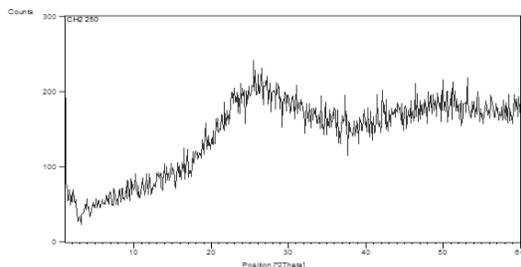


Fig. 1. Difractograma del catalizador de  $\text{MoS}_2$  sulfurado directamente.

El patrón de DRX para el catalizador promovido se muestra en la figura 2. Las fases que predominan en este catalizador son las correspondientes a  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  (patrón rojo) y  $\text{NiSO}_4(\text{H}_2\text{O})_6$  (patrón azul), las cuales fueron identificadas mediante la comparación con la base de datos correspondientes. La estructura esperada  $\text{NiMoS}_2$ , no se observó, posiblemente debido a las mismas razones explicadas para el catalizador de sulfuración directa. Tampoco se observó la presencia de picos correspondientes a  $\text{MoS}_2$ , lo cual concuerda con los resultados reportados por otro estudio (Pedraza y col., 2000), donde se concluye que la presencia del promotor (específicamente níquel) inhibe el crecimiento de los cristales de  $\text{MoS}_2$ .

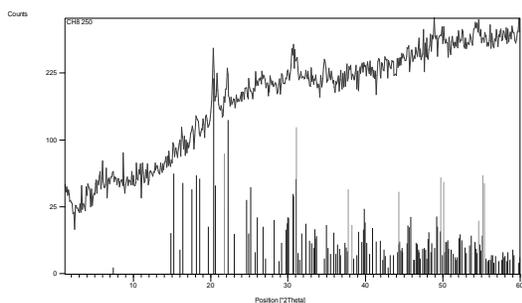


Fig. 2. Difractograma del catalizador de  $\text{NiMo}$  sulfurado directamente.

##### 3.1.2- Catalizadores obtenidos mediante la formación del carburo metálico y su posterior sulfuración

En la figura 3 se muestra el difractograma del catalizador,  $\text{MoCS-250}$ . La fase presente ( $\text{Mo}_2\text{C}$ ) se identificó de nuevo por comparación con la base de datos lo que indica que el catalizador se sulfuró parcialmente por la presencia de  $\text{Mo}_2\text{C}$  aún después de sulfurar.

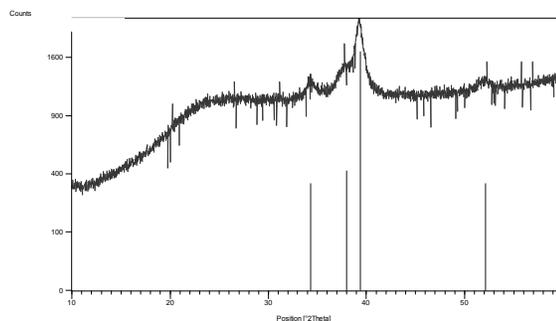


Fig. 3. Difractograma del catalizador de  $\text{Mo}$  por carburación y posterior sulfuración.

En relación con el catalizador promovido (ver figura 4), hay señales que pueden corresponder a las fases de  $\text{Mo}_2\text{C}$  (línea azul) y  $\text{Ni}_2\text{Mo}_4\text{C}$  (línea verde) identificadas una vez más mediante la comparación con la base de datos.

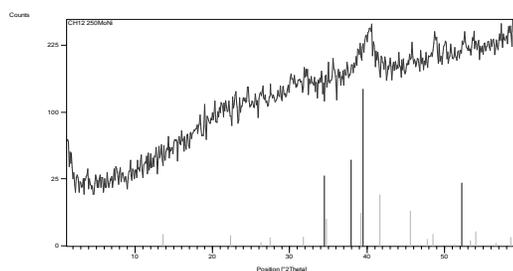


Fig. 4. Difractograma del catalizador de  $\text{NiMo}$  carburado y sulfurado.

Como se observa una vez más la presencia de la fase- $\text{Mo}_2\text{C}$  después de la sulfuración, se considera que no todo el carburo de molibdeno se logró sulfurar. En consecuencia, es posible que este sistema catalítico sea menos activo que el obtenido por sulfuración directa. Cabe mencionar que bajo esta modalidad de sulfuración, las fases de  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  y  $\text{NiSO}_4(\text{H}_2\text{O})_6$ , presentes mediante sulfuración directa no se encuentran presentes.

#### 4. Área superficial de punto único.

En la tabla 2, se presentan las áreas superficiales determinadas por el método de un solo punto, en ella se ob-

serva, que el material mesoporoso presentó una elevada área superficial de  $931\text{m}^2/\text{g}$ , sin embargo, al incorporar la fase activa ( $\text{MoS}_2$ ) disminuye el área superficial; Las condiciones, a las cuales se somete el sólido mesoporoso ( $P_{\text{H}_2} = 100$  psi,  $T = 200\text{-}300^\circ\text{C}$ ), para incorporar la fase activa y el factor de dilución, producen un cambio en la textura del material mesoporoso y por tanto ser causa de una disminución del área superficial.

También es importante mencionar, que aunque los factores descritos anteriormente pueden producir la disminución del área superficial, la fase de Mo dispersada y ubicada en la superficie del catalizador, puede afectar, los centros de la fase activa podrían estar depositados 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 (Van Veen y col.,1987).

**Tabla 2.** Área superficial de los catalizadores

Catalizadores	Área Superficial Específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
Soporte	931
$\text{MoS}_2$ sulfurado	491
$\text{NiMoS}$ sulfurado	478
$\text{MoCS}$ carburado y sulfurado	262
$\text{NiMoCS}$ carburado y sulfurado	305

Los valores de área superficial para los catalizadores obtenidos mediante carburación son inferiores a los sintetizados mediante sulfuración directa. Esta disminución del área superficial se puede atribuir a dos factores, a la presencia de las fases  $\text{Mo}_2\text{C}$  y  $\text{Ni}_2\text{Mo}_4\text{C}$  que pueden encontrarse entre los poros del mesoporoso y por tanto pueda disminuir el área porosa por unidad de masa a las condiciones de preparación de los sólidos para su carburación, que pueden favorecer un colapso de la estructura mesoporosa, que aporta la mayoría del área superficial al catalizador final (Van Veen y col., 1987).

### 5. Pruebas catalíticas

En la figura 5, se presentan los resultados de conversión para el catalizador de Mo sulfurado directamente. Estos análisis fueron realizados por triplicado con el fin de estudiar la reproducibilidad de los datos. Se observa que dicho catalizador presenta una gran estabilidad durante los 100min de reacción. La conversión obtenida es del 58%.

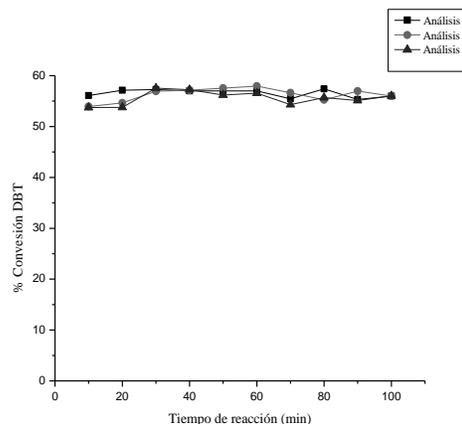


Fig. 5. Conversión de DBT para el catalizador de Mosulfurado directamente.

El catalizador promovido con un 10% de Níquel (figura 6), alcanzó una conversión promedio de 62 %. Se puede observar que la presencia de Ni mejora la actividad catalítica acorde a lo reportado por otros investigadores (Van Veen y col., 1987).

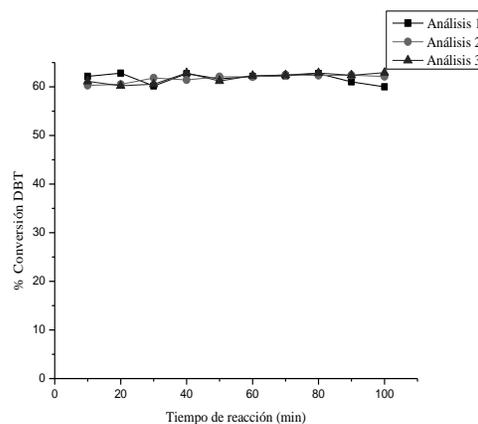


Fig. 6. Conversión de DBT para el catalizador NiMo obtenido mediante sulfuración directa.

El catalizador de molibdeno carburado y luego sulfurado, presentó una conversión promedio de 43% (ver figura 7) la cual es inferior a la obtenida con el catalizador sulfurado directamente, esto debido a que los catalizadores carburados y luego sulfurados, no presentan una sulfuración completa, dicha fase sulfurada, es la fase más activa. La conversión para el catalizador níquel-molibdeno carburado y sulfurado fue del 45%, presentando mayor conversión que catalizador sin promover, obteniendo mediante la misma técnica (figura 8). Dicho comportamiento se debe nuevamente a las fases presentes en el catalizador, tal como se muestra en los difractogramas( $\text{Ni}_2\text{Mo}_4\text{C}$ ).Es probable que la fase  $\text{Ni}_2\text{Mo}_4\text{C}$  le aporte actividad al catalizador promovido, debido a la presencia del Ni.

Al comparar la actividad de los catalizadores obtenidos por ambas vías, se puede observar que los catalizadores ob-

tenidos por sulfuración directa, presenta ligeramente mayor conversión. Esto puede atribuirse a una mayor formación de los sitios activos, que conlleva a una mayor probabilidad de reacción que para los catalizadores obtenidos mediante vía carburación.

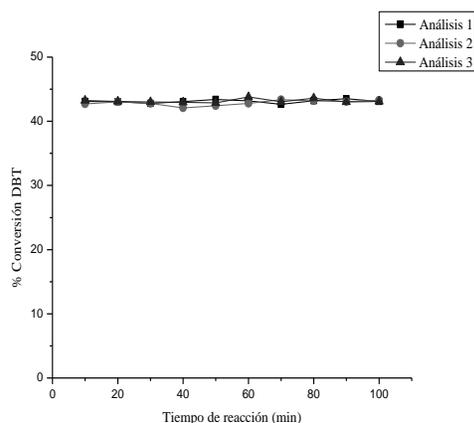


Fig. 7. Conversión de DBT para el catalizador de NiMo sulfurado directamente.

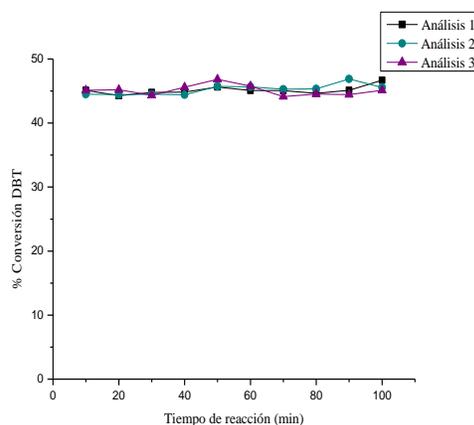


Fig. 8. Conversión de DBT para el catalizador de NiMo carburado y sulfurado.

Los catalizadores carburados no presenta sulfuración completa del molibdeno por lo cual la cantidad de sitios activos  $\text{MoS}_2$  y  $\text{NiMoS}_2$  es menor.

## 6. Selectividad

Según los datos obtenidos mediante cromatografía de gases, el único producto conseguido después de la reacción de hidrodesulfuración de DBT fue el bifenilo (BF), en consecuencia la hidrodesulfuración del DBT se realizó mediante la ruptura de los enlaces C-S conservando la aromaticidad

de los anillos y produciendo bifenilo (BF), esta ruta se denomina sulfuración directa (DDS) (González 2009, Houalla y col., 1980).

Una de las razones por la cual esta vía se ve beneficiada es debido a los sitios activos formados en la superficie del catalizador, tanto sitios Lewis como sitios Brönsted (Mi-join y col., 2001, Lipsch y col., 1969), Algunos de tales sitios se forman, 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 Brönsted y que se encuentren más externamente en la superficie del catalizador los cuales son sitios mucho más fáciles de acceder para el reactivo; Estos sitios son los responsables de la hidrogenólisis. Además, es importante resaltar que la desulfuración directa es una reacción mucho más rápida (velocidad de reacción  $2,8 \cdot 10^{-5}$ ) que la hidrogenación (velocidad de reacción  $4,2 \cdot 10^{-8}$ ) según varios autores (Houalla y col., 1980; Mi-join y col., 2001).

## 7. Conclusiones

El método desulfuración que se use en la preparación del catalizador afecta las fases presentes en los sólidos obtenido se influye sobre actividad catalítica. Las características texturales del mesoporo son modificadas mediante la impregnación de la fase activa.

La introducción de níquel a la fase activa, juega un papel importante como promotor ya que mejora la actividad catalítica de los catalizadores independientemente del método de sulfuración. El método de sulfuración influye en la actividad catalítica para la HDS de BDT, debido a las fases formadas por cada vía, en especial la vía de carburación, que presenta fases carburadas evitando una sulfuración completa y presentando menos sitios activos.

La estabilidad de todos los catalizadores no varía mucho en función del promotor añadido y del método de sulfuración, por lo que son catalizadores estables durante los primeros 100 minutos de reacción. La vía de sulfuración y la presencia del promotor no afecta la selectividad ya el único producto obtenido para todos los catalizadores fue el bifenilo.

## 8. Agradecimiento

Al Dr. Joaquín Brito del Centro de Química, Laboratorio de Físicoquímica de Superficie de la Universidad de los Andes (ULA), a las doctoras. Gema González y Lisbeth Lozada y la Lic. Damaris Soto del Centro de Ingeniería de Materiales y Nanotecnología del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), al Instituto de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, (UCV), al Laboratorio de Cristalografía de la Facultad de Ciencias de la ULA por los patrones de difracción de rayos-X de ángulos convencionales, al LAQUEM Facultad de Ciencias, ULA, por las micrografías de Microscopía Electrónica de Barrido y los análisis de EDX.

**Referencias**

Blin J, Oti Jacques C, Herrier G, Bao-Lian S, 2001, Kinetic study of MCM-41 synthesis, *International Journal of Inorganic Materials*, Vol. 3, pp 75-86.

Contreras L, 2012, Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en catalizadores de Mo preparados vía carburación y soportados sobre MCM-48, Tesis de Pregrado. Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Química. Mérida-Venezuela, 30-33.

Córdova T, 2009, 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 hidrodesulfuración, Tesis de postgrado Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre, Escuela de Ciencias, Departamento de Química. Cumana-Venezuela 55-70.

Gonzalez S, 2009, "Comparing the hydrodesulfurization reaction of thiophene on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported CoMo, NiMo and NiW sulfide catalysts", *Catalysis Letters*, Vol. 97 pp 131-139.

Houalla M, Broderick D, Sapre V, Nag K, Beer V, Gates C, Kwart H, 1980, Hidrodesulfurization, *Journal of Catalysis*, Vol. 61, pp 523-527.

Hussain M, Song S, Ihm S, 2006, Characteristics of CoMo Catalysts Supported on modified MCM-41 and MCM-48 Materials for Thiophene Hydrodesulfurization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 45, No 2, pp 536-543.

Lipsch J, Schuit G, 1969, The CoO-MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst II. The Structure of the Catalyst, *Journal of Catalysis*, Vol. 15 No 2, pp 174-178.

Mijoin J, Pérot G, Bataille F, Lemberon J, 2001, Mechanistic considerations on the involvement of dihydrointermediates in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene-type compounds over molybdenum sulfide catalysts, *Catalysis Letters*, Vol. 71, pp 3-4.

Pedraza F, Fuentes S, 2000, Ni-Mo and Ni-W Sulfide Catalysts Prepared by Decomposition of Binary Thiometallates, *Catalysis Letters*, Vol. 65 (1-3), pp 107-113.

Puello-Polo E, Brito J, 2008, Effect of the type of precursor and the synthesis method on thiophene hydrodesulfurization activity of activated carbon supported Fe-Mo, Co-Mo and Ni-Mo carbides. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 281, pp 85-92.

Rondón J, 2011, Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en catalizadores de Mo soportados sobre el material nanoporoso MCM-48. Tesis de maestría Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Química. Mérida-Venezuela, pp 62-65.

Startsev A, 1995, The Mechanism of HDS Catalysis. *Catalysis Reviews-science and Engineering*, Vol. 37 No 3, pp 353-423.

Van Veen J, Gerkema E, Van der Kraan A, Knoester A, 1987, A real support effect on the activity of fully sulphided CoMoS for the hydrodesulphurization of

thiophene, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, Vol. 22, pp 1684-1687.

Yoosuk B, Hyung J, Song C, A, 2008, Highly active MoS<sub>2</sub>, CoMoS<sub>2</sub> and NiMoS<sub>2</sub> unsupported catalysts prepared by hydrothermal, *Catalysis Today*, Vol. 130, pp 14-23.

**Recibido:** 19 de febrero de 2015

**Aceptado:** 19 de abril de 2016

**Quintero V. Mahiceth C.**, Doctora en Química Aplicada, mención Estudio de Materiales, 2014, Universidad de Los Andes. Docente en la Universidad Politécnica Territorial de Mérida Kleber Ramírez.

**Pérez C., Manuel A.**, Magister Scientiae en Química Aplicada, mención Estudio de Materiales, 2012, Universidad de los Andes. Investigador, Correo electrónico: manuel.perezc@gmail.com

**Imbert, Fredy E.**, Post-Doctorado en Química, 1993, Université de Poitiers, Francia. Docente (Jubilado) de la Universidad de los Andes, Laboratorio de Cinética y Catálisis, Correo electrónico: fredy.imbert@gmail.com

**Rodríguez S., Pedro J.**, Licenciado en Química, 2002, Universidad de los Andes. Docente (ordinario) de la Universidad de los Andes, Laboratorio de Cinética y Catálisis, Correo electrónico: pedrojr@gmail.com

**Villarroel Marlin**, Magister Scientiae en Química Aplicada, mención Estudio de Materiales, 2014, Universidad de los Andes. Investigador, Laboratorio de Cinética y Catálisis, Correo electrónico: marlinvillarroel@ula.ve

**Lugo G., Claudio A.**, Magister Scientiae en Química Aplicada, mención Estudio de Materiales, 2009. Docente (Ordinario) de la Universidad de los Andes, Laboratorio de Cinética y Catálisis, Correo electrónico: claudiolugo@ula.ve ; claudiolugo2005@hotmail.com

**Joaquín Brito**, Doctor en Química. Investigador en el Instituto Venezolano de Investigación Científica (IVIC), Laboratorio de Fisicoquímica de Superficie, Correo electrónico: joabrito@ivic.ve

