

VII.4. Precursores catalíticos NiMoS_xC_y y CoMoS_xC_y no soportados en presencia del surfactante CTAB, usando como solvente un poliol (co-surfactante)

VII.4.1. Síntesis del precursor NiMoS_xC_y en presencia del CTAB y etilenglicol

En la sección VII.3. se optimizó la síntesis del sulfuro de molibdeno en presencia del surfactante CTAB. Basado en las evidencias experimentales se extendió la síntesis a los precursores en presencia de los promotores Ni y Co.

Se sintetizó el sulfuro bimetálico NiMoS_xC_y en presencia del surfactante CTAB/etilenglicol, siguiendo el protocolo de síntesis mostrado en la sección V.2.1.3.2. La Tabla 18 muestra los resultados del análisis químico (ICP) y elemental (CHNS), del precursor obtenido, después de la calcinación a 450°C en corriente de N₂ a 1 atm de presión.

Tabla 18. Evaluación estructural de las variables físicas mas significativas del sulfuro bimetálico NiMoS_xC_y, sintetizado en presencia del surfactante CTAB y co-surfactante etilenglicol, bajo tratamiento térmico con N₂

Sulfuro Bimetálico NiMo	AQ (ICP)(%)		EA (CHNS) (%)			Relación molar Ni/Mo	Tamaño del cristal (nm)(§)	Área S _{BET} (m ² /g)	Ni / Ni + Mo	Estequiometría mas probable
	Mo	Ni	S	C	N					
NiMoS _x C _y	43.13	9.50	18.41	18.71	0.97	0.36	8.1(0.1)	154.60(1.25)	0.26	Mo _{2.78} NiS _{3.54} C _{9.25}

Condiciones de síntesis: Precursores metálicos (masa de MoCl₅ = 3.3578 g y masa de NiCl₂·6H₂O = 1.7661 g, relación metálica Ni/Mo = 0.37)/50 mL etilenglicol, masa Li₂S (1.5870 g) + 40 mL de etilenglicol + 10 mL H₂O + CTAB (2.1260 g), temperatura de reflujo 160°C, 1000 rpm/min, 1h de homogenización, 0.1 mL de HClO₄, 24h de reacción, 24h de secado en estufa a 100°C en corriente de N₂, calcinación a 450°C, en corriente de N₂, rampa de calentamiento de 5°C/min. La velocidad de adición de los sustratos se estableció en 50 µL/min. Las relación de masas usadas de precursor metálico y surfactante son análogas a las mostradas en la tabla 10 (Mo/CTAB), con una relación en peso de MoCl₅: CTAB 1:0.45.

§ Se realizó el ajuste usando el software MDI Jade (FWHM curve) basado en la ecuación de Debye-Scherrer

n.o. no observado (<0.01).

A través de EDX-SEM, se observó la presencia de %Br < 0.05

La precipitación de una solución homogénea de una mezcla de precursores metálicos de relación teórica Ni/Mo 0.48 en presencia de un precursor de azufre y el surfactante CTAB, usando como solvente etilenglicol, permitió obtener un sulfuro

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

bimetálico mixto del tipo NiMoS_xC_y cuya estequiometría fue $\text{Mo}_{2.78}\text{NiS}_{3.35}\text{C}_{9.25}$, y una relación $\text{Ni}/\text{Mo} = 0.36$, además de una alta concentración de azufre y carbón, de 18.41% y 18.71%, respectivamente. El sulfuro obtenido tiene un tamaño de cristal, estimado a través de la ecuación de Debye-Scherrer de 8(0.1) nm.

VII.4.1.1. XRD del sulfuro bimetálico NiMoS_xC_y

A través de XRD (Figura 62) se observa la formación del sulfuro mixto NiMoS_xC_y con una estequiometría variable. Muchos de los picos del patrón de XRD pueden ser asignados con la ayuda de los PDF pero no claramente, pues las bandas son muy ensanchadas (baja relación señal/ruido), por lo que la indexación es cuestionable. Es muy probable la presencia de fases isomorfas de sulfuro mixto, muy similares: $\text{Ni}_{1.38}\text{Mo}_6\text{S}_8$, PDF 00-021-1273 y NiMo_3S_4 , PDF 01-089-5028, con abundancias relativas de 46.4% y 41.7%, respectivamente. Se realizó el refinamiento de la celda cristalina, ajustándose los picos de difracción, para la fase romboedral del grupo espacial R-3, que fue para la fase más abundante, y los resultados del ajuste se muestran en la Tabla 19.

Tabla 19. Parámetros de celda del $\text{Mo}_2\text{NiS}_{3.30}\text{C}_{6.58}$, calcinado a 450°C, indexado como fase bimetálica mayoritaria

Grupo Espacial	Parámetros de celda					
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha=\beta$ (°)	γ (°)	V (Å ³)
PDF 00-030-0847	9.4777	9.4777	10.2100	90	120	794.26
R-3 (148)(‡)						
Calculado R-3	9.4470	9.4470	8.887	90	120	793.11

Además se observaron dos fases en menor proporción relativa tal como el Ni_2O_3 (PDF 01-073-0698) (13.4%) y MoS_2 (PDF 00-021-1273) y (<1%).

Este sulfuro bimetálico, al igual que el sulfuro homólogo MoS_2/CTAB , muestra bandas de difracción muy ensanchadas que sugieren la presencia de un sistema pobremente cristalino, muy amorfo, que no muestra el pico de difracción (002), que es indicativo del apilamiento de las lozas del sulfuro MoS_2 . La baja concentración del sulfuro de níquel (en sus dos fases más abundantes Ni_2S y Ni_2S_3), indica que el níquel fue altamente dispersado en el MoS_2 , o la formación de muy pequeñas partículas.

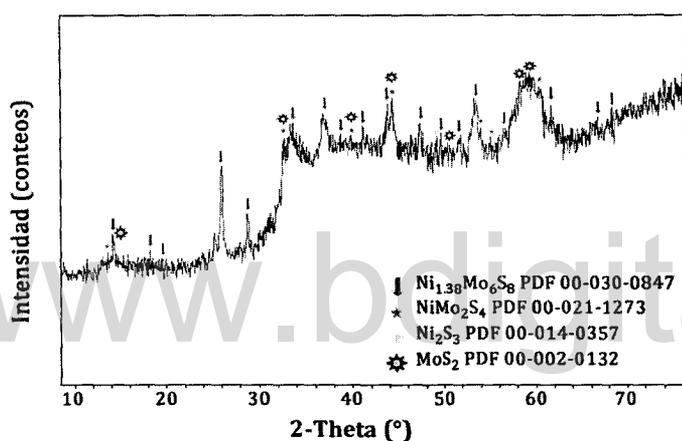


Figura 62. XRD del sulfuro NiMoS_xC_y calcinado a 450°C, sintetizado en presencia del surfactante CTAB, pirolizado en atmosfera de N₂.

VII.4.1.2. Área S_{BET} del sulfuro bimetálico NiMoS_xC_y

El área superficial del sulfuro obtenido (154.60 m²/g) (Figura 63), fue menor que el sulfuro de molibdeno, sintetizado bajo las mismas condiciones (204.44 m²/g).

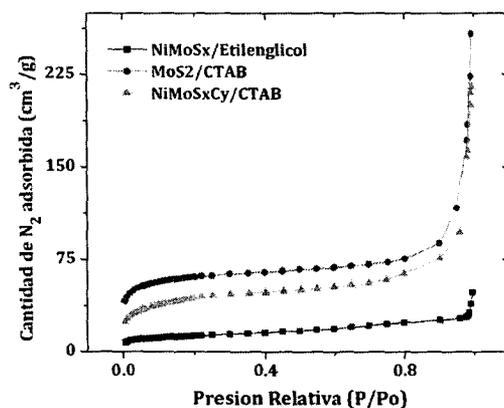


Figura 63. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ del sulfuro bimetálico NiMoS_xC_y y MoS_xC_y preparados en presencia del surfactante CTAB y del sulfuro bimetálico NiMo₂S₄ preparado usando como solvente etilenglicol. Todos los sulfuros fueron calcinados a 450°C, en corriente de N₂.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

Al comparar con el NiMo_2S_4 , sintetizado solo en presencia del etilenglicol, como solvente ($44.52 \text{ m}^2/\text{g}$), se observan más de $100 \text{ m}^2/\text{g}$ de diferencia. Esta evidencia primaria nos indica que la síntesis del sulfuro bimetalico ocurre con un mecanismo general similar a lo ocurrido con el sulfuro de molibdeno. La presencia del níquel, en esta fase, inhibe la exfoliación de las lozas del sulfuro de molibdeno, conduciendo a una disminución del área superficial. Por otro lado, se observó, la misma clase de isotermas característica de sólidos no-porosos, y muestra una total reversibilidad en la adsorción y desorción del N_2 .

VII.4.1.3. SEM y TEM del sulfuro bimetalico NiMoS_xC_y

La Figura 64 muestra el cambio morfológico del sulfuro bimetalico desde la formación del coloide hasta el sulfuro bimetalico calcinado a 450°C .

Al igual que su sistema homólogo, MoS_2 , sintetizado en presencia del surfactante, este último, evita la agregación del coloide, generando nanopartículas discretas de forma casi esféricas, tal como la mostrada en el recuadro superior derecho (Figura 64(A)). Esta partícula tiene cerca de 90 nm de diámetro. La distribución de tamaño de partícula es de 96 nm de diámetro. Se observa, al igual que en la Figura 45, una capa protectora del agente surfactante. Una vez calcinado el material (Figuras 64(B y C)) se observa la formación de las estructuras tipo trapo y los tubulenos, que básicamente están constituida por nanohojas del sulfuro bimetalico, tal como lo demuestra el análisis SAED, donde se observa la reflexión correspondiente a la distancia interlamina del plano (110).

Los tubulenos son consecuencia del pliegue de las nanohojas, con anchuras regulares y con paredes que no varían sustancialmente a lo largo de la estructura. Estos tubulenos pueden tener longitudes con tamaños micrométricos. La regularidad en los pliegues sugiere el crecimiento orientado perpendicular al plano (110). En la Figura C, se muestra nanohojas del sulfuro apiladas, pero con la presencia de partículas del sulfuro con tamaños promedio de 18 nm .

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

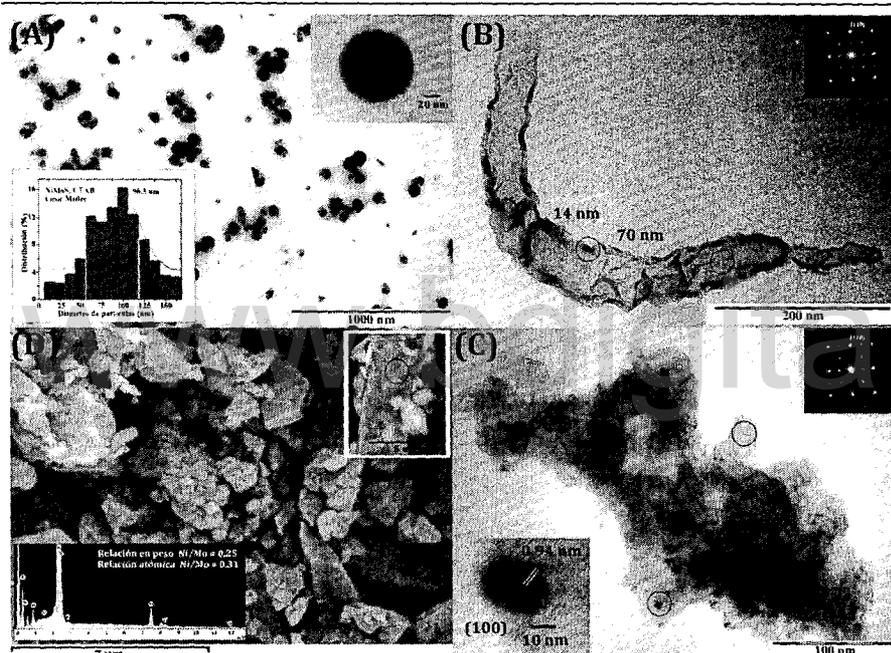


Figura 64. (A) Micrografía TEM de los coloides del sulfuro bimetalico $NiMoS_xC_y$ sintetizado en presencia del surfactante CTAB. El recuadro superior izquierdo muestra la distribución de tamaño de partícula con un valor promedio de 49 nm. El recuadro superior derecho muestra una partícula totalmente esférica del sulfuro de cerca de 90 nm. (B) Micrografía TEM del sulfuro bimetalico calcinado, conformando tubulenos, con un ancho promedio de 70 nm y paredes de cerca de 14 nm de ancho con cientos de nm de largo. El recuadro superior derecho muestra el análisis SAED del tubuleno, con un patrón de difracción perpendicular al plano (100) que muestra la reflexión correspondiente a la distancia interlamina del plano (110). (C) Micrografía TEM del sulfuro bimetalico calcinado presentando morfologías nanoestructuradas tipo trazo superpuestas, con la presencia de nanopartículas ligeramente esféricas. A través del análisis SAED (recuadro superior derecho) se corrobora la composición del sulfuro. En el recuadro inferior izquierdo se muestra un HRTEM, donde se evidencia la distancia interplanar de 0.94 nm correspondiente al plano (100) del sulfuro bimetalico. (D) Micrografía SEM del sulfuro calcinado con tamaños en la escala micrométrica. El recuadro superior derecho muestra un nanotubo del sulfuro bimetalico de ca. de 3 μm de ancho y varios micrómetros de largo. En el recuadro inferior izquierdo se muestra el análisis SEM-EDX del sulfuro bimetalico para el bulk y para el nanotubo. En todos los casos, el material resultó muy homogéneo en cuanto a su composición.

En el recuadro inferior izquierdo se muestra un análisis HRTEM de una partícula de ca. de 20 nm de diámetro, donde se observa los planos interlaminares (100), con su distancia característica de 9.47 Å, cuyo pico de difracción se muestra en

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

la Figura 62. La Figura 73(D) muestra el análisis SEM-EDX, donde se observa la presencia de sólidos amorfos de tamaños nanométricos, con la presencia de pequeñas partículas tipo esponja. La relación en peso y atómica observada de Ni/Mo fue de 0.21 y 0.36, respectivamente, que resultó muy homogénea para todo el sistema. En el recuadro superior derecho, se muestra una micrografía donde se muestra la presencia de un micro-tubo del sulfuro bimetálico, de cerca de $3 \mu\text{m}$ de ancho y varios micrómetros de largo, con pequeñas partículas tipo esponja adherida a sus paredes. A lo largo del microtubo, no se observan variaciones apreciables de diámetro. Se determinó su composición y se observó al igual que las partículas la presencia de Ni/Mo con pequeñas variaciones en esta relación (0.31).

VII.4.1.4. Estudio Raman del sulfuro bimetálico NiMoS_xC_y

Con el fin de verificar el cambio de composición del sulfuro bimetálico con respecto al sulfuro de molibdeno sintetizado bajo las mismas condiciones, además de verificar los cambios en la composición en la fase carbónica, se realizó un estudio de espectroscopía Raman, que permite considerar la evolución de las fases presentes en este sulfuro bimetálico.

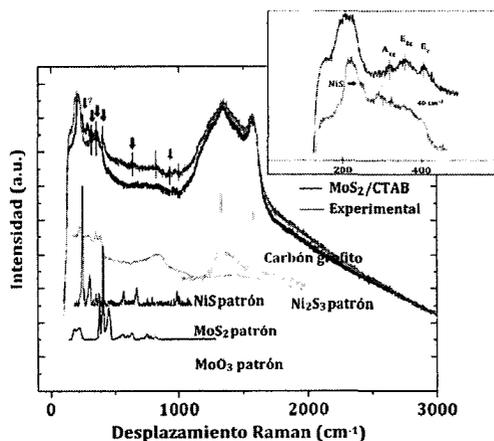


Figura 65. Espectro Raman del sulfuro bimetálico NiMoS_xC_y y del sulfuro de molibdeno MoS_xC_y sintetizados en presencia del surfactante CTAB. Se anexan los patrones de NiS, Ni₂S₃, MoS₂, MoO₃, para efectos comparativos. Recuadro superior derecho es una ampliación del mismo espectro en la región de 13-600 cm^{-1} . En esta ampliación se desplazó el espectro del

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

sulfuro bimetálico con respecto al sulfuro de molibdeno, para evitar el solapamiento y poder visualizar las diferencias (en el eje de las y).

La Figura 65, tiene dos estructuras de bandas características, donde se muestra la fase inorgánica (desplazamientos Raman $< 1000 \text{ cm}^{-1}$) y la fase carbónica (desplazamientos Raman $> 1000 \text{ cm}^{-1}$). En dicho espectro se anexan patrones de los sulfuros NiS, Ni_2S_3 , MoS_2 , óxido de molibdeno MoO_3 y carbón grafito, con el fin de evidenciar las fases presentes en el sulfuro bimetálico sintetizado.

El espectro demuestra que el patrón de bandas de la fase carbónica para ambos sistemas no cambia sensiblemente desde el punto de vista cuantitativo y cualitativo. De hecho, se observan valores de desplazamiento Raman e intensidades muy similares de las bandas D₁ y G, que sugiere que la fase carbónica posee el mismo grado de grafitización, que ratifica la formación de un sistema híbrido análogo al observado para el sulfuro de molibdeno.

En la región por debajo de 1000 cm^{-1} , permite establecer las fases presentes en el sulfuro bimetálico. Es posible observar la presencia de las bandas características del MoO_3 de mayor intensidad (813 y 990 cm^{-1}), que no es susceptible a desplazamiento por la presencia de la fase carbónica, además, la presencia de dos bandas representativas del sulfuro de níquel NiS (255 y 938 cm^{-1}), sin la presencia de la banda a 142 cm^{-1} , por efecto de la fluorescencia del material. En el recuadro superior derecho de la Figura se observa una comparación del patrón de bandas del sulfuro de molibdeno con respecto al sulfuro bimetálico, con un desplazamiento de 40 cm^{-1} . Este desplazamiento y ensanchamiento de las bandas a menudo ocurre en los sulfuros altamente divididos y como consecuencia del cambio en el ambiente químico del material, gracias a la formación del $\text{Ni-Mo}_2\text{S}_4$. Los modos vibracionales S-Mo-S sufren cambios sensibles debido a los cambios estructurales en la rigidez de las capas, que es acentuada por la presencia del promotor.

VII.4.1.5. Resumen y discusión – Sulfuro bimetálico NiMoS_xC_y sintetizado en presencia de CTAB

Todas las evidencias apuntan a la formación de un sulfuro bimetálico, análogo al sistema MoS_{2-x}C_y (Sección VII.3.6) de estequiometría calculada Mo₂NiS_{3.30}C_{6.58} que indexa para un sistema romboedral, cuyo grupo espacial es *R*-3, pobremente cristalino. Este sulfuro está constituido por diversas fases tal como sulfuros de níquel (NiS y Ni₂S₃) y con la presencia del sulfuro óxido de molibdeno (MoO₂), este último en una proporción muy baja. Su morfología es de pequeños cristales amorfos que son consecuencia de la superposición de nanohojas y/o tubulenos con una composición muy homogénea, con la presencia de nanotubos del sulfuro bimetálico. El material tiene un alta área superficial de 154.60(1.25) m²/g. Esta característica es un objetivo fundamental de este Trabajo Doctoral.

Es probable, que bajo las condiciones de reacción ocurra una pronunciada carburización del sulfuro que puede inducir a una segregación de fases, permitiendo la formación de un carburo y/o un sistema híbrido con una estequiometría del tipo NiMoS_{2-x}C_y

Todas estas evidencias sugieren que la descomposición pirolítica de un sulfuro permite obtener un material altamente disperso y homogéneo, susceptible a ser usado como precursor catalítico.

Puesto que, este sulfuro bimetálico puede ser usado como precursor catalítico, en necesario establecer la estabilidad del mismo bajo las condiciones de reacción de HDS, altas presiones y temperaturas en el orden de los 400°C.

VII.4.2. Evaluación estructural del sulfuro NiMoS_xC_y en función de la temperatura de calcinación

En la Tabla 20, se muestra el análisis elemental (CHNS) y análisis químico, además de otras características físicas y químicas relevantes, de la evolución del sulfuro bimetálico, en función de la temperatura de calcinación. Basado en los resultados obtenidos para el sulfuro de molibdeno, se evaluó cuatro temperaturas de calcinación, en todos los casos por encima de 450°C hasta 1000°C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

La relación Ni/Mo disminuye ligeramente a altas temperaturas, quizás como consecuencia de la pérdida de masa gracias al arrastre mecánico durante el proceso de descomposición térmica. Este hecho explica las diferencias en los valores esperados con respecto a la relación atómica observada y la esperada (0.48 unidades). La fracción del promotor $\frac{Ni}{Ni+Mo}$ varía siempre por debajo del valor esperado (0.32), pero es bastante aceptable, aun para este ser usado como precursor catalítico. La concentración de carbono, disminuye en función de la temperatura de calcinación, tal como ocurrió con su sistema homólogo MoS₂ sintetizado en presencia del surfactante.

Tabla 20. Propiedades físicas y químicas del sulfuro bimetalico mixto NiMoS_xC_y

Temp. de calc. (°C)	Propiedades					Relación Peso Ni/Mo	Tamaño del cristal (nm)(§)	Relación Molar S/Mo	$\frac{Ni}{Ni+Mo}$	Estequiometria probable	Área S _{BET} (m ² /g)
	AQ (ICP)(%)		EA (CHNS) (%)								
450	43,13	9,50	18,41	17,99	0,97	0,36	26(1)	1,28	0,26	Mo _{2,78} NiS _{4,54} C _{9,25}	151,23(2,1)
550	42,91	9,46	19,44	17,37	0,82	0,36	30(1)	1,36	0,26	Mo _{2,78} NiS _{3,77} C ₉	117,32(1,13)
700	41,49	9,40	21,4	16,96	0,75	0,37	38(2)	1,54	0,27	Mo _{2,71} NiS _{4,17} C _{8,83}	95,45(1,30)
1000	40,20	9,60	24,44	15,22	0,54	0,39	83(3)	1,82	0,28	Mo _{2,55} NiS _{4,65} C _{7,73}	83,28(1,10)

Condiciones de síntesis: Precursores metálicos (masa de MoCl₅ = 3.3578 g y masa de NiCl₂·6H₂O = 1.7661 g)/50 mL etilenglicol, masa Li₂S (1.5870 g) + 40 mL de etilenglicol + 10 mL H₂O + CTAB (2.1260 g), temperatura de reflujo 160°C, 1000 rpm/min, 1h de homogenización, 0.1 mL de HClO₄, 24h de reacción, 24h de secado en estufa a 100°C en corriente de N₂, calcinación a 450, 550, 700 y 1000°C, en corriente de N₂, rampa de calentamiento de 5°C/min. La velocidad de adición de los sustratos se estableció en 50 µL/min. Las relaciones de masas usadas de precursor metálico y surfactante son análogas a las mostradas en la Tabla 10 (Mo/CTAB), con una relación en peso de MoCl₅: CTAB 1:0.45.

§ Se realizó el ajuste usando el software MDI Jade (FWHM curve) basado en la ecuación de Debye-Scherrer

A través de EDX-SEM, se observó la presencia de %Br < 0.05

La concentración de azufre aumenta en función de la temperatura de calcinación con una variación en la relación S/Mo desde 1.28 hasta 1.82. Esta variación de la relación S/Mo, observada experimentalmente, sugiere un cambio estructural importante (situación ideal S/Mo = 2). Para el valor de la relación S/Mo más bajo (1,28), que se observó a bajas temperaturas de calcinación, hay un porcentaje mayor de carbono (la concentración de níquel varía muy poco, para todas las temperaturas de calcinación), que permite que el grado de sulfuración obtenido

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

sea menor que cuando se tiene menores concentraciones de estos dos elementos (a mayores temperaturas, por efectos de la descomposición térmica).

La variación de la relación S/Mo, en función de la temperatura, es básicamente consecuencia de la variación de la concentración de la fase carbónica, que depende directamente de la temperatura de calcinación. Conviene destacar que la presencia de la formación de oxosulfurados, del tipo $\text{NiMoO}_x\text{S}_{4-x}$, es menos probable, dada la condición reductora en presencia de N_2 . La descomposición térmica de la fase carbónica, es favorecida en la medida que la temperatura de calcinación sea mayor. Es por ello que la concentración de carbón disminuye, y permite que la relación S/Mo tienda a 2. Aun, cuando el material fue calcinado a 1000°C , el valor de S/Mo es menor que dos, por la presencia del remanente carbónico y la concentración de níquel presente, que probablemente forma, a estas temperaturas híbridos del sulfuro bimetalico y de las fases presentes, permitiendo estabilizarlo, desde el punto de vista térmico.

Las variaciones estructurales antes comentadas pueden evidenciarse a través de XRD y Raman.

VII.4.2.1. XRD y RAMAN de la fase bimetalica NiMoS_xC_y

Para observar los cambios de fases en la matriz carbónica del sulfuro bimetalico se hizo un registro de los XRD en función de la temperatura de calcinación, tal como se muestra en la Figura 66(A).

Tal como se esperaba, en la medida que aumenta la temperatura de calcinación, el sulfuro obtenido tiende a ser más cristalino, comparado al sulfuro calcinado a bajas temperaturas. De hecho, el tamaño de cristal (Tabla 20), determinado a través de la ecuación de Debye-Scherrer, varía desde 26 a 86 nm, este último para el sólido calcinado a 1000°C . El difractograma del sulfuro calcinado a 450°C , tal como se muestra en el XRD de la Figura 66, corresponde a un sistema policristalino de fases isomorfas del sulfuro NiMoS_xC_y , con la presencia de sulfuros de níquel y sulfuro de molibdeno. Para temperaturas de calcinación mayor es posible observar con mayor

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

claridad los difractogramas, puesto que la sinterización y la pérdida de la fase carbónica desenmascaran los sulfuros presentes.

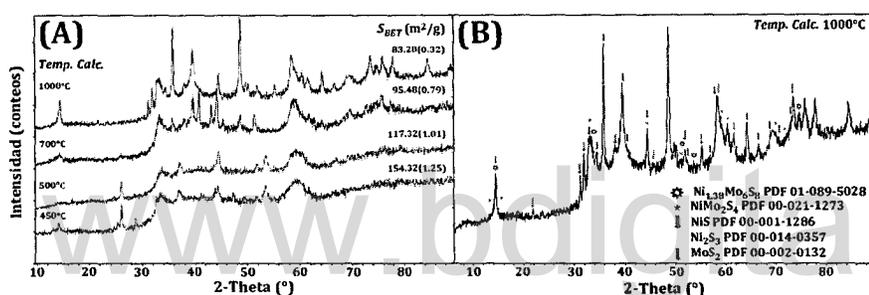


Figura 66. (A) Análisis XRD del sulfuro bimetalico NiMoS_xC_y, en función de la temperatura de calcinación. El material sintetizado (común para todas las calcinaciones) fue calcinado bajo corriente de N₂, durante 4h para la temperaturas: 450, 550, 7000 y 1000°C. (B) Análisis de las fases presentes para el sulfuro bimetalico NiMoS_xC_y, calcinado a 1000°C.

En principio se espera que la relación S/Mo sea < 2 , ya que la presencia del níquel en esta fase, permite obtener el sulfuro bimetalico y seguramente la fases discretas del sulfuro de molibdeno y de níquel. La variación en función de la temperatura de esta misma relación, sugiere dos posibilidades: *a.* en primer lugar, para temperatura mayores de calcinación, la pérdida de fase carbónica permite un aumento relativo del %S que favorece el aumento de la relación S/Mo. Por otro lado, *b.* es probable que para temperaturas mayores de calcinación, la sinterización y templado pirolítico conduce a un reordenamiento estructural del sulfuro obtenido a bajas temperaturas (amorfo y policristalino), a través de un proceso de difusión, que favorece la formación de los sulfuros cristalinos de molibdeno de molibdeno y níquel, alimentándose del sulfuro mixto obtenido a bajas temperaturas. En la Figura 67(A), se muestra una porción aumentada del difractograma mostrado en la Figura 66(A), de la región $23^\circ < 2\theta < 28^\circ$, donde se observa en detalle el pico de difracción a $2\theta = 26.09^\circ$, correspondiente al plano (003), característico del NiMoS_xC_y (PDF 00-030-0847). Este pico de difracción del plano (003), disminuye progresivamente con el aumento de la temperatura de calcinación bajo las mismas condiciones de reacción, como consecuencia del re-arreglo estructural del sistema policristalino amorfo que se obtiene a bajas temperaturas de calcinación. Se observan pequeñas diferencias en el

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

ángulo de difracción 2θ , en este pico de difracción para las distintas temperaturas, gracias a la alta dispersión que genera la alta concentración de la fase carbónica en el sulfuro. La Figura 67(B) es un espectro Raman del mismo sistema. Se observa, como las bandas características del sulfuro bimetálico, disminuyen relativamente en la medida que el material fue calcinado a mayores temperaturas, con la aparición y aumento progresivo de la fase MoS_2 , además de la presencia de MoO_3 .

Estas dos evidencias, sugieren que, para altas temperaturas de calcinación, la disminución de la fase carbónica, favorece la formación de las fases cristalinas de los sulfuros de molibdeno y níquel, y una mucha menor proporción de la fase del sulfuro bimetálico.

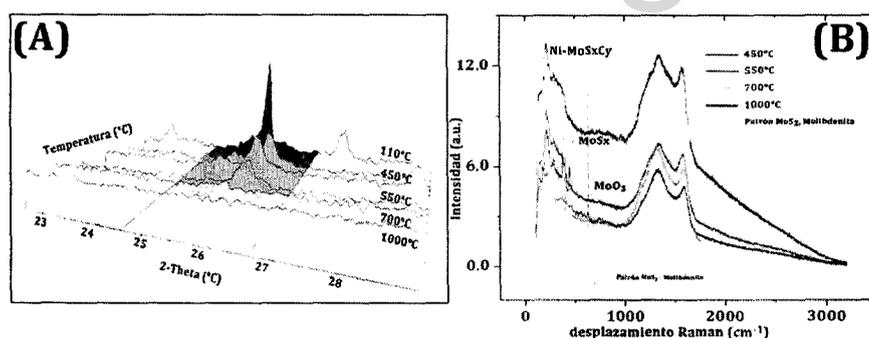


Figura 67. (A) Región ampliada del análisis XRD ($23^\circ < 2\theta < 28^\circ$) del sulfuro bimetálico NiMoS_xC_y , en función de la temperatura de calcinación (se incluyó el sulfuro seco a 110°C). (B) Espectro Raman del sulfuro bimetálico NiMoS_xC_y . El material sintetizado (común para todas las calcinaciones) fue calcinado bajo corriente de N_2 , durante 4h para la temperaturas: 110, 450, 550, 700 y 1000°C .

El análisis XRD detallado de sulfuro calcinado a 1000°C (Figura 61(B)), de muestra una fase cristalina polimórfica con la presencia de sulfuro de molibdeno (PDF 00-002-0132), los sulfuros de níquel Ni_2S_3 , NiS (PDF 00-014-0357 y 00-001-1286, respectivamente) y sulfuros bimetálicos de estequiometría variable (PDF 01-089-5028 y 00-021-1273).

VII.4.2.2. Área S_{BET} de la fase bimetálica NiMoS_xC_y

Quizás, la propiedad física más importante, que se muestra en la Tabla 20, es el cambio de área superficial en función de la temperatura de calcinación. La Figura 68,

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

demuestra que para altas temperaturas de calcinación, se tiene menores áreas superficiales. Esta área superficial esta correlacionada directamente con la concentración de la fase carbónica en el sulfuro. Como hemos comentado anteriormente, el aumento de la temperatura de calcinación permite la sinterización y templado pirolítico que disminuye sustancialmente, por efectos de los cambios estructurales, el área superficial del material. Conviene señalar, que a pesar de las altas temperatura de calcinación (1000°C), la disminución es considerable, pero aun, el sulfuro mantiene un área superficial alta, comparado a los sistemas bulk clásicos, donde se observa, que para altas temperaturas de calcinación, hay un colapso estructural, que disminuye hasta en un 90% su área superficial S_{BET} .

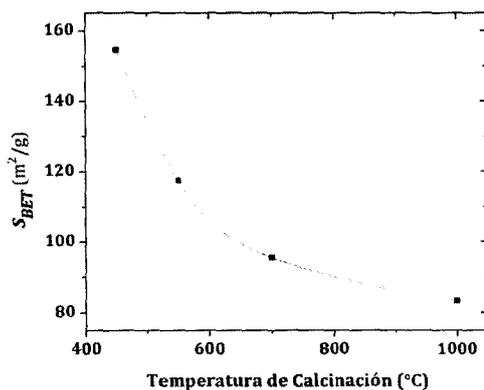


Figura 68. Dependencia del área superficial SBET, con la temperatura de calcinación del sulfuro bimetalico sintetizado en presencia del surfactante CTAB.

VII.4.2.3. Resumen y discusión de la evolución estructural de la fase bimetalica $NiMoS_xC_y$ en función de la temperatura de calcinación

La síntesis del sulfuro bimetalico $NiMoS_xC_y$, en presencia del surfactante CTAB, produce, materiales policristalinos muy amorfos de alta área superficial (154 m²/g), con morfologías tipo trazo, en las que es posible observar la presencia de nanopartículas del sulfuro bimetalico y tubulenos muy regulares, consecuencia del plegamiento de estas fases. Fue posible observar la presencia de diversas fases: la fase bimetalica del sulfuro de NiMo y los sulfuros monometalicos precursores. Estas fases

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

mixtas son muy estables térmicamente y aun a altas temperaturas de calcinación es posible observar áreas superficiales altas, que demuestran la resistencia térmica de los sistemas híbridos formados. Durante el proceso de calcinación ocurre una dispersión homogénea de los sulfuros en toda la estructura del material.

Las evidencias sugieren nuevamente, que este material no soportado, es una entidad sulfocarburo, ubicada principalmente en los bordes, mientras que una estructura mayor (sulfuro del metal) se conserva. Esto explica la estabilidad térmica.

VII.4.3. Síntesis del precursor NiMoO_x, obtenido por oxidación en aire a alta temperatura del sulfuro bimetálico

A pesar de que el óxido de molibdeno obtenido a través de la oxidación controlada a altas temperaturas (sección VII.2.2.3.2) no resultó en un precursor de alta área superficial, tal cual lo plantea el objetivo de esta Tesis Doctoral, la información física y química que proporciona es importante, aun cuando no corresponde al sulfuro, es indicativo de los probables estados de oxidación y fases presentes en el sulfuro que el antecede.

Tabla 21. Propiedades físicas y químicas del óxido bimetálico, obtenido por la oxidación del sulfuro bimetálico, en corriente de aire seco

Propiedades										
Óxido mixto bimetálico	AQ (ICP)(%)					EA (CHNS) (%)				
	Mo	Ni	S	C	N	Relación molar Ni/Mo	Tamaño del cristal (nm)(§)	Ni Ni + Mo	Estequiometría más probable	Área SBET (m ² /g)
NiMoO _x	47.74	10.81	0.26	0.18	0.01	0.37	389(8)	0.27	NiMo _{2.7} O ₁₂	8.89(0.02)

Condiciones de síntesis: Precursores metálicos (masa de MoCl₅ = 3.3578 g y masa de NiCl₂·6H₂O = 1.7661 g)/50 mL etilenglicol, masa Li₂S (1.5870 g) + 40 mL de etilenglicol + 10 mL H₂O + CTAB (2.1260 g), temperatura de reflujo 160°C, 1000 rpm/min, 1h de homogenización, 0.1 mL de HClO₄, 24h de reacción, 24h de secado en estufa a 100°C en corriente de N₂, calcinación a 450°C, en corriente de N₂ durante 4h y posterior oxidación en corriente de aire a la misma temperatura, rampa de calentamiento de 5°C/min. La velocidad de adición de los sustratos se estableció en 50 µL/min. Las relaciones de masas usadas de precursor metálico y surfactante son análogas a las mostradas en la Tabla 10 (Mo/CTAB), con una relación en peso de MoCl₅:CTAB 1:0.45.

§ Se realizó el ajuste usando el software MDI Jade (FWHM curve) basado en la ecuación de Debye-Scherrer

La relación atómica esperada Ni/Mo = 0.48

A través de EDX-SEM, se observó la presencia de %Br < 0.05

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

La síntesis del óxido bimetálico, a través de la oxidación del sulfuro, previamente obtenido bajo las mejores condiciones de reacción establecida, se realizó según el procedimiento mostrado en la sección V.2.1.3.4. En la Tabla 21, se muestran las características físicas y químicas del precursor sintetizado bajo las condiciones ya mencionadas.

La oxidación a alta temperatura del sulfuro bimetálico en presencia de aire seco, permitió obtener un polvo ligeramente azulado, con una pérdida de masa de cerca del 64%. La relación atómica fue de 0.37 unidades, con una desviación de ca. de una unidad con respecto al valor esperado (0.48). Es probable que esta pérdida de la fase metálica sea consecuencia del arrastre mecánico durante el protocolo de calcinación. Se observó la presencia de una mínima cantidad de sulfuro en el sólido calcinado. El área superficial obtenida fue de $8.89(0.02) \text{ m}^2/\text{g}$.

VII.4.3.1. Análisis XRD del óxido bimetálico

En la Figura 69, se muestra el difractograma de los polvos frescos del óxido obtenido una vez calcinado el precursor.

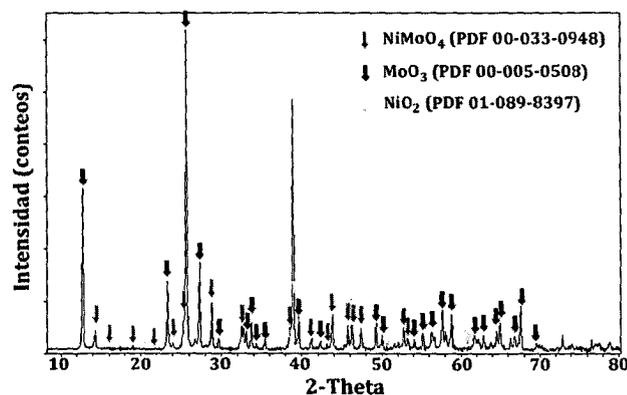


Figura 69. XRD del óxido bimetálico mixto NiMoO_x de los polvos frescos calcinados en corriente de aire a 450°C

El análisis XRD muestra un óxido mixto, de alta cristalinidad, con la presencia de tres fases, NiO_2 , NiMoO_4 y MoO_3 , que indexaron para los patrones PDF 01-089-8397, PDF 00-033-0948 y PDF 00-005-0508, respectivamente. La abundancia relativa fue de 48.30% de MoO_3 , 35.78% de óxido mixto NiMoO_4 y 15.92% del NiO_2 . La fase del

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

óxido bimetálico fue refinada ajustándose a un sistema cristalino monoclinico, grupo espacial $C2/m$.

Tabla 22. Parámetros de celda del $NiMoO_x$, calcinado a 450° , indexado de la fase del óxido bimetálico $NiMoO_4$

Grupo Espacial	Parámetros de celda					
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha=\gamma$ (°)	β (°)	V (Å ³)
PDF 00-033-0948	9.5090	8.7590	7.6678	90	114.22	587.31
$C2/m$ (12)(‡)	9.5090	8.7590	7.6678	90	114.22	587.31
Calculado $C2/m$	9.4762	8.7828	7.6472	90	114.1255	580.86

(‡) Sistema cristalino monoclinico

VII.4.3.2. Análisis TEM y SEM del óxido mixto bimetálico

La Figura 70, muestra las micrografías TEM y SEM, de los polvos frescos calcinados. En la Figura 70(A), se observan partículas bulk de gran tamaño, que están en la escala micrométrica. Además, es posible ver la presencia de pequeñas partículas en la escala micrométrica, con diámetros de partículas en el orden de los 45 nm (zona ampliada en el recuadro inferior izquierdo). En principio, estos últimos, son nanopartículas bastante cristalinas..

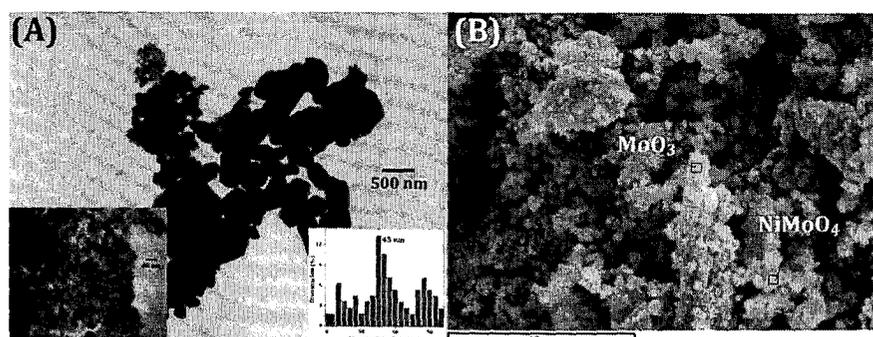


Figura 70. (A) Micrografía TEM de los polvos frescos del óxido mixto bimetálico $NiMoO_4$. Recuadro inferior izquierdo magnificación del área de las nanopartículas. Recuadro inferior derecho es histograma de distribución de tamaño de partícula. (B) Micrografía SEM de los polvos frescos del óxido mixto bimetálico $NiMoO_4$. Se observan diversas fases, que corresponden a $NiMoO_4$ y MoO_3 , según la relación atómica observada a través de EDX.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

Estos pequeños agregados son obtenidos por la descomposición del sulfuro durante el proceso de reducción pirolítica y oxidación a altas temperaturas, que no han colapsado para formar las partículas de mayor tamaño. La Figura 70(B), muestra un sólido muy amorfo, con algunas características significativas: *a.* se observan partículas ultradispersas muy amorfas (sobre las partículas de gran tamaño de mayor cristalinidad), que está constituida por el óxido bimetálicos (según análisis EDX-SEM, relación Ni/Mo = 0.37) y *b.* las partículas en forma de pequeñas varillas son básicamente MoO₃ (relación Ni/Mo = 0.15. Este resultado es coherente con el análisis XRD del mismo material

VII.4.3.3. Análisis Raman e infrarrojo del óxido bimetálico

La Figura 71(A) muestra el espectro Raman observado para la fase mixta obtenida de la oxidación del sulfuro en corriente de aire seco a 450°C, además de los espectros patrones, para efectos comparativos. Es posible observar en el patrón de bandas, la presencia del óxido de molibdeno, MoO₃, con la presencia de la banda a 818 cm⁻¹. La banda a 158 cm⁻¹ (A_g, B_{1g}), consecuencia de la translación de la cadena rígida, la banda 285 cm⁻¹ (B_{2g}, B_{3g}), es un doblete consecuencia del movimiento de los átomos de oxígeno terminales, la banda a 666 cm⁻¹ (B_{2g}, B_{3g}) consecuencia del estiramiento simétrico del puente Mo-O-Mo a lo largo del eje *c* (plano (001)), la banda a 818 cm⁻¹ (A_g, B_{1g}), es atribuida al estiramiento simétrico de los átomos de oxígeno y molibdeno terminales a lo largo de la dirección de la red (100), y a 995 cm⁻¹ (A_g, B_{1g}) es consecuencia del estiramiento asimétrico de los átomos de oxígeno terminales [50, 51] a lo largo de la dirección del plano (010).

Las bandas a 913 y 706 cm⁻¹ son picos atribuidos a la vibración de molibdeno y oxígeno involucrados en la coordinación octaedral de los átomos de molibdeno en el NiMoO₄, y los picos a 961 y 818 cm⁻¹ son asignados a las vibraciones de molibdeno y oxígeno que están involucrados en una coordinación tetraédrica de los átomos de molibdeno del NiMoO₄ [52, 53]. La banda de vibración Ni-O a 502 cm⁻¹, no fue observada, a pesar de que en XRD se observó la presencia de dicho material.

El espectro infrarrojo (Figura 71(B)) del óxido mixto se tomó en un rango de 400-2000 cm⁻¹. Cinco vibraciones fuertes fueron observadas a 622(s), 818(sh), 863(s),

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

933(sh) y 970 cm^{-1} (s). La banda a 622 cm^{-1} , corresponde al modo de estiramiento del oxígeno unido a los tres átomos metálicos, las bandas 818 y 863 cm^{-1} al modo de estiramiento asimétrico del oxígeno de la unidad Mo-O-Mo, del NiMoO_4 y MoO_3 , respectivamente, y las bandas a 933 y 970 cm^{-1} correspondiente al modo de estiramiento M=O, de coordinación tetraédrica y octaédrica, respectivamente [49]. Las vibraciones observadas a 1384 y 1624 cm^{-1} , están asociadas con el modo de vibración del enlace Mo-OH y aleteo del agua absorbida.

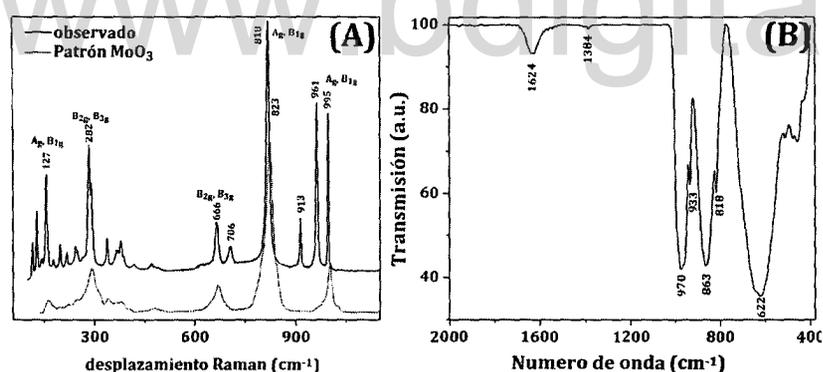


Figura 71. (A) Espectro Raman y espectro infrarrojo (B) del óxido bimetalico sintetizado NiMoO_4 , obtenido por la oxidación del sulfuro, en corriente de aire seco a 450°C

VII.4.3.4. Análisis XPS del óxido bimetalico

El análisis XPS de los niveles de los núcleos Mo 3d, Ni 2p y S 2p, nos brinda información acerca de la naturaleza metálica de las especies y sus proporciones relativas en la superficie de la muestra. Los valores de las energías enlazantes (B.E.) correspondientes a cada núcleo están recopilados en la Tabla 23.

El análisis XPS del S 2p (Figura 72(C)), mostró dos picos a 163.09 eV, y otro en menor proporción a 168.98 eV. La presencia de este pico a 163.9, es característico de la presencia de los iones S^{2-} [54]. La presencia del componente de menor composición a B.E. 169.98 eV es asignado a la presencia de especies sulfato. La observación de este pico podría deberse al remanente de oxidación de las especies sulfuro durante la calcinación.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

Los B.E. del espectro XPS del núcleo del nivel Mo 3d_{5/2} (Figura 72(A)) de los sistemas deconvolucionados son muy cercanos a los valores esperados para el B.E. del MoO₃ y NiMoO₄, según reporta la literatura [55]. Se observó a través de la deconvolución la presencia de ambas fases, que demuestra la presencia de Mo⁴⁺ y Mo⁶⁺ [56], con la abundancia que se refleja en la Tabla 23. La presencia de la pequeña banda a 227.52 eV sugiere la presencia de un remanente de sulfuro de molibdeno, que es coherente con la banda observada en la Figura 72(C), que prevalece en la forma Mo⁴⁺.

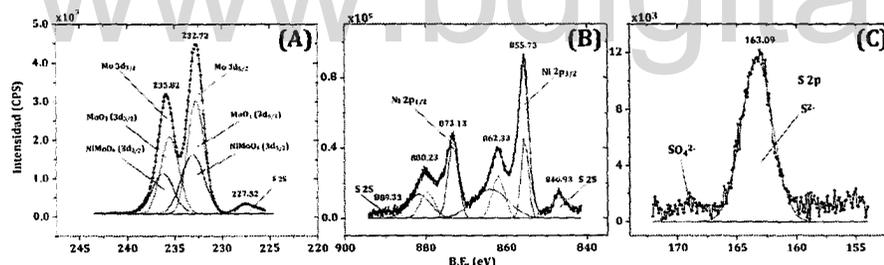


Figura 72. Espectro XPS de los polvos frescos calcinados en corriente de aire a 450°C durante 4h, para los núcleos Mo 3d(A), Ni 2p(B) y S 2p(C), respectivamente.

Tabla 23. Caracterización XPS del óxido bimetálico NiMoO₄, de los núcleos Mo 3d, Ni 2p y S 2p

	Mo 3d _{5/2} (eV)	Ni 2p _{3/2} (eV)	S 2p (eV)
Fase mixta	232.7 (MoO ₃) (56.63%)	853.23 (NiO _x) (68.18%)	163.09
	232.6 (NiMoO ₄) (39.83%)	855.73 ((NiMoO ₄) (31.82%)	

Se anexa la abundancia relativa de las especies presentes para cada núcleo. Este valor observado se obtuvo a través de la deconvolución calculada de los espectros XPS, obtenidos

El espectro XPS del núcleo Ni 2p_{3/2} de la fase mixta (Figura 72(B)), muestra las bandas características a 855 y 852 eV, para NiMoO₄ y NiO₂ [55, 56]. Los valores son muy similares a los reportados para dichos compuestos. La deconvolución de este espectro evidencia la presencia de diversos estados de oxidación Ni²⁺ y Ni³⁺. Al igual que en el sistema Mo 3d, se observa una banda a 849.93 eV, como consecuencia del remanente de sulfuros de níquel.

VII.4.3.5. Resumen y discusión – Óxido bimetálico de NiMoO_x -

El material obtenido a través de la oxidación del sulfuro a alta temperatura, es una fase mixta que contiene NiMoO₄, MoO₃ y NiO, con una mínima proporción de los sulfuros prevalentes. El material obtenido es cristalino, con la presencia de partículas en la escala microscópica y nanoscópica. Es posible diferenciar por su morfología las fases presentes del NiMoO₄ y MoO₃. El óxido de níquel está altamente disperso en cristales muy pequeños, que evita su detección a través de espectroscopia Raman.

Al igual para el sulfuro de molibdeno, las condiciones de oxidación, conducen a la agregación y colapso del sistema, que trae como consecuencia una disminución súbita del área superficial del material. Conviene destacar, la presencia de nanopartículas del óxido bimetálico, con distribución de tamaños de partículas cercana a los 40 nm, esto nos deja la puerta abierta para establecer las condiciones de calcinación, donde se pueda minimizar la sinterización del material, buscando áreas superficiales más altas, sin duda para otro trabajo de investigación.

VII.4.4. Síntesis del precursor CoMoS_xC_y en presencia de CTAB y etilenglicol

En la sección VII.3. se optimizó la síntesis del sulfuro de molibdeno en presencia del surfactante CTAB.

Se sintetizó el sulfuro bimetálico CoMoS_xC_y en presencia del surfactante CTAB/etilenglicol, siguiendo el protocolo de síntesis mostrado en la sección VII.2.1.3.2.

La Tabla 24 muestra los resultados del análisis químico (ICP) y elemental (CHNS), del precursor obtenido, después de la calcinación a 450°C en corriente de N₂ a 1 atm de presión.

La precipitación de una solución homogénea de una mezcla de precursores metálicos de relación teórica Co/Mo 0.48 en presencia de un precursor de azufre y el surfactante CTAB, usando como solvente etilenglicol, permitió obtener un sulfuro bimetálico mixto del tipo CoMoS_xC_y cuya estequiometría fue CoMo_{2.5}S₄C_{9.25}, y una relación Co/Mo = 0.40, además de una alta concentración de azufre y carbón, de

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

21.11% y 18.54%, respectivamente. El sulfuro obtenido tiene un tamaño de cristal, estimado a través de la ecuación de Debye-Scherrer de 8.2 nm. Tal como las reacciones anteriores se observó una alta concentración de la fase carbónica. La relación S/Mo fue de 1.59, ligeramente por debajo del valor ideal de 2 unidades. La relación Co/Mo fue de 0.40 (0.48 valor esperado), quizás por pérdidas de solubilidad, durante el protocolo de síntesis, y por pérdidas durante la calcinación por arrastre mecánico del gas reductor.

Tabla 24. Propiedades físicas y químicas del sulfuro bimetalico del tipo CoMo_xS_y , de los polvos frescos calcinados a 450°C, en corriente de N_2 , durante 4h.

Sulfuro Bimetalico CoMo	AQ (ICP)(%) EA (CHNS) (%)					Relación molar Co/Mo	Tamaño del cristal (nm)(§)	Área S_{BET} (m^2/g)	$\frac{\text{Co}}{\text{Co} + \text{Mo}}$	Estequiometria mas probable
	Mo	Co	S	C	N					
CoMo _x S _y	39.79	9.74	21.11	18.54	0.82	0.40	8.2(0.6)	151.23(2.1)	0.29	CoMo _{2.5} S ₄ C _{9.5}

Condiciones de síntesis: Precursores metálicos (masa de $\text{MoCl}_5 = 3.3578$ g y masa de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 1.399$ g, relación metálica Co/Mo = 0.29)/50 mL etilenglicol, masa Li_2S (1.5871 g) + 40 mL de etilenglicol + 10 mL H_2O + CTAB (2.1260 g), temperatura de reflujo 160°C, 1000 rpm/min, 1h de homogenización, 0.1 mL de HClO_4 , 24h de reacción, 24h de secado en estufa a 100°C en corriente de N_2 , calcinación a 450°C, en corriente de N_2 , rampa de calentamiento de 5°C/min. La velocidad de adición de los sustratos se estableció en 50 $\mu\text{L}/\text{min}$. Las relación de masas usadas de precursor metálico y surfactante son análogas a las mostradas en la tabla 10 (Mo/CTAB), con una relación en peso de MoCl_5 : CTAB 1:0.45.

§ Se realizó el ajuste usando el software MDI Jade (FWHM curve) basado en la ecuación de Debye-Scherrer

n.o. no observado (<0.01).

A través de EDX-SEM, se observó la presencia de %Br < 0.05

VII.4.4.1. Análisis XRD del sulfuro CoMo_xS_y

La Figura 73, muestra el análisis XRD del precursor sulfuro bimetalico CoMo_xS_y , de los polvos frescos calcinados a 450°C.

El difractograma, muestra bandas muy ensanchadas, que sugieren que en un material muy amorfo, pobremente cristalino. El análisis del tamaño de partícula a través de la ecuación de Debye-Scherrer estableció un tamaño de cristal de 8.2 nm, determinado a través del ajuste y deconvolución de los picos obtenidos. El análisis detallado del difractograma sugiere la presencia de varias fases que pudieron ser indexadas, algunas de ellas no claramente. Se observó la presencia del sulfuro bimetalico CoMo_2S_4 (PDF 01-074-0537) y del sulfuro de molibdeno MoS_2 (PDF 00-

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

002-0132); a la primera fase se le realizó el refinamiento de la celda cristalina, ajustándose los picos de difracción a la fase monoclinica del grupo espacial C_2/m , que fue la fase con mayor abundancia relativa (los resultados del ajuste se muestran en la Tabla 25. Además se observó tres fases de sulfuros de cobalto, con indexación cuestionable: Co_9S_8 (PDF 01-086-2273), Co_4S_3 (PDF 00-030-0458) y CoS (03-065-0407) (Jaipurita). Todas estas últimas fases con baja abundancia relativa. La presencia de estos picos muy difusos, para el sulfuro de cobalto, es consecuencia de la alta dispersión del promotor y la formación de nanoestructuras, tal como ocurrió con el sistema $NiMoS_xCy$.

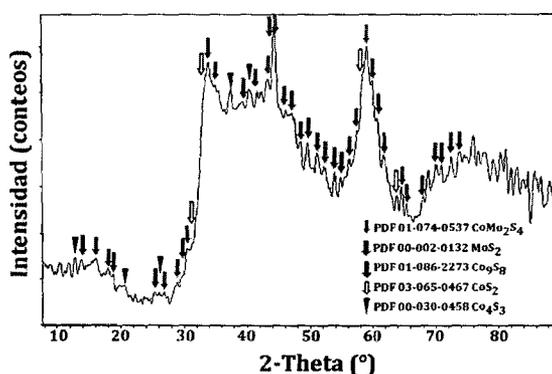


Figura 73. Análisis XRD de sulfuro bimetalico $CoMoS_xCy$ de los polvos frescos calcinados a $450^\circ C$, en corriente de N_2 , durante 4h.

Tabla 25. Parámetros de celda del $CoMo_2S_4$, calcinado a 450° , indexado de la fase sulfuro bimetalico $CoMo_2S_4$

Grupo Espacial	Parámetros de celda					
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha=\gamma$ (°)	β (°)	V (Å ³)
PDF 01-074-0537	13.0910	3.2770	5.8970	90	118.9100	221.45
C_2/m (12)(‡)						
Calculado C_2/m	13.1003	3.2769	5.8907	90	118.9142	221.35

(‡) Sistema cristalino monoclinico

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

VII.4.4.2. Área S_{BET} del sulfuro $CoMoS_xC_y$

Al igual que el sulfuro de $NiMoS_xC_y$, el sulfuro sintetizado en presencia del promotor Co, tiene alta área superficial S_{BET} de $151.23(2.1) \text{ m}^2/\text{g}$. Esta área superficial cumple con el objetivo planteado para esta Tesis Doctoral, mejorando sustancialmente con la observada con su sistema homólogo sintetizado en presencia solo del solvente etilenglicol ($12.05(0.05) \text{ m}^2/\text{g}$).

VII.4.4.3. Análisis TEM y SEM del sulfuro $CoMoS_xC_y$

La Figura 74, muestra una serie de micrografías TEM, de los polvos frescos calcinados en corriente de N_2 , a 450°C .

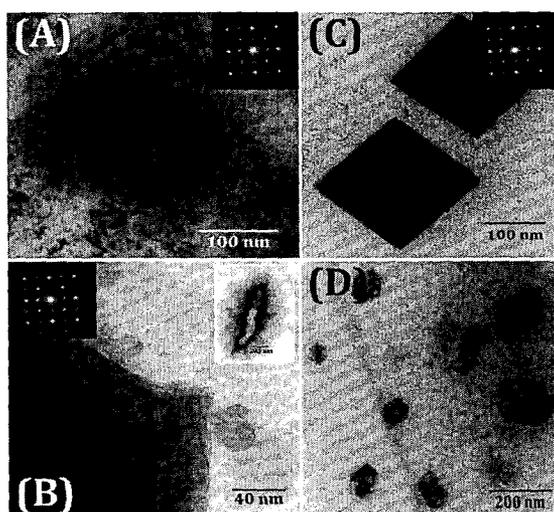


Figura 74. Micrografías TEM de los polvos frescos calcinados en corriente de N_2 del sulfuro bimetalúco $CoMoS_xC_y$ sintetizado en presencia del surfactante CTAB. Las Figuras (A) y (B) muestran nanoestructuras policristalinas dispersas. En ambos casos se muestra el análisis SAED de cada sistema. En la Figura (B) se puede observar la presencia de tubulenos (recuadro superior izquierdo). Las Figuras (C) y (D) nanopartículas muy regulares en forma de nanocubos y nanohexágonos, además de la presencia de nanovarillas, respectivamente.

Es posible observar diversas morfologías presentes, para la misma muestra: nanoestructuras altamente fracturadas, muy amorfas y polidispersas, con tamaño de

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

partícula promedio de unos pocos nanómetros (ca. 5 nm) (Figura 74(A)) con la presencia de nanohojas y tubulenos, estos últimos con paredes de ca. de 14 nm de grosor y 100 nm de ancho, generados por el plegamiento de las nanohojas. Por otro lado, fueron observados partículas muy regulares y cristalinas en forma de nanocubos del sulfuro bimetalico con dimensiones altamente simétricas de 141 x 141.7 nm (Figura 74(C)). En la Figura 74(D) se observó la formación partículas en forma de nano-hexágonos, con muy alta simetría, con un diámetro aprox. de 100 nm (longitud de los lados ca. 25 nm). Además se observó la presencia de nanovarillas del sulfuro con diámetros de unos 50 nm y longitudes hasta la escala micrométrica. En todos los casos se realizó análisis SAED y la presencia de difracción que sugiere la presencia de sistemas de pequeñas fases cristalinas.

En la micrografía SEM (Figura 75), se puede observar un material microestructurado, muy amorfo y muy fracturado. La relación molar Co/Mo estuvo ligeramente por debajo, con respecto al valor observado a través de los análisis ICP y AE (CHNS) (Tabla 24).

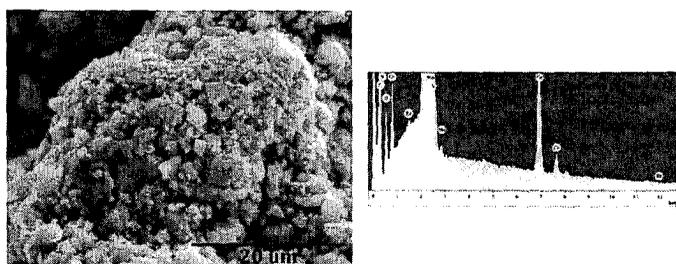


Figura 75. Micrográficas SEM-EDX de los polvos frescos calcinados en corriente de N₂ del sulfuro bimetalico CoMoS_xC_y sintetizado en presencia del surfactante CTAB.

VII.4.4.4. Análisis Raman del sulfuro CoMoS_xC_y

Con el fin de corroborar las fases presentes en el sulfuro bimetalico y la fase carbónica, se realizó el estudio de espectroscopia Raman (Figura 76), que nos permite evaluar los cambios en las fases presentes comparado al sulfuro de molibdeno MoS_xC_y, obtenido por la misma vía.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

Al igual que todos los sistemas anteriores este, el espectro del sulfuro bimetalico CoMoS_xC_y , muestra dos regiones, la fase inorgánica (desp. Raman $< 1000 \text{ cm}^{-1}$) y la fase carbónica (desp. Raman $> 1000 \text{ cm}^{-1}$). Para corroborar las fases presentes, se anexo los espectros patrones de los sulfuros de cobalto y molibdeno [47, 57].

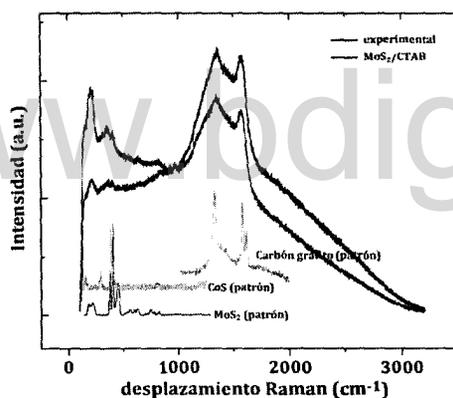


Figura 76. Espectro Raman del sulfuro bimetalico CoMoS_xC_y de los polvos frescos calcinados. Se anexó espectro Raman del MoS_2C_y por efectos comparativos, además de espectros patrones de sulfuro de molibdeno, sulfuro de cobalto y carbón grafito.

La fase carbónica muestra las dos bandas D_1 y G , con unos pequeños desplazamientos del máximo de la banda, pero manteniendo la simetría de la banda, lo que sugiere un pequeño cambio en el entorno químico por la presencia del precursor. La intensidad relativa, demuestra una mayor dispersión de la fase inorgánica en la carbónica. Esto es coherente con lo observado en TEM (Figura 74(A)). Este mayor grado de dispersión de la fase inorgánica, por efecto de la formación de nanoestructuras muy amorfas, genera bandas muy ensanchadas para el sulfuro bimetalico y un desplazamiento de los máximos de ca. de 50 cm^{-1} , con respecto a la referencia. Estos ensanchamientos y desplazamiento del patrón de bandas ocurren en los sulfuros altamente divididos para sistemas nanoestructurados. Las bandas características fueron a 318.86 , 359.28 y 406.98 cm^{-1} , correspondientes a los modos E^{12g} , A_{1g} y E^{21g} , respectivamente, que corresponden a las bandas de primer orden de los modos vibracionales de la capa S-Mo-S [47]. No se observó la presencia del sulfuro

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

de cobalto, gracias a la alta dispersión del mismo en el sulfuro de molibdeno nanoestructurados.

VII.4.4.5. Resumen y discusión – Síntesis de Sulfuros CoMoS_xC_y

La descomposición pirolítica del sulfuro bimetálico CoMo , en presencia de N_2 a 450°C , precipitado en presencia del surfactante CTAB/etilenglicol produce un sulfuro nanoestructurados con diversas morfologías y con la presencia de diversas fases, al igual que sus sistema análogo NiMoS_xC_y . La estequiometría más probable general es del tipo CoMoS_xC_y , aun cuando en la estructura mayor de puede evidenciar la presencia de fases de CoMo_2S_4 , MoS_2 , y los sulfuros de cobalto Co_9S_8 y Co_4S_3 .

Su morfología es de pequeños cristales muy amorfos nanoestructurados, aun cuando se observa la formación de pequeñas varillas de MoS_2 . El material tiene una alta área superficial S_{BET} de $151.23 \text{ m}^2/\text{g}$. Esta última característica es fundamental para aplicaciones como catalizador en reacciones de interés comercial como HDS. El precursor es estable a 450°C , sin la pérdida sustancial de área, a esta temperatura.

VII.4.5. Síntesis del precursor CoMoO_x obtenido por la oxidación en aire a alta temperatura del sulfuro bimetálico

La oxidación de la fase sulfurada, proporciona información relevante de la fase que le precede, dada las complicaciones para la caracterización del sulfuro metálico. En la sección V.2.1.3.4, se muestra el método aplicado para la obtención de este material oxidado. En la Tabla 26, se muestran las características físicas y químicas del precursor sintetizado.

El óxido bimetálico mixto, obtenido por la oxidación del sulfuro metálico, generó un material de color ligeramente verde, en la que se observó una pérdida de masa de ca. del 43%, una vez calcinado el material. La relación observada de Co/Mo fue de 0.37, con una desviación considerable con respecto al valor esperado, probablemente como consecuencia de la pérdida de fase metálica por solubilidad y por arrastre mecánico durante el proceso de calcinación. El área superficial observada

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

fue de 6.42(0.01) m²/g, mucho más pequeña que el respectivo sulfuro obtenido bajo las condiciones de reducción pirolítica.

Tabla 26. Propiedades físicas y químicas del óxido bimetálico CoMo_x, obtenido por la oxidación del sulfuro bimetálico, en corriente de aire seco

<i>Propiedades</i>										
<i>AQ (ICP)(%) EA (CHNS) (%)</i>										
<i>Óxido mixto bimetálico</i>	<i>Mo</i>	<i>Co</i>	<i>S</i>	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>Relación molar Ni/Mo</i>	<i>Tamaño del cristal (nm)(§)</i>	<i>Co / Co + Mo</i>	<i>Estequiometría más probable</i>	<i>Área SBET (m²/g)</i>
CoMo _x	52.45	12.20	0.21	0.13	0.01	0.37	408(12)	0.27	CoMo _{2.6} O ₁₀	6.42(0.01)

Condiciones de síntesis: Precursores metálicos (masa de MoCl₅ = 3.3578 g y masa de CoCl₂·6H₂O = 1.399 g)/50 mL etilenglicol, masa Li₂S (1.5871 g) + 40 mL de etilenglicol + 10 mL H₂O + CTAB (2.1260 g), temperatura de reflujo 160°C, 1000 rpm/min, 1h de homogenización, 0.1 mL de HClO₄, 24h de reacción, 24h de secado en estufa a 100°C en corriente de N₂, calcinación a 450°C, en corriente de N₂ durante 4h y posterior oxidación en corriente de aire a la misma temperatura, rampa de calentamiento de 5°C/min. La velocidad de adición de los sustratos se estableció en 50 µL/min. Las relación de masas usadas de precursor metálico y surfactante son análogas a las mostradas en la tabla 10 (Mo/CTAB), con una relación en peso de MoCl₅: CTAB 1:0.45.

§ Se realizó el ajuste usando el software MDI Jade (FWHM curve) basado en la ecuación de Debye-Scherrer

La relación atómica esperada Ni/Mo = 0.48

A través de EDX-SEM, se observó la presencia de %Br < 0.05

El óxido bimetálico mixto, obtenido por la oxidación del sulfuro metálico, generó un material de color ligeramente verde, en la que se observó una pérdida de masa de ca. del 43%, una vez calcinado el material. La relación observada de Co/Mo fue de 0.37, con una desviación considerable con respecto al valor esperado, probablemente como consecuencia de la pérdida de fase metálica por solubilidad y por arrastre mecánico durante el proceso de calcinación. El área superficial observada fue de 6.42 m²/g, mucho más pequeña que el respectivo sulfuro obtenido bajo las condiciones de reducción pirolítica.

VII.4.5.1. Análisis XRD del óxido bimetálico

La Figura 77, muestra el difractograma de los polvos frescos del óxido obtenido una vez calcinado el material, en primer lugar en presencia de N₂ (4h) a 450°C y luego en corriente de aire seco a la misma temperatura.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

El análisis XRD muestra óxido mixto, muy cristalino, con la presencia de varias fases: MoO_3 , Co_3O_4 y CoMoO_4 , que indexaron para los patrones PDF 00-005-0508, PDF 01-071-0816 y PDF 00-021-0868, respectivamente. La abundancia relativa fue de 51.15% de MoO_3 , 32.03% de CoMoO_4 y 16.82% del Co_3O_4 . La Tabla 27, muestra el refinamiento de la celda para la fase indexado CoMoO_4 , en un sistema monoclinico, con grupo espacial $C2/m$.

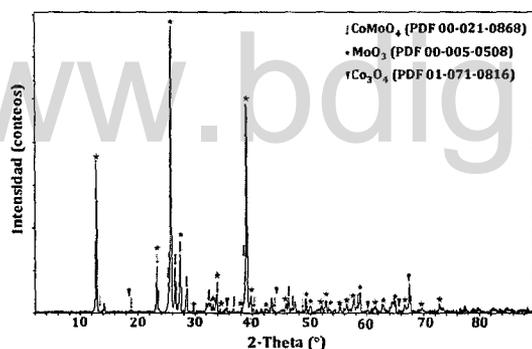


Figura 77. XRD del óxido bimetalico mixto CoMoO_x de los polvos frescos calcinados en corriente aire a 450°C , bajo previa pirolización en corriente de N_2 , a la misma temperatura.

Tabla 27. Parámetros de celda del CoMoO_4 obtenido a través del proceso de oxidación a alta temperatura

Grupo Espacial	Parámetros de celda					
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha = \gamma (^\circ)$	$\beta (^\circ)$	V (Å ³)
PDF 00-021-0868						
$C2/m$ (12)(‡)	10.2100	9.2680	7.0220	90	106.90	635.77
Calculado $C2/m$	9.0196	12.5403	7.0369	90	112.94	539.55

(‡) Sistema cristalino monoclinico

VII.4.5.2. Análisis TEM y SEM del óxido bimetalico mixto

En la Figura 78 muestra las micrografías TEM y SEM, respectivamente. En la Figura 87(A), se muestra partículas de óxidos metálicos de composición variable, con tamaños promedio de ca. de 40 nm. Conviene destacar la presencia de partículas de mayor tamaño ca. de 85 nm de diámetro. Las partículas de menos tamaño son casi esféricas con una distribución muy homogénea comparada al óxido mixto obtenido en la sección VII.2.3.1.3. Efectivamente la oxidación permite obtener nanoestructuras muy cristalinas, pero son susceptibles a colapsar a altas temperaturas, que trae como

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

consecuencia una pérdida importante de área superficial, tal como la observada. La Figura 78(B), es una micrografía SEM del sólido obtenido una vez oxidado el sulfuro a alta temperatura. El material está altamente fracturado formado de pequeños cristales en la escala micrométrica. Es posible diferenciar dos fases claramente, una cuya relación es Co/Mo es de 0.34, formada por pequeños cristales, y otra constituida por pequeñas varillas muy uniformes cuya relación Co/Mo es variable < 0.10 . Esta última fase probablemente está constituida por MoO_3 con pequeños depósitos presentes de óxidos de cobalto en la superficie. Este resultado observado a través de SEM-EDX es perfectamente coherente con lo observado en la difracción de rayos X para este sistema mixto sintetizado.

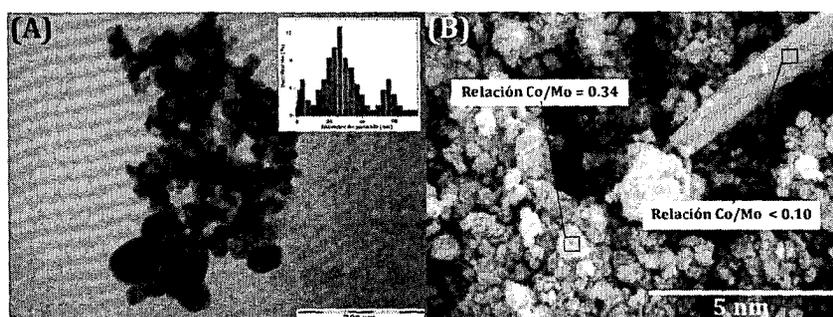


Figura 78. (A) Micrografías TEM de los polvos frescos del óxido mixto bimetalico. Recuadro superior derecho muestra la distribución de tamaño de partícula. (B) Micrografía SEM de los polvos frescos del óxido mixto.

VII.4.5.3. Análisis Raman e infrarrojo del óxido bimetalico mixto

La Figura 79(A), muestra el espectro Raman observado para la fase mixta obtenida de la oxidación del sulfuro en corriente de aire seco a 450°C , además de un patrón de MoO_3 , para efectos comparativos.

El análisis comparativo del patrón de bandas demuestra la presencia del MoO_3 , evidenciado por las bandas representativas a 817 cm^{-1} (vs) (estiramiento simétrico de los átomos de oxígeno y molibdeno terminales), la banda a 156 cm^{-1} (m) (traslación de la cadena rígida), doblete a 283 y 290 cm^{-1} (s) (movimiento de los átomos de oxígeno terminales), la banda a 664 cm^{-1} (m) (estiramiento simétrico del puente Mo-O-Mo) y la banda a 994 cm^{-1} (s) (estiramiento asimétrico de los átomos de oxígeno

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

terminales). Por otro lado es posible verificar la presencia del compuesto CoMoO_4 a través de la banda a 702 cm^{-1} (vibración del molibdeno y oxígeno en coordinación octaédrica del CoMoO_4), y los picos 950 y 939 cm^{-1} (vibración del molibdeno y oxígeno en coordinación tetraédrica del CoMoO_4) [49-53]. La banda de vibración Co-O a 490 cm^{-1} , no fue observada, probablemente consecuencia de la alta dispersión del cobalto en el sólido mixto.

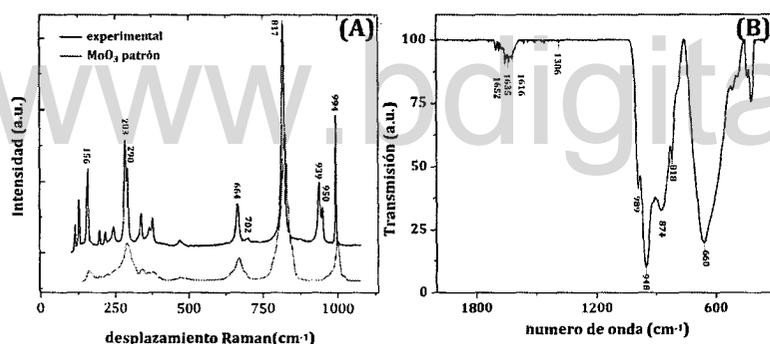


Figura 79. (A) Espectro Raman y (B) espectro infrarrojo del óxido bimetalico mixto sintetizado, obtenido por la oxidación del sulfuro, en corriente de aire seco a 450°C .

El espectro IR (Figura 79(B)) se tomó en un rango de $400\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$. Fue observado un patrón de bandas a: 660 cm^{-1} (s) (estiramiento del oxígeno unidos a los tres átomos metálicos), 818 cm^{-1} (sh) y 874 cm^{-1} (sh) (estiramiento asimétrico del oxígeno de la unidad Mo-O-Mo), y las bandas de estiramiento a 948 cm^{-1} (vs) y 989 cm^{-1} (sh) (estiramiento M=O de coordinación tetraédrica y octaédrica, respectivamente) [49]. Además, se observó las vibraciones a 1386 (w) y la familia de 1616 (w), 1635 (w) y 1652 (w) cm^{-1} que están asociados a la vibración del enlace Mo-OH y aleteo del agua absorbida, para las diversas fases y coordinaciones.

VII.4.5.4. Análisis XPS del óxido bimetalico mixto

En la Figura 80, muestra el análisis XPS de los niveles de los núcleos Mo 3d (A) y Co 2p (B), respectivamente. Los valores de las energías enlazantes (B.E.) correspondientes a cada núcleo están recopilados en la Tabla 28.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

El espectro XPS del S 2p no fue anexado, pues tuvo una relación señal/ruido baja, pero a pesar de ello fue observado a 162.96 eV, como consecuencia de su baja concentración en el sistema oxidado. Este pico es característico de la presencia de los iones S^{2-} [98].

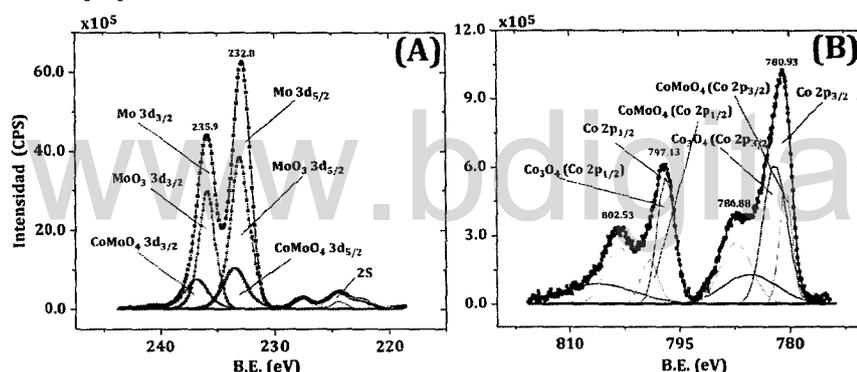


Figura 80. Espectro XPS de los polvos frescos calcinados en corriente de aire a 450°C, durante 4h, para los núcleos Mo 3d(A), Co 2p(B), respectivamente. No se colocó el espectro XPS del núcleo S del nivel 2p, puesto que la relación ruido/señal es muy alta. El máximo para S 2p fue observado a 162.96 eV

Tabla 28. Caracterización XPS del óxido mixto bimetálico, de los núcleos Mo 3d y Co 2p.

	Mo 3d _{5/2} (eV)	Ni 2p _{3/2} (eV)	S 2p (eV)
NiMoO ₄	232.8 (MoO ₃) (58.05%)	853.23 (CoO _x) (48.23%)	162.96
	232.6 (NiMoO ₄) (31.84%)	855.73 ((CoMoO ₄) (37.34%))	

Se anexa la abundancia relativa de las especies presentes para cada núcleo. Este valor observado se obtuvo a través de la deconvolución calculada de los espectros XPS, obtenidos

Los B.E. del espectro XPS del núcleo Mo del nivel 3d_{5/2} (Figura 80(A)) son muy cercanos a los valores mostrados en la literatura para el MoO₃ (232.8 eV) [55] y CoMoO₄ (232.6 eV) [58], respectivamente. A través de la deconvolución se observó la presencia de Mo⁴⁺ y Mo⁶⁺. Las pequeñas bandas a 224 eV, sugiere la persistencia de una mínima concentración del sulfuro de molibdeno y del sulfuro bimetálico en la fase oxidada.

El espectro XPS del núcleo Co del nivel 2p_{3/2} de la fase mixta (Figura 80(B)) muestra las bandas características a 780.9 y 779.3 para CoMoO₄ y Co₃O₄. La

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

deconvolución calculada muestra la presencia de otros de estados de oxidación menor Co^{2+} y Co^{3+} . No se observó la banda que evidencia la presencia de los sulfuros de cobalto.

VII.4.5.5. Resumen y discusión – Óxido mixto CoMoO_x –

La oxidación controlada del sulfuro bimetalico CoMoS_xC_y permite la formación de una fase mixta de óxido de molibdeno MoO_3 , óxido bimetalico CoMoO_4 y óxidos de cobalto, nanoestructurado, con tamaño de partícula en el orden de los 40 nm, que tiende a sinterizar durante el proceso de calcinación oxidativa, que disminuye sustancialmente su área superficial, hasta unos pocos m^2/g , comportándose como un sistema bulk clásico.

Los análisis TEM, demuestran la presencia de una fase nanoestructurada, basicamente contituida de CoMoO_4 . La baja area superficial, es consecuencia del colapso de estas particulas, que es la forma que prevalece. Quizas un estudio inucioso del protocolo de calcinación permitiría que la fase que persista sea la de menor tamaño de partícula, que permitiría mejorar el area superficial de este material.

La presencia de las fases mixta, es un buen indicativo de la presencia de las fase mixtas en el sulfuro bimetalico.

VII.5. Conclusiones Preliminares

La síntesis de sulfuros a través del método del polirol, permite generar coloides amorfos nanoestructurados con tamaño de partícula en el orden nanométrico (hasta 100 nm), con diversas morfologías, para los diversos metales de transición utilizados. Esto fue corroborado por las diversas técnicas de análisis. Las estequiometrias obtenidas son generalmente asociadas a las reportadas a la literatura. Estos precursores durante el protocolo de calcinación suelen agregarse, de manera que los polvos frescos calcinados tienen tamaño de partícula considerablemente mayores que los coloides, hasta, en muchos casos, tener tamaños de partículas en el orden micrométrico. Esto permite que las áreas S_{BET} observadas estén aun en rangos menores a $100 \text{ m}^2/\text{g}$.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

Por otro lado, la síntesis del sulfuro de oro, es importante destacar, puesto que los análisis demuestran la presencia de dos fases que pueden ser controladas con la temperatura de calcinación y la naturaleza del reductor. Es posible observar la coexistencia de nanopartículas de Au_2S y Au , aun para los sistemas soportados. De hecho se evidenció la presencia de sistemas core@shell del tipo $Au@Au_2S$. En corrientes fuertemente reductoras durante el proceso de calcinación se observa únicamente nanopartículas de oro (diluciones H_2/N_2) y en corrientes de reducción más suaves (solo N_2), es posible observar la coexistencia de ambas fases.

La síntesis de fases bimetálicas a través del método del polirol, permite obtener una fase mixta con la presencia de los sulfuros del metal níquel y molibdeno y la fase bimetálica $NiMo_2S_4$ y $CoMo_2S_4$, con relaciones metálicas cercanas a los valores esperados, aun con áreas menores a las esperadas.

El etilenglicol como solvente y co-surfactante no permite la estabilización de las partículas durante el proceso de calcinación, de manera que ocurre la sinterización y agregación del material.

La síntesis del sulfuro de molibdeno y los sulfuros de molibdeno con sus promotores clásicos, $NiMo$ y $CoMo$ en presencia del surfactante CTAB y solvente etilenglicol/agua, permite obtener sistemas nanoestructurados altamente dispersos, con áreas superficiales mayores a los $100 \text{ m}^2/\text{g}$ por descomposición térmica en una corriente reductora de N_2 . Se observaron diversas morfologías en los productos formados, con estequiometrias variables, y relaciones atómicas muy similares a las esperadas.

Este fenómeno de dispersión ocurre bajo algunas condiciones: *a.* una concentración crítica de la relación en masa de $Mo/CTAB$ de 1:0.45, *b.* una temperatura de $450^\circ\text{C}/4\text{h}/N_2$, a la cual ocurre una completa descomposición de fase carbónica del surfactante ($T_g > 250^\circ\text{C}$) que permite ocurra el fenómeno de sponge-like, consecuencia de maximizar la desaparición del apilamiento de las capas de los sulfuros. A diferencia de los TMS en presencia de solo el solvente etilenglicol, la presencia del surfactante CTAB permite incrementar la estabilidad frente a la agregación y dispersión de las partículas aun a altas temperaturas de calcinación, muy por encima de las temperaturas en las que puede ser usado como precursor catalítico.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

En gran medida la morfología de los sulfuros es ajustada, dependiendo de la presencia de la fase carbónica, como consecuencia de la descomposición pirolítica del surfactante durante el periodo de calcinación y templado pirolítico.

Las evidencias sugieren, que la estructura de la fase carbónica está comprometida por la presencia del MoS_2 . Este cambio, altera el ambiente químico de ambos sistemas, consecuencia de la integración del sulfuro a la red carbónica, y/o por efecto de la deposición de las nano-laminas sobre el carbón. Es probable, que bajo las condiciones de reacción ocurra una pronunciada carburización del sulfuro que puede inducir a una segregación de fases, permitiendo la formación de un carburo y/o un sistema híbrido con una estequiometría del tipo $\text{MoS}_{2-x}\text{C}_y$, que está fuertemente determinada por la concentración del surfactante, la concentración del precursor metálico y la temperatura de calcinación.

En general las fases formadas son muy amorfas y policristalinas. Ocurre una dispersión homogénea del sulfuro metálico en la matriz carbónica, que pudo ser evidenciada por las diversas técnicas de caracterización. Es probable, que bajo las condiciones de reacción ocurra una pronunciada carburización del sulfuro que puede inducir a una segregación de fases, permitiendo la formación de un carburo y/o un sistema híbrido con una estequiometría del tipo $\text{NiMoS}_{2-x}\text{C}_y$, $\text{CoMoS}_{2-x}\text{C}_y$ y $\text{MoS}_{2-x}\text{C}_y$, que está fuertemente determinada por la concentración del surfactante, la concentración del precursor metálico y la temperatura de calcinación.

La presencia del surfactante y co-surfactante impide la agregación de las nanopartículas y permite pasivar a los nanocristales contra la oxidación, aun cuando no quedó clara la definición del mismo como agente director de estructura, salvo que promueve la exfoliación de las lozas de MoS_2 , no define la distancia interlaminar, tal como ocurre en la preparación de las zeolitas.

Las capas individuales del $\text{Ni}(\text{Co})\text{-MoS}_{2-x}\text{C}_y$ son inestables, y pueden plegarse para formar tubulenos con estructuras regulares, tal como lo evidencian las imágenes TEM. El calentamiento puede favorecer nuevamente el apilamiento de las lozas ($t_{cal} > 550^\circ\text{C}$). De hecho la extracción durante 24h, permitió la formación de nanopartículas del sulfuro, favoreciendo ligeramente el aumento del área superficial, por efecto de la eliminación del carbono reactivo (CTAB), que enmascara al material.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

La oxidación de los sulfuros a altas temperaturas permite obtener óxidos metálicos y bimetálicos, donde se observa la formación de micropartículas y nanopartículas de las fases bimetálicas y metálicas, respectivamente. A altas temperaturas y con la oxidación del azufre y la fase carbónica, ocurre la sinterización de los óxidos nonaparticulados, que conduce a una disminución considerable del área superficial, hasta unos pocos m^2/g para todos los sistemas óxidos sintetizados. Es pertinente comentar, que a pesar de que ocurre tal disminución en el área superficial, es relevante la caracterización de estos materiales, puesto que pueden darnos evidencias físicas y químicas de los materiales de los que proceden.

El objetivo principal de la Tesis Doctoral se ha cumplido, que establece generar sulfuros de metales de transición con altas áreas superficiales ($S_{BET} > 100 \text{ m}^2/\text{g}$) con la presencia de agentes dispersantes tal como el surfactante CTAB, que permite incrementar la estabilidad, generando materiales con una alta resistencia térmica, que son las condiciones pre-establecidas para la reacción de HDS, para los cuales fueron diseñados estos precursores catalíticos.

VII.6. Referencias Bibliográficas

1. Rapoport, L.; Fleischer, N.; Tenne, R. Applications of $WS_2(MoS_2)$ Inorganic Nanotubes and Fullerene-like Nanoparticles for Solid Lubrication and for Structural Nanocomposites. *J. Mater. Chem.* 2005, 15, 1782–1788.
2. Nicosia, D.; Prins, R. The Effect of Glycol on Phosphate-Doped CoMo/Al₂O₃ Hydrotreating Catalysts. *J. Catal.* 2005, 229, 424–438.
3. Pecoraro, T.A.; Chianelli, R.R. Hydrodesulfurization Catalysis by Transition Metal Sulfides. *J. Catal.* 1981, 67, 430–445.
4. Chianelli, R.R. and Dines, M.B. (1975) *Inorg. Chem.*, 14, 2417
5. Kosidowski, L.; Powell, A.V. Naphthalene Intercalation into Molybdenum Disulfide. *Chem. Commun.* 1998, 2201–2202.
6. Bissessur, R.; Heising, J.; Hirpo, W. Toward Pillared Layered Metal Sulfides. Intercalation of the Chalcogenide Clusters Co₆Q₈(PR₃)₆ (Q = S, Se, and Te and R = Alkyl) into MoS₂. *Chem. Mater.* 1996, 8, 318–320.
7. Benavente, E.; Santa Ana, M.A.; Mendizábal, F.; González, G. Intercalation Chemistry of Molybdenum Disulfide. *Coord. Chem. Rev.* 2002, 224, 87–109.
8. Bissessur, R.; Liu, P.K.Y. Direct Insertion of Polypyrrole into Molybdenum Disulfide. *Solid State Ionics* 2006, 177, 191–196.
9. E. Macintyre (ed.) in *Dictionary of inorganic compounds*, volumes 1-3, Chapman & Hall, London, UK, 1992.
10. Greenwood, Norman N.; Earnshaw, Alan (1997). *Chemistry of the Elements* (2nd ed.). *Butterworth-Heinemann*. ISBN 0080379419.
11. Th. Weber, J.C. Muijer, J.W. Niemant, et al., *J. Phys. Chem.*, 1995, 99, 9194-9200.
12. Topsøe, H.; Clause, B.S.; Candia, R.; Wivel, C.; Mørup, S. In situ Mossbauer Emission Spectroscopy Studies of Unsupported and Supported Sulfided Co-Mo Hydrodesulfurization Catalysts: Evidence for and Nature of a Co-Mo-S Phase. *J. Catal.* 1981, 68, 433–452.
13. Bond GC, Thompson DT, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1999; (41): 319
14. Haruta M, Tsubota S, Kobayashi T, Kageyama H, Genet MJ, Delmon B, *J. Catal.* 1993; 144: 175

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

15. Haruta M, Yamada N, Kobayashi T, Lijima S, *J. Catal.* 1989; 115: 301
16. Haruta M, Yamada N, Kobayashi T, Lijima S, *J. Catal.* 1989; 115: 301
17. Zhou B, Hermans S, Somorjai GA, En: Somorjai GA (Ed.), *Nanotechnology in Catalysis*, vols. 1-2, New York (EEUA): Kluwer Academic, Plenum Publishers, 2004, p. 240
18. Haruta M, *Catal. Today* 1997; 36: 153.
19. Haruta M, Date M, *Appl. Catal. A: Gen.* 2001; 222: 427.
20. Love JC, Estroff LA, Kriebel JK, Nuzzo RG, Whitesides GM, *Chem. Rev.* 2005; 105: 1103
21. Boyen HG, Kastle G, Weigl F, Koslowski B, Dietrich C, Ziemann P, Spatz JP, Riethmuller S, Hartmann M, Moller CM, Schmid G, Garnier MG, Oelhafen P., *Science* 2002; 297: 1533-1536.
22. Arrii S, Morfin F, Renouprez AJ, Rousset JL, *J. Am. Chem. Soc.* 2004; 126: 199
23. Mulvaney P, *Langmuir*, 1996; 12: 788-800.
24. Wang S, Changhua A, Yuan J, *Materials* 2010; 3: 401-433; doi:10.3390/ma3010401
25. Afanasiev P, Xia GF, Berhault G, Jouguet B, Lacroix M, *Chem. Mater.* 1999; 11: 3216-3219
26. S.P. Kelty, G. Berhault, R.R. Chianelli, The role of carbon in catalytically stabilized transition metal sulfides, *Applied Catalysis A: General* 322 (2007) 9 - 15
27. G. Berhault, A. Pavel, J. Yang, L. Rendon, M. Jose-Yacaman, L.C. Araiza, A.D. Moller, R.R. Chianelli, *J. Catal.* 198 (2001) 9.
28. Y. Peng, Z. Meng, C. Zhong, J. Lu, Y. Quian, *Mater Chem. Phys.* 73 (2002) 327
29. R.R. Chianelli, E.R. Prestridge, T.A. Pecoraro, J.P. DeNeufville, *Science* 203 (1979) 1105
30. L.F. Flores-Ortiz, M.A. Cortés-Jácome, C. Angeles-Chavez, J.A. Toledo-Antonio, *Solar Energy Materials & Cells*, 90 (2006) 813-824.
31. P. Afanasiev, Synthetic approaches to the molybdenum sulfide materials, *C.R. Chimie* 11 (2008) 159-182
32. R.L. Chin, D.M. Hercules, *J. Phys. Chem.* 86, 3079 (1982)
33. P. Afanasiev, Synthetic approaches to the molybdenum sulfide materials, *C.R. Chimie* 11 (2008) 159-182

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

34. L. Changgu, Y. Hugen, L. Brus, F. Tong, F. Heinz, J. Home, R. Sunmin, Anomalous lattice vibration of single and few-layered, *ACS Nano*, 2010, 4 (5), pp 2695-2708
35. R.T. Downs (2006) The RRUFF project: An integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy on mineral program and abstract of the 19th General meeting of the International Mineralogical Association in Kobe, Japan 00013. (2) 175-186 (2007)
36. D. Concepción, G. Gonzalez, Espectroscopía Raman de nanotubos de carbono, *Opt. Pura Apl.*, 4 (2) (2007) 175-186.
37. F. Tuinstra, J.L. Koenig, *Chem. Phys.*, 53 (1970) 1126
38. St. Reich, C. Thomsem, Raman Spectroscopy of graphite, *The Royal Society*, 71, 2004.
39. A. Ferrari and J. Robertson, "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous
40. Ortiz, Z., Fernandez, L., Beltrán A., Guillem, C., Latorre, J., Beltrán, D., Amorós, P., Expanding the atrane route: Generalized surfactant-free synthesis of mesoporous nanoparticulated xerogels, *Solid State Sciences* 2008, 10, 587-601
41. X. W. Lou and H. C. Zeng, "Hydrothermal synthesis of α -MoO₃ nanorods via acidification of ammonium heptamolybdate tetrahydrate," *Chemistry of Materials*, vol. 14, no. 11, pp. 4781-4789, 2002.
42. Y. Zhao, J. Liu, Y. Zhou et al., "Preparation of MoO₃ nanostructures and their optical properties," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 15, no. 35, pp. L547-L552, 2003.
43. C. Julien, A. Khelifa, O.M. Hussain, and G. A. Nazri, "Synthesis and characterization of flash-evaporated MoO₃ thin films," *Journal of Crystal Growth*, vol. 156, no. 3, pp. 235-244, 1995.
44. H. X. Bai, X. H. Liu, and Y. C. Zhang, "Synthesis of MoO₃ nanoplates from a metallorganic molecular precursor," *Materials Letters*, vol. 63, no. 1, pp. 100-102, 2009.
45. T. Xia, Q. Li, X. Liu, J. Meng, and X. Cao, "Morphology controllable synthesis and characterization of single-crystal.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRELIMINAR - SÍNTESIS DE CATALIZADORES

46. T. Siciliano, A. Tepore, E. Filippo, G. Micocci, and M. Tepore, "Characteristics of molybdenum trioxide nanobelts prepared by thermal evaporation technique," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 114, no. 2-3, pp. 687-691, 2009.
47. A. Ferrari and J. Robertson, "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon"; *Physical Review B*, Vol. 61 (2000), p. 14095-14107.
48. T. He and J. Yao, "Photochromism of molybdenum oxide," *Journal of Photochemistry and Photobiology C*, vol. 4, no. 2, pp. 125-143, 2003.
49. Wagner, C.D.; Riggs, W.M.; Davis, L.E.; Moulder J.F.; Muilenberg, G.E. (1979); *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Minesota.
50. G. Mestl, P. Ruiz, B. Delmon H. Knozinger, Oxigen-exchange properties of MoO₃: an in situ Raman spectroscopy study, *J. Phys. Chem.* 98, 11269-12275 (1994)
51. M.A. Py, K. Maschke, Intra-and interlayer contributions to the lattice vibrations in MoO₃, *Phys. B* 105, 370-374 (1981).
52. F. Dury, M.A. Centeno, E.M. Gaigneaux, P. Ruiz, *Catal. Today* 81 (2003) 96
53. F. Dury, M.A. Centeno, E.M. Gaigneaux, P. Ruiz, *Appl Catal. A: Gen.* 242 (2003) 187
54. T.A. Zepeda, J.L.G. Fierro, B. Pawelec, R. Nava, T. Klimova, G.A. Fuentes, T. Halachev, *J. Catal.* 242 (2006)254
55. L. Portela, *J. Catal.* 156 (1995) 243
56. M. Ledoux, G.P. Huu, J. Guille, H. Danlop, *J. Catal.* 1234 (1992) 383
57. St. Reich, C. Thomsem, *Raman Spectroscopy of graphite*, The Royal Society, 71, 2004.
58. Mc Intyre et al., *Surf. Interface Anal.* 15 (1990) 265

www.bdigital.ula.ve

**Cap. VIII ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS
MATERIALES SINTETIZADOS**

ULA-ITQ-UPV-CSIC

Juan-C. Díaz, PhD



Índice

VIII. Actividad Catalítica de los materiales sintetizados	284
VIII.1. Ensayos catalíticos de HDS	288
VIII.1.1. Información relevante	288
VIII.1.2. Descripción de los reactores de HDS	292
VIII.1.2.1. Reactor tipo Batch	292
VIII.1.2.1.1. Procedimiento	292
VIII.1.2.1.2. Análisis por cromatografía de gases (CG-FID)	293
VIII.1.2.2. Reactor de lecho fijo de alta presión	295
VIII.1.2.2.1. Caracterización de los productos de HDS por cromatografía de gas	297
VIII.1.2.2.2. Características del cromatógrafo de gas	297
VIII.1.2.2.3. Detector fotométrico de lama pulsada	298
VIII.1.2.2.4. Análisis de los productos por cromatografía de gas para los productos obtenidos en el reactor de lecho fijo de alta presión	300
VIII.1.3. Alimento para catálisis (Feedstock)	302
VIII.1.4. Procedimiento experimental para las reacciones de HDS en reactor de lecho fijo de alta presión	304
VIII.1.4.1. Preparación del lecho catalítico	304
VIII.1.4.2. Velocidad espacial del líquido (LHSV)	305
VIII.1.4.3. Activación de los precursores catalíticos: Sulfidación	306
VIII.5. Condiciones de reacción	307
VIII.5.1. Temperatura	309
VIII.5.2. Relación H ₂ /Feed	309
VIII.5.3. Presión parcial de hidrógeno	310
VIII.5.4. Otras variables relevantes de reproducibilidad	311
VIII.2. Chequeo de actividad catalítica	312
VIII.2.1. HDS en reactor tipo Batch con TMS tipo bulk sintetizados en presencia de etilenglicol como solvente	312
VIII.2.1.1. Tendencias periódicas de los TMS monometálicos	313
VIII.2.1.2. Efecto sinérgico	317

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

VIII.2.1.3. Selectividad de la reacción catalítica	320
VIII.2.1.4. Discusión de resultados	322
VIII.2.2. HDS en reactor de lecho fijo de alta presión con sulfuros de molibdeno modificados	326
VIII.2.2.1. Primeros Test: materiales y condiciones experimentales	328
VIII.2.2.1.1. Resultados	329
VIII.2.2.1.2. Influencia de la relación M_G/M_L	332
VIII.2.2.1.3. Influencia de la composición	332
VIII.2.2.1.4. LHSV	332
VIII.2.2.2. Pruebas catalíticas con sulfuro de molibdeno	334
VIII.2.2.2.1. Efecto de la concentración del surfactante CTAB	337
VIII.2.2.2.2. Efecto del tiempo de calcinación	340
VIII.2.2.2.3. Efecto de la temperatura de calcinación. Estabilidad térmica	342
VIII.2.2.2.4. Efecto de la disminución de la fase carbónica no reactiva	343
VIII.2.2.2.5. Efecto del TOS sobre la actividad catalítica. Desactivación	346
VIII.2.2.2.6. Actividad catalítica del óxido de molibdeno	347
VIII.2.2.2.7. Conclusiones preliminares	348
VIII.2.2.3. Pruebas catalíticas con sulfuros bimetálicos $NiMoS_xC_y$ y $CoMoS_xC_y$, en la hidrosulfuración de un feed modelo	351
VIII.2.2.3.1. Comparación de la actividad catalítica de los sulfuros tipo $NiMoS_x$	353
VIII.2.2.3.2. Efecto sinérgico	355
Selectividad	358
VIII.2.2.3.3. Efecto de la temperatura de calcinación	359
VIII.2.2.3.4. Efecto de la disminución de la fase carbónica	361
VIII.2.2.3.5. Influencia del promotor	362
VIII.2.2.3.6. Conclusiones Preliminares	365
VIII.3. Ensayos catalíticos de oxidación de CO	368
VIII.3.1. Descripción del reactor de oxidación	368

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

VIII.3.1.1. Características del cromatógrafo de gas	369
VIII.3.2. Procedimiento experimental para las reacciones de oxidación de CO en reactor de lecho fijo a presión atmosférica	369
VIII.3.2.1. Preparación del lecho catalítico	369
VIII.3.3. Alimento para catálisis (feed)	370
VIII.3.3.1. Análisis de los productos por cromatografía de gas	370
VIII.3.4. Apuntes bibliográficos	370
VIII.3.5. Resultados de las pruebas catalíticas en la oxidación de CO a temperatura ambiente (29°C)	373
VIII.3.5.1. Conclusiones Preliminares	375
VIII.4. Referencias Bibliográficas	376

VIII. Actividad Catalítica de los materiales sintetizados

VIII.1. Ensayos Catalíticos de HDS

Una selección de precursores catalíticos de sulfuros de metales de transición, TMS, preparados por el método del poliol, en fase orgánica, de diversos metales y sistemas bimetalicos, además de los homólogos híbridos seleccionados fueron probados para la reacción de hidrodesulfuración.

VIII.1.1. Información relevante

El dibenzotiofeno (DBT) y el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-Me₂-DBT) pertenecen a las moléculas más refractarias presentes en el gasoil [1-12]. Estas son por lo tanto, usados como sustratos modelo azufrado. El DBT y los alquilsustituídos del DBT experimentan la hidrodesulfuración vía dos rutas de reacción: (i) desulfuración directa (DDS) que permite la formación de bifenilos; (ii) hidrogenación (HYD) que produce tetra y hexahidrointermediarios que, posteriormente, son desulfurados generando ciclohexil-bencenos y biciclohexilos (Figura 1)

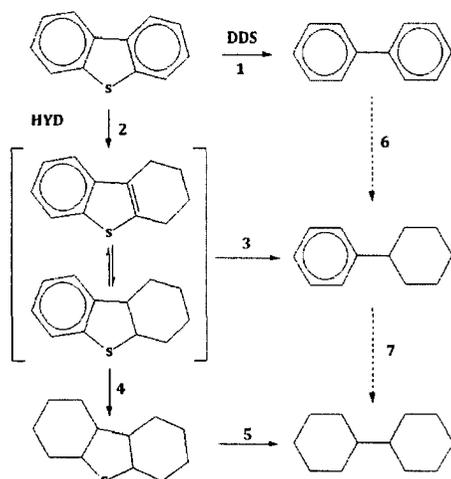


Figura 1. Esquema de reacción de la HDS del DBT en presencia de sulfuros de metales de transición. Los números corresponden a los pasos de reacción en ese mismo orden de importancia y las fechas punteadas indican que estos pasos son muy lentos o poco favorecidos en las condiciones reductoras de hidrotratamiento [2]

En 1978, Houalla *et al.*, propusieron un ciclo catalítico de la reacción de HDS del DBT sobre un catalizador mixto CoMo soportado en alúmina. Sus resultados experimentales sugieren que la conversión del DBT ocurre principalmente por la vía del menor consumo de hidrógeno (DDS) que produce bifenilo (BF, paso 1), el cual se hidrogena lentamente para dar ciclohexilfenilo (CHF, paso 6) y biciclohexilo (BCH, paso 7) [2, 9, 11]. En otra vía paralela a la DDS, el DBT sufre una hidrogenación primaria produciendo tetrahydro- y hexahidro-dibenzotiofeno, los cuales alcanzan rápidamente el equilibrio (THDBT y HHDBT, paso 2) y, posteriormente, ocurre la remoción del átomo de azufre para producir CHF (paso 3).

Por otra parte, se ha observado que dependiendo del catalizador empleado la relación entre la vía de DDS y de HYD puede variar. De tal manera que la sustitución del CoMo por NiMo o NiW trae como consecuencia un incremento en la vía de hidrogenación según trabajos publicados por Houalla [2], Prins [13], Son-Ki Ihm *et al.* [14]. Cabe señalar que para los tres catalizadores, la vía de DDS es la más favorecida para los tres casos ($\geq 80\%$). En conclusión, según la figura 1, la HDS del DBT ocurre principalmente a través de los pasos 1, 2, 3, 6 y 7. En general, este esquema de reacción ha sido ampliamente aceptado por la comunidad científica [15-17].

En estudios recientes, se ha propuesto que la HDS del DBT sobre $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, se lleva a cabo la hidrogenación del HHDBT para formar el perhidrodibenzotiofeno (paso 4) que es rápidamente desulfurado para producir BCH (paso 5) [13]. Otro estudio realizado por Vrinat *et al.*, [12, 18] se ha observado que la HDS del DBT, sobre un catalizador no promovido, se lleva a cabo en un 35% por la vía de DDS y en un 65% por la vía de HYD produciendo una cantidad considerable tanto de productos parcialmente hidrogenados (THDBT y HHDBT) como de BCH; lo cual sugiere que la HDS del DBT sobre un catalizador $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ocurre principalmente a través de los pasos 2, 3, 4 y 5.

La razón del cambio de selectividad entre un catalizador promovido y uno no promovido es quizás debido, de acuerdo con cálculos de DFT [19,20] y estudios de TEM [21,22], a que los sitios activos del MoS_2 se encuentran en los bordes de molibdeno, mientras que en los catalizadores promovidos por la presencia de Ni o Co, los sitios activos se encuentran tanto en el borde del sulfuro de molibdeno como de azufre.

Por otra parte, ha existido cierta controversia sobre la presencia de un intermediario común entre las vías de DDS y de HYD [10, 12, 23]. Sin embargo, la existencia o no de este intermediario no afecta el esquema clásico propuesto por Houalla *et al* [2].

La HDS del 4,6-Me₂-DBT también fue estudiada por Houalla y *et al* [2]. Aunque sus estudios sobre el 4,6-Me₂-DBT no fueron tan exhaustivos como sobre el DBT. Estos autores sentaron las bases al sugerir que la HDS del 4,6-Me₂-DBT seguía las mismas rutas de reacción que el DBT y que los grupos metilo en posición 4 y 6 del DBT producían un efecto estérico sobre la eliminación del átomo de azufre.

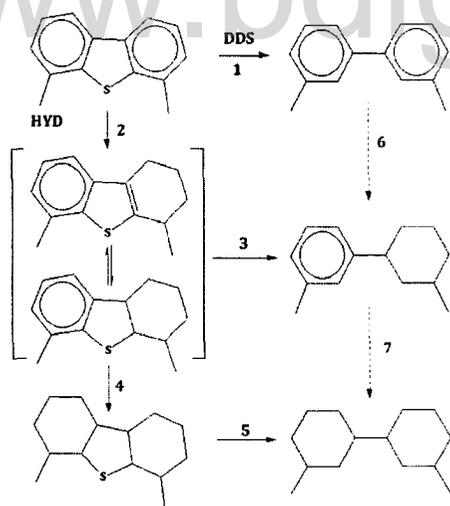


Figura 2. Esquema de reacción de la HDS del 4,6-Me₂-DBT en presencia de sulfuros de metales de transición. Los números corresponden a los pasos de reacción en ese mismo orden de importancia y las flechas punteadas indican que estos pasos son muy lentos o poco favorecidos en las condiciones reductoras de hidrotratamiento [2]

La necesidad de remover moléculas azufradas para reducir el contenido de azufre de 500 ppm a <10 ppm ha generado un gran interés sobre el 4,6-Me₂-DBT que presenta una reactividad de seis a diez veces menor que la del DBT. La vía principal de transformación del 4,6-Me₂-DBT sobre catalizadores típicos de HDT es la hidrogenación. Por esta vía se producen el 4,6-Me₂-tetrahidrodibenzotiofeno y el 4,6-Me₂-hexahidrodibenzotiofeno (4,6-Me₂-THDBT y 4,6-Me₂-HHDBT, paso 1) que al igual que en la HDS del DBT establecen un equilibrio que se desulfura rápidamente produciendo 3-(3'-metilciclohexil)tolueno (Me₂-

CHT, paso 2). La hidrogenación continúa de las moléculas parcialmente hidrogenadas del 4,6-Me₂-DBT puede (teóricamente) ocurrir hasta producir 4,6-Me₂-perhidrodibenzotiofeno (4,6-Me₂-Ph-DBT, paso 4) que es rápidamente desulfurado, generando Me₂-BCH a través del paso 5. La segunda vía es la DDS que produce el 3,3'-Me₂-bifenil (Me₂-BF, paso 3) que puede hidrogenarse lentamente y producir Me₂-CHT (paso 6) y 3,3'-Me₂-biciclohexil (Me₂-BCH, paso 7) [5, 8, 10, 12, 13, 24, 25] (Figura 2).

La dificultad en transformar las moléculas alquilsustituidas del DBT, como ya se ha comentado, se debe al impedimento estérico de los grupos alquil que están cerca del átomo de azufre impidiendo su interacción con el sitio activo. Algunos investigadores atribuyen la baja actividad del 4,6-Me₂-DBT a su baja fuerza de adsorción sobre la superficie del catalizador [2,8,25] mientras que otros lo explican a través del impedimento estérico de los grupos metilo sobre la ruptura del enlace C-S. Meille *et al.* [10] reportan que las constantes de equilibrio de adsorción del DBT, 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT), 4,6-Me₂-DBT y 2,8-Me₂-dibenzotiofeno (2,8-Me₂-DBT) sobre un catalizador NiMo son casi las mismas.

Recientemente, Segawa realizó un estudio sobre una mezcla de DBT y 4,6-Me₂-DBT y sus resultados confirman la interpretación de Meille. Sin embargo, Kabe *et al.* [6] reportan que las constantes de equilibrio de adsorción de 4-Me₂-DBT y del 4,6-Me₂-DBT son inclusive mayores que la del DBT en un catalizador CoMo, sugiriendo que los DBT's se adsorben vía los enlaces π (Figura 3). Si se considera que la eliminación del átomo de azufre es más complicada en las moléculas con grupos metilos en la posición 4,6 y que la adsorción de estas moléculas es presumiblemente más favorecida vía las nubes electrónicas, entonces se asume que el rompimiento del enlace S-C ocurre cuando la molécula se adsorbe vía el átomo de azufre a través del enlace σ (Figura 3). En este caso, los grupos metilo inhibirán el rompimiento del enlace C-S. En conclusión, los grupos metilo en posición 4,6 del DBT tienen un efecto negativo en la transformación del intermediario parcialmente hidrogenado. Aunque cabe mencionar que hasta ahora no se ha aclarado satisfactoriamente la "razón" de la baja reactividad del 4,6-Me₂-DBT.

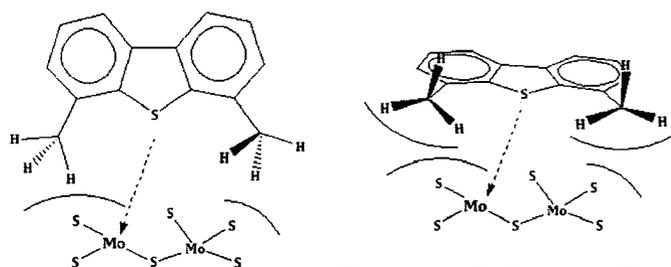


Figura 3. Aproximación de la molécula del 4,6-Me₂-DBT al sitio activo de la superficie del MoS₂. Figura de la izquierda interacción tipo sigma (σ) y la figura de la derecha interacción tipo pi (π)

VIII.1.2. Descripción de los Reactores de HDS

VIII.1.2.1. Reactor tipo Batch

Inicialmente, como fase exploratoria, a todos los precursores catalíticos se determinará su actividad en un reactor tipo Batch, tal como el que se muestra en las Figuras 4.a y 4.b.

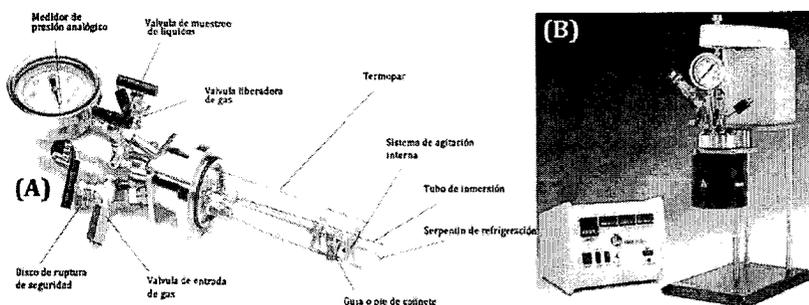


Figura 4. Reactor de acero inoxidable Parr Instrument serie 4596. a. Detalles específicos del reactor en su parte interna, b Modelo 4596, 25 ml buque móvil, con compresión de la junta de PTFE, y el cierre del anillo Split, manta de calentamiento, con controlador de temperatura 4848

VIII.1.2.1.1. Procedimiento

En una reacción típica de HDS, se colocan 80 mg del precursor catalítico previamente calcinado junto con el alimento preparado (5 mL) (sin solvente de dilución), en una camisa de vidrio adecuada para tal fin. La agitación estará fijada en 1600 rpm. La

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

temperatura de reacción será de 400°C, 40 bar de presión H₂ y 6h de reacción, en el micro-reactor mostrado anteriormente, Parr Instrument de 25 mL, serie 4596.

Una vez los reactivos se encuentran en el reactor, el sistema se purga con N₂ (99.999%) y la temperatura se eleva en atmosfera inerte hasta alcanzar la temperatura de reacción (400°C) en agitación continua. Posteriormente se introduce el hidrógeno hasta 40 bar, y es en ese momento es que la reacción comienza. La presión total se controló durante todo el curso de la reacción adicionando hidrógeno para compensar el consumo.

Una vez terminada la reacción, el reactor es rápidamente enfriado en un baño de hielo y el producto es analizado a través de los análisis cromatográficos mostrados en las sección VIII.1.2.1.2.

VIII.1.2.1.2. Análisis por cromatografía de gases (CG-FID)

El uso de la cromatografía de gases, se es una técnica de elección obligada para el análisis de los gasóleos y sus productos de hidrot ratamiento [26]. Las sustancias se identifican por el orden en el que surgen (se eluye) de la columna, en otras palabras, por el tiempo de retención del analito en la columna, y su concentración se puede determinar gracias a la utilización de los factores de respuesta.

Los productos de la reacción obtenidos a través en el reactor tipo Batch, se analizaron cuantitativamente por cromatografía en fase gaseosa (HP 5890 de detección por ionización de flama, CG-FID) con una columna capilar de silicón (HP- 5,5 %PhM-silicón con espesor de 0.88 µm, 30m x 0,53 mm). El programa de temperatura fue de 2°C/min de 100 hasta 160 °C y después a 10°C/ min hasta 260 °C. Los diferentes intermediarios y productos de reacción fueron identificados por análisis de CG acoplada a espectroscopía de masas (CG-MS). Las concentraciones de los sustratos sulfurados, DBT y 4,6-Me₂-DBT y cada uno de sus productos fueron estimados según se muestra a continuación.

La metodología para la estimación cuantitativa de los productos y reactivos en la HDS tanto de DBT como de 4,6-Me₂-DBT para las reacciones realizadas en el reactor tipo Batch. Los errores de los valores de conversión fueron típicamente ± 1.5%. La relación HYD/DDS para el sustrato DBT es definida como (THDBT+CHB+BCH)/BP (ver figura 6, Cap.

III); y la relación HYD/DDS para el 4,6-Me₂-DBT es definida como (12-DMDBT+MCHT+DMBCH)/ 3,3'-DMBP (ver figura 8, Cap. III).

El factor de corrección (FC) para el DBT y 4,6-DMDBT se determinó igual a la unidad. Los factores de corrección para cada uno de los productos se determinaron inyectando una concentración conocida de DBT o 4,6-Me₂-DBT y del producto *i* correspondiente:

$$FC_i = \left(\frac{area_r}{CC_r} \right) \left(\frac{CC_i}{area_i} \right)$$

En donde *area_r* es el área del reactivo (DBT ó 4,6-Me₂-DBT);

area_i es el área del producto *i*

CC_r es la concentración del reactivo

CC_i es la concentración del producto

Conociendo el FC de cada producto, la concentración del DBT o del 4,6-Me₂-DBT y de todos sus productos tendrá el mismo factor de respuesta (FR) con respecto al estándar interno.

$$FR_r = \left(\frac{CC_r}{FC_r \times area_r} \right) \left(\frac{area_s}{CC_s} \right) \approx RF_i = \left(\frac{CC_i}{FC_i \times area_i} \right) \left(\frac{area_s}{CC_s} \right)$$

En donde *RF_{r,i}* es el factor de respuesta del reactivo o de los productos con respecto al estándar interno; *CC_{r,i}* es la concentración inicial del estándar interno, en este estudio *CC_s* = *CC_r*; *area_{r,i}* es el área del pico correspondiente al reactivo o producto *i*; *area_s* es el área del pico correspondiente al estándar interno.

La concentración del 4,6-Me₂-DBT o de todos los productos de reacción se estimó de acuerdo a la siguiente expresión $Conc_i = \left(\frac{area_i}{area_{is}} \right) \left(\frac{RF_r}{RF_s} \right) (XF)$.

Donde *Conc_i* es la concentración del componente *i* presente en la muestra analizada. Si este valor se desea presentar en porcentaje, se multiplica por *XF* = 100; *area_i* es el área del pico correspondiente al componente *i* en la muestra analizada. El *area_{is}* es el área del pico correspondiente al estándar interno de la muestra analizada; *RF_r* es el factor de respuesta del reactivo (DBT ó 4,6-Me₂-DBT) y de todos los productos con respecto al estándar interno; *RF_s* es el factor de respuesta del estándar interno, igual a 1.

La conversión del DBT ó 4,6-Me₂-DBT se obtuvo de acuerdo a la siguiente expresión:

$$Conv = \frac{Conc_0 - Conc_f}{Conc_0} = \frac{\left(\frac{area_i}{area_{is}}\right)_0 - \left(\frac{area_i}{area_{is}}\right)_f}{\left(\frac{area_i}{area_{is}}\right)_0}$$

En donde $Conc_0$ es la concentración inicial del DBT ó 4,6-Me₂-DBT inicial; $Conc_f$ es la concentración del DBT ó 4,6-Me₂-DBT final

VIII.1.2.2. Reactor de lecho fijo de alta presión

Para algunos catalizadores seleccionados, que ofrezcan la mayor actividad en la reacción de HDS, y para efectos comparativos se utilizará un reactor de lecho fijo de flujo tubular de acero inoxidable, con control manual, representado esquemáticamente en la Figura 5 y en la fotografías de la Figura 6.

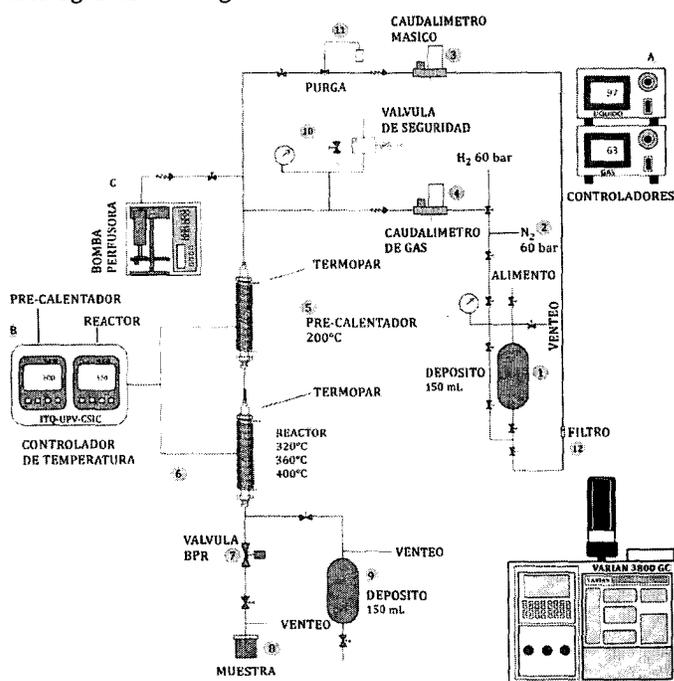


Figura 5. Esquema del reactor de lecho fijo de alta presión para HDS

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

La presión, temperaturas, flujos (líquido y gas) y las válvulas pueden ser controladas manualmente, de manera que el sistema ofrece una gran flexibilidad de acción mientras se opera. Comparativamente a un proceso de hidrot ratamiento industrial, nuestro reactor se simplifica y se centra en la reacción por sí mismo.

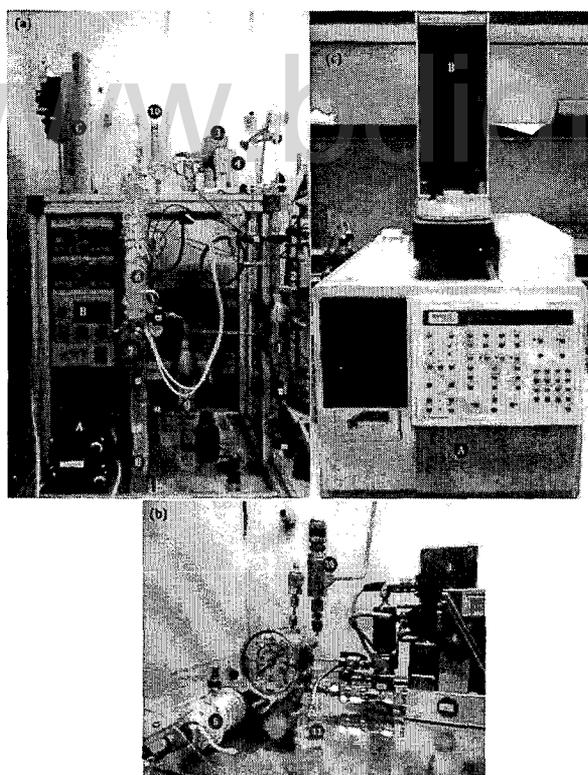


Figura 6. Reactor de lecho fijo de alta Presión, usado en las reacciones de HDS

El depósito (1) de aprox. 150 mL, es llenado con el material de alimentación y presurizado usando una línea de alta presión de N_2 (2) (60 bar), para asegurar una succión homogénea por el caudalímetro másico (3). El material de alimentación se vaporiza en un pre-calentador (5) antes de entrar en el reactor de HDS (6), con el caudal pre-establecido. A

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

través del caudalímetro de gases (4), que está conectado a una línea de alta presión de H₂ (60 bar) se adiciona a la mezcla de reacción previamente calentada a la temperatura deseada en el pre-calentador. La presión en el sistema se controla y se ajusta mediante una válvula BPR (Back-Pressure Regulator) ó regulador de contra presión (7). Un dispositivo de vidrio (porta muestra) (8) tanque de final (12), que permite recuperar la materia prima tratada para su posterior análisis. El sistema posee controladores electrónicos para los caudalímetros, dentro del rango deseado, previamente calibrados (A). Para controlar la temperatura del pre-calentador y el reactor se tienen controladores de temperatura, previamente calibrados, unidos a termocuplas que permiten registrar con precisión la temperatura deseada (B). El sistema está diseñado para evitar accidentes por altas presiones usando para ello una válvula de seguridad (10).

VIII.1.2.2.1. Caracterización de los productos de HDS por cromatografía de gas

Los productos de la reacción obtenidos en el reactor de lecho fijo de alta presión se analizaron, utilizando, dos detectores para controlar la corriente de salida de la columna: un detector fotométrico de llama pulsada (PFPD) específico para los compuestos de azufre, y un detector de ionización de llama (FID), que detecta todos los hidrocarburos. Ellos dan el tiempo en que cada componente alcanza la salida y su cantidad.

VIII.1.2.2.2. Características del cromatógrafo de gas

El cromatógrafo de gases que se utilizará es un sistema automatizado GC-3400 suministrado por *VARIAN*. Los componentes del alimento y de los productos de reacción se separaran en una columna 30 m de largo FactorFour de *Varian*™ (VF 5ms CP8944), una con un diámetro interior de 0,25 mm y una fase estacionaria unida, hecha de una película de 0,25 micras de espesor, equivalente a un (5% de fenilo y 95% de dimetil) polisiloxano, una fase ligeramente polar adecuada para hidrocarburos, hidrocarburos aromáticos y análisis de compuestos de azufre (entre otros). Al final de la columna, un tubo de cuarzo en forma de Y divide el flujo y dirige el eluyente hacia dos detectores instalados en paralelo. Uno denominado PFPD (Pulsed Flame Photometric Detector) que detecta específicamente

compuestos de azufre lo que es de particular interés en este proyecto de tesis, y otro detector FID.

VIII.1.2.2.3. Detector fotométrico de llama pulsada

Para el análisis selectivo de los compuestos azufrados por cromatografía de gas, el detector fotométrico de llama pulsada (PFPD) (Figura 7) [27,28] manufacturado y comercializado por los sistemas de cromatografía *Varian* desde los 90, está probado que son particularmente eficientes para dar una buena sensibilidad hacia compuestos de azufre [29].

Llamas ricas en hidrógeno que contienen compuestos de azufre muestran una emisión de quimioluminiscencia de banda ancha alrededor de 400 nm, lo que se atribuye a las moléculas excitadas S_2 (S_2^*) como la fuente predominante. La llama de luz emitida se mide con un dispositivo fotomultiplicador/electrómetro. Al menos dos mecanismos se sugiere en la literatura para el origen de la quimioluminiscencia de S_2^* [27, 30]: la reacción de recombinación directa de dos átomos de azufre ($S + S \rightarrow S_2^*$) y la reacción de recombinación de átomos de hidrógeno, con las moléculas excitadas de S_2 que han sido formadas a partir de especies de azufre en una etapa anterior (por ejemplo, $2H_2S + 2H + 3H_2 \rightarrow S_2 + H + H + S_2 \rightarrow H_2 + S_2^*$). Puesto que la concentración de moléculas de S_2 en estado pseudo-estacionario es muy pequeña a alta temperatura y puesto que el tiempo de vida de los dos átomos de hidrógeno y átomos de azufre en llamas ricas en hidrógeno es muy larga, la formación S_2 principalmente procede bajo condiciones más frías en la zona fronteriza de la llama, cerca de la pared de la cámara de combustión, o en medio de llama. Para ambos mecanismos la concentración de S_2^* (y por lo tanto la intensidad detectada de emisión quimioluminiscente) es una función cuadrática de la concentración de azufre en la llama ($I \sim a [S]^2$).

En el concepto de llama pulsada, una llama única rica en hidrógeno premezclada se aplica. Flujos de hidrógeno y aire relativamente bajos, junto con el efluente de la columna, alimenta a la cámara de combustión continua, mezclado de tal modo. La mezcla se inflama en el sitio de la llama inmediatamente después y se propaga a través de la cámara de combustión. Después de haber quemado por completo se genera la de emisión luminosa, la

llama auto-termina. Este ciclo se repite automáticamente varias veces en un segundo. La combustión es rápida casi autotérmica en la llama premezclada y hace que la temperatura de combustión sea muy alta y por lo tanto la degradación sea muy rápida y completa y la oxidación de todos los analitos de azufre y de constituyentes de la matriz se completa. La respuesta es independiente del tipo del compuesto de azufre y muchos otros efectos de la matriz se reducen drásticamente. La respuesta PFPD de hecho cumple con una ley puramente cuadrática: una constante exponencial de $2,00 \pm 0,03$ para una serie de una dilución de tetrahidrotofeno [27]. Las dependencias de emisión de azufre (S_2^* , entre 5-16 ms) y la emisión de hidrocarburos (como CH^* o C_2^* , entre 1-3 ms) después de la ignición son muy diferentes.

Con el modo de funcionamiento del detector de pulso, las señales pueden ser separadas completamente en el tiempo. Puesto que la emisión de azufre es retardada comparada a la emisión de los hidrocarburos presentes, pero tiene una duración mucho más larga, entonces la separación de la señal se puede realizar mediante el ajuste de la grabación de las emisiones "retardando" el intervalo de tiempo después de la ignición.

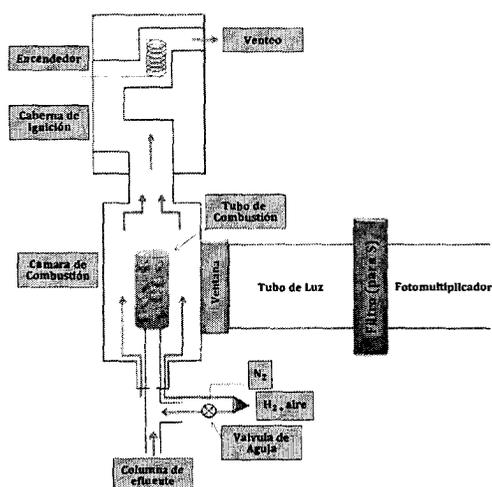


Figura 7. Esquema del detector PFPD

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

De esta forma, C/S la selectividad es mejorada y el ruido del fotomultiplicador se reduce. La sensibilidad es mucho más alta que la que se obtiene con las llamas de funcionamiento continuo.

Con estas características el PFPD, que es un detector altamente selectivo, parece ser la primera opción para la determinación de azufre en compuestos derivados de petróleo.

Un flujo continuo de aire y el hidrógeno se mezcla con los productos procedentes de los resultados de la columna en un gas inflamable que se enciende cuando está en contacto con una resistencia. La llama resultante se propaga en el detector en unos pocos milisegundos y las quemaduras de los compuestos procedentes de la columna. Los fotones emitidos de esta combustión se transforman entonces en electrones, se amplifican en un fotomultiplicador para finalmente ser representados como un pico en un cromatograma.

VIII.1.2.2.4. Análisis de los productos por cromatografía de gas para los productos obtenidos en el reactor de lecho fijo de alta presión

En el cromatograma, el área bajo un pico es proporcional a la cantidad de un analito. Al integrar matemáticamente su área, la concentración de un analito en la muestra original puede ser determinada. Con la FID, la concentración en peso de los compuestos detectados se obtiene directamente. Con el PFPD, no tenemos una evaluación inmediata de la concentración, sin embargo, puede ser calculado usando estándares externos: por lo tanto, una curva de calibración se creó mediante la búsqueda de la respuesta para una serie de patrones con concentraciones conocidas de analito, y así determinar el factor de respuesta relativa de un analito.

Clásicamente, el factor de respuesta relativa es la proporción esperada de un analito a un patrón interno y se calcula mediante la búsqueda de la respuesta de una cantidad conocida de analito y una cantidad constante de patrón interno (un producto químico añadido a la muestra a una concentración constante, con un tiempo de retención diferente para el analito). Sin embargo, en nuestro caso, se normaliza la respuesta del detector PFPD específica a la cantidad de inyección de muestra, que será proporcional a la respuesta total obtenida en la FID.

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

Dado que nuestro material de alimentación modelo presenta muchas especies con diferentes puntos de ebullición comprendidos en una amplia gama de temperaturas, se optimizó un programa de temperatura para el análisis de nuestra mezcla de reacción con el fin de tener la máxima sensibilidad y resolución pico a un tiempo de análisis mínimo (Figura 8).

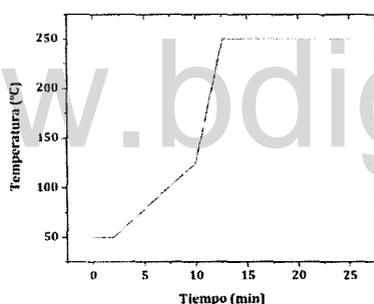


Figura 8. Programa de temperatura del cromatógrafo de gas

La temperatura del inyector y los detectores es de 300 °C. La presión de columna fue fijada a 30 psi, con el fin de tener un flujo de gas portador a través de la columna de 2.7 mL/min. La Tabla 1, resume los tiempos de retención de los diferentes analitos que encontramos en el análisis de las muestras en estas condiciones.

Tabla 1. Tiempos de retención de los analitos

<i>Detector</i>			
<i>FID</i>		<i>PFPD</i>	
<i>Hidrocarburos</i>	<i>Tiempo Retención (min)</i>	<i>Comp. Sulfurados</i>	<i>Tiempo Retención (min)</i>
NC ₇	1.813	T	1.617
NC ₁₂	10.997	2-MT	2.549
C ₆ ⁿ	1.254	3-MBT	13.451
1C ₈ ⁿ	2.822	DBT	19.674
Bz	1.601	4,6-Me ₂ -DBT	20.698
Tol	2.519		
me-Naft	13.789		

Trazas de algunos sulfuros son observadas para el cromatograma obtenido a través del PFPD, como consecuencia de la presencia de contaminantes de la columna, pero en muy

baja proporción, que no interfieren con las otras señales de mayor importancia.

Para cada reacción de HDS se hizo una ficha técnica (Anexo 1, cap VII), donde se especifica cada una de las características relevantes para el control adecuado de cada una de las variables específicas en cuanto a: precursor catalítico, sulfuración, reactor y alimento, además del balance de masa de cada reacción, a la temperatura deseada (320, 340 y 400°C), entre otras.

VIII.1.3. Alimento para catálisis (Feedstock)

Las características de la alimentación son decisivas en el establecimiento de las condiciones de operación y en la selección del catalizador en los procesos de hidrot ratamiento. Las propiedades que tienen mayor importancia son el punto de ebullición promedio y el origen de la carga. La constante de velocidad de reacción para HDS disminuye rápidamente con el aumento de la temperatura media de ebullición en el intervalo de querosén y gasóleos livianos, y más lentamente en el caso de los gasóleos pesados.

La mayoría de los estudios encontrados en la literatura donde se ensaya la actividad catalítica de compuestos específicos utilizan materias primas ó alimentos, lo más simple posible, descuidando así el "efecto de la matriz" [29, 31]. Sin embargo, la vida del catalizador y la eficiencia depende de las propiedades del sustrato (feedstock) y la composición. Como se mencionó antes, el feedstock industrial son mezclas complejas de diferentes moléculas, algunos de las cuales actúan como inhibidores y afectan directamente la actividad real del catalizador y por lo tanto la eficiencia de HDS.

En este trabajo, para tomar en cuenta el "efecto matriz" de una manera más relevante, decidimos trabajar con un feedstock modelo (sustrato modelo) uniendo los compuestos más representativos del feedstock para HDS-profundo. Sin embargo, no se agregaran los compuestos de nitrógeno en este material de alimentación, lo que significa que la competencia con HDN no se tendrá en cuenta. La composición de la materia prima de nuestro modelo se describe en la Tabla 3, con los compuestos característicos.

Este modelo de material de alimentación tiene una densidad aproximada de 0.72 g/mL y una masa molar media de ca. de 121.87 g/mol. Se compone de 60% en peso de parafinas (hidrocarburos saturados - a saber, heptanos y dodecano), 30% en peso de

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

olefinas (hidrocarburos insaturados - a saber, hexeno y octeno), y 10% en peso de hidrocarburos aromáticos (metil-naftaleno, benceno y tolueno). En cuanto al contenido de azufre, la concentración total a utilizar es de ca. de 500 ppm en peso y como 4,6-Me₂-DBT es el compuesto de azufre más refractario en condiciones de HDS, tiene una contribución importante en esta cantidad (100 ppm en peso de azufre como 4,6-Me₂-DBT).

Tabla 2. Modelo característico de alimento o feedstock

<i>Compuestos</i>				
<i>Hidrocarburo</i>	<i>Nombre</i>	<i>Formula (Acrónimo)</i>	<i>Pto. Ebull. (°C)</i>	<i>Concentración</i>
Parafinas	Heptano	C ₇ H ₁₆ , NC₇	99	30% peso
	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆ , NC₁₂	216	30% peso
Olefinas	1-hexeno	C ₆ H ₁₂ , C₆[°]	63	15% peso
	1-Octeno	C ₈ H ₁₆ , 1C₈[°]	123	15% peso
Aromáticos	1-metil-naftaleno	C ₁₁ H ₁₀ , me-naft	218	5% peso
	Benceno	C ₆ H ₆ , Bz	80	3% peso
	Tolueno	C ₇ H ₈ , Tol	110	2% peso
Sulfurados	Thiofeno	C ₄ H ₄ S, T	84	100 wppm (S)
	2-metil-tiofeno	C ₅ H ₆ S, 2-MT	113	100 wppm (S)
	3-metil-benzotiofeno	C ₉ H ₈ S, 3-MBT	119	100 wppm (S)
	Dibenzotiofeno	C ₁₂ H ₈ S, DBT	333	100 wppm (S)
	4,6-dimetil-dibenzotiofeno	C ₁₄ H ₁₂ S, 4,6-Me₂-DBT	340	100 wppm (S)

La concentración de azufre en el material de alimentación de nuestro modelo es tal que nuestros experimentos corresponden a HDS-profundo, tal como se presenta en un feed real, esta concentración se debe principalmente a moléculas refractarias. Se establece de esta manera para considerar el "efecto matriz".

La Figura 9 representa la conversión de DBT y 4,6-Me₂-DBT en nuestro modelo de feed y un feed compuesto de solo parafinas bajo el catalizador NM3S, es un precursor catalítico comercial que sirve como referencia (relación 0.35 en peso Ni/Mo, similar a los catalizadores clásicos descritos en la literatura)¹. Se ilustra claramente como sobreestimar la conversión de estos compuestos es fácil cuando no considera otros compuestos que pueden competir con ellos sobre el catalizador, en el reactor tipo Batch (A) y para el reactor de lecho fijo a alta presión (B), respectivamente.

¹ Material pastillado 0.2-0.4 mm, d_{cat} = 0.716 g/mL, S_{BET} = 219.35 m²/g, precursor soportado sobre γ-Al₂O₃

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

El intervalo de ebullición de este alimento modelo va desde 63 °C hasta 218°C. No están incluidos los compuestos de azufre para este efecto, puesto que sus concentraciones son muy bajas, con respecto a la composición general. Tener el pre-calentador a 250°C, asegura de que todo el material de alimentación entrará al reactor en fase gas.

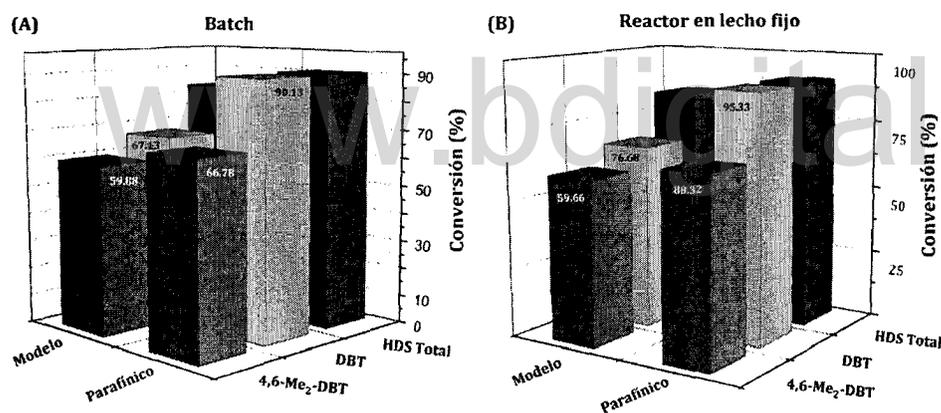


Figura 9. Conversión de compuestos de sulfuros refractarios de diferentes alimentos. (A) Reactor tipo Batch, masa del catalizador 80 mg, temperatura de reacción 40°C, 6h de reacción, $p(H_2) = 40$ bar, catalizador NM3S (catalizador de referencia). (B) Reactor de lecho fijo de alta presión, masa del catalizador 110 mg, temperatura de reacción 400°C, temperatura del pre-calentador 250°C, 3h (después de llegar a estado estacionario), presión $H_2 = 40$ bar, caudal del feedstock = 100 μ L/min, caudal de $H_2 = 67$ mL/min, $LHSV\ h^{-1} = 87.87\ h^{-1}$, catalizador NM3S.

VIII.1.4. Procedimiento experimental para las reacciones de HDS en reactor de lecho fijo a alta presión

Esta parte se refiere a los trabajos preliminares que se tiene que hacer antes de comenzar los ensayos con los catalizadores, a partir de la preparación del lecho catalítico y los parámetros experimentales considerados en nuestro plan experimental.

VIII.1.4.1. Preparación del lecho catalítico

Las reacciones de HDS se llevarán a cabo en un reactor de lecho fijo de flujo descendente tubular. La medición precisa de la actividad catalítica de los materiales estudiados sólo será posible si los catalizadores están conformados de manera adecuada. Si

se utiliza en forma de polvos, se pueden formar rutas preferenciales para el flujo de los reactantes y no todo el catalizador participará en el proceso. Además, las caídas de presión pueden tener un efecto importante. Si el tamaño de partícula es demasiado grande, los problemas externos de difusión pueden afectar a los resultados de actividad observados. Por lo tanto, el polvo del precursor del catalizador debe ser triturado, peletizado y se tamiza en partículas de un tamaño óptimo. Los gránulos se preparan usando una granuladora-prensa en 3,5 ton por 1 min, condiciones que no afectan de manera significativa el área de superficie específica. Las pastillas se trituran y se tamiza para obtener partículas con un tamaño comprendido entre 0,250 m y 0,425 micras.

La cantidad deseada del precursor catalítico se mezcla con el carburo de silicio (SiC Carborundum) hasta 2 ml para formar el lecho catalítico. El SiC es inerte frente a la reacción de HDS y por lo tanto no va a interferir con los resultados de la conversión. El reactor se llena con un poco de lana de vidrio antes de introducir en el lecho catalítico a fin de que las partículas del catalizador sean retenidas y permanezcan en el reactor.

VIII.1.4.2. Velocidad espacial del liquido (LHSV)

En la terminología de hidrotratamiento, la velocidad espacial se define como la cantidad de hidrocarburos alimentado que hace contacto con el catalizador en un periodo de tiempo determinado. El recíproco de la velocidad espacial es proporcional al tiempo de residencia de la carga en el reactor. Este parámetro (*LHSV*) se calcula de la siguiente manera:

$$LHSV = \frac{\text{volumen de hidrocarburo alimentado por hora } \left(\frac{V}{h}\right)}{\text{volumen del catalizador}} = \left(\frac{m^3}{h \times m^3}\right) = h^{-1}$$

El volumen de catalizador a ser usado depende de la velocidad espacial del liquido (*LHSV*). En general se expresa como $v/v.h$ o h^{-1} . Como tal, se controla el tiempo de residencia de los reactivos líquidos en reactores típicamente cilíndricos. *LHSV* es simplemente una forma aproximada de estimar la cantidad de catalizador que uno necesita comparar para una capacidad de alimentación dada y rendimiento del producto. La *LHSV* se calcula con la siguiente:

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

$$\frac{L_F}{C_v} = y$$

donde L_F es el caudal de líquido, el valor directo expresado en $\mu\text{L/h}$ colocado en la bomba de inyección, el C_v el volumen de catalizador usado para la reacción en μL y y es la LHSV en h^{-1} . Cuanto mayor sea la LHSV menos tiempo el material de alimentación está en contacto con los catalizadores y por lo tanto menor será la conversión. Se calcula un conjunto de LHSV (Tabla 3) para diferentes volúmenes de catalizadores y los flujos de líquido, basado en nuestra referencia comercial cuya densidad se estima en 0.646 g/L . También puede expresarse como el flujo másico de carga procesada por volumen de catalizador (*WHSV*).

Tabla 3. Valores de LHSV dependiendo de L_F y C_v

<i>LHSV (h⁻¹)</i>							
<i>Masa del catalizador (g)</i>	<i>Volumen del Catalizador (mL)</i>	<i>Flujo del líquido (μL/min)</i>					
		50	100	200	300	400	500
1	1.548	2	4	8	12	16	19
0.8	1.238	2	5	10	15	19	24
0.6	0.929	3	6	13	19	26	32
0.4	0.619	5	10	19	29	39	48
0.3	0.464	6	13	26	39	52	65
0.2	0.310	10	19	39	58	78	97
0.1	0.155	19	39	78	116	155	194

VIII.1.4.3. Activación de los precursores catalíticos: Sulfidación

Un paso de sulfuración convierte los óxidos metálicos, en los sulfuros metálicos, que son los catalizadores activos para HDS. Nuestro equipo está diseñado para realizar este paso in situ, lo que parece ser la mejor solución para evitar cualquier re-oxidación por posible contacto con el aire. Una vez que el sistema se comprueba que está libre de fugas, después de despresurizar el reactor a presión atmosférica, el alimento (solución 2.5% en peso de $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, di-metil-disulfuro, DMDS en decano), conteniendo 2% en peso de azufre se permite humedecer el lecho catalítico a temperatura ambiente. Se hace pasar una solución de DMDS a 350°C , durante 6h, con una presión de H_2 , $p_{\text{H}_2} = 40 \text{ atm}$, $\text{LHSV} = 87 \text{ h}^{-1}$. Este

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

protocolo ha sido optimizado basado en procesos de sulfuración en investigaciones anteriores [32]. El ensayo catalítico se lleva a cabo después.

Para los precursores TMS y los sulfuros híbridos los materiales serán calcinados (400°C) en corriente de N₂, previamente y usados directamente sin el proceso de sulfuración.

El efecto de la pre-sulfuración en la actividad catalítica sobre los TMS se observa en la Figura 10, para una reacción realizada en el reactor tipo Batch.

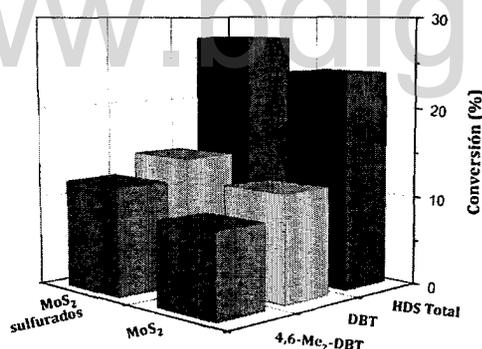


Figura 10. Efecto de la pre-sulfuración del sulfuro de molibdeno, MoS₂ (400°C, $p(\text{H}_2) = 40$ bar, 6h de reacción, 80 mg catalizador (precursor sulfurado), 5 mL del feedstock modelo)

La sulfuración previa de MoS₂, mejora la actividad del sulfuro, manteniendo el mismo comportamiento. Para efectos de esta Tesis Doctoral, se estableció solo la sulfuración en el caso de los óxidos, a través del método antes mencionado.

VIII.1.5. Condiciones de Reacción

Las condiciones de operación que se establecen para el HDS son función tanto del origen y propiedades de las cargas como del objetivo del proceso. Sin embargo, puede considerarse que la severidad es mayor al aumentar la temperatura media de ebullición de la carga y la concentración de las impurezas. Las condiciones de operación que normalmente se fijan son: temperatura, relación hidrógeno/carga, velocidad espacial y la presión parcial de hidrógeno. Estas no se seleccionan en forma independiente sino en forma conjunta para lograr una operación óptima.

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

Para conseguir la hidrodesulfuración de diesel o gasoiles se establecen parámetros comparables en tiempos de contacto, velocidades espaciales, presión y temperatura, a las usadas en la bibliografía [33]. En esta, se establecen muchas de las condiciones y parámetros de reacción aplicables en desulfuración profunda, tal como se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Condiciones óptimas usadas en la industria para un reactor de lecho fijo de alta presión en la industria

Parámetros	
Temperatura, °C	290-400
Presión, bar	40-50
Liquid hourly space velocity, (LHSV), h ⁻¹	0.8-1.5
Relación de volumen H ₂ a hidrocarburo, L/L	4

La actividad de hidrodesulfuración (HDS) del catalizador es determinada por la siguiente ecuación:

$$\%HDS = \frac{(S_{alimento} - S_{producto})}{S_{alimento}} \times 100$$

donde:

$S_{alimento}$ = contenido de azufre en el alimento, pmm

$S_{producto}$ = contenido de azufre en el producto, pmm

y la selectividad en términos de relación de HYD/DDS_{DBT} y HYD/DDS_{4,6-Me₂-DBT}, estará dada por la siguientes ecuaciones respectivamente:

$$HYD/DDS_{DBT} = \frac{THDBT + CHB + BCH}{BP}$$

$$HYD/DDS_{4,6-Me_2-DBT} = \frac{THDMDBT + MCHT + DMBCH}{3,3' - DMBP}$$

VIII.1.5.1. Temperatura

La temperatura tiene gran influencia en el funcionamiento de una unidad de hidrotratamiento y se considera la variable más importante para controlar el nivel de progresión de las reacciones. La mayoría de las reacciones de hidrotratamiento son exotérmicas y se observa inevitablemente un incremento de temperatura a lo largo del

reactor. En general, un aumento de temperatura conlleva a una mayor remoción de azufre. En el proceso de desulfuración de una fracción de diesel, está demostrado que después de determinado valor de temperatura, dependiendo del resto de las condiciones de operación y de las características del diesel, puede aparecer el fenómeno de la recombinación, Es decir, la reacción de olefinas con el H₂S para producir mercaptanos y aumentar así el contenido de azufre del producto. Por otro lado un aumento de la temperatura hace que la saturación de compuestos aromáticos se incremente hasta un límite a partir del cual, posteriores aumentos, se traduce en una disminución de la hidrogenación, por desplazarse el equilibrio de la reacción hacia la deshidrogenación. Otro aspecto que debe tomarse en cuenta es que a temperaturas elevadas (>380 °C) se produce craqueo térmico y formación de coque, y se acelera la desactivación del catalizador. En los casos en los que el objetivo del hidrotratamiento es mantener el nivel de desulfuración, o de conversión constante a lo largo del ciclo de operación, la temperatura del reactor debe ser aumentada para compensar las pérdidas de actividad del catalizador. Cuando se llega a la máxima temperatura permitida por limitaciones de la metalurgia del reactor o por problemas de inestabilidad del producto, el catalizador debe ser regenerado o reemplazado.

Para efectos de nuestro trabajo Doctoral y con el fin de variar la conversión, los experimentos se realizarán a tres temperaturas diferentes para la mayoría de los catalizadores. A partir de 320°C, entonces cambia a 360°C para finalizar a 400°C. Finalmente el experimento a 320°C (320r) se repite, y esto dará idea acerca de la desactivación del catalizador.

VIII.1.5.2. Relación H₂/Feed

La relación hidrógeno/feed se refiere al flujo volumétrico de hidrógeno dividido entre el flujo volumétrico de hidrocarburo que se alimenta a la unidad de hidrotratamiento. Se debe proporcionar suficiente hidrógeno para suplir la cantidad requerida por la reacción y el exceso necesario para cumplir con la mínima presión parcial requerida a la salida del reactor. Por ejemplo para la remoción de azufre para un gasóleo liviano virgen la influencia de la relación H₂/feed es notable hasta cierto valor a partir del cual el efecto es muy limitado o inexistente. En algunos casos se ha observado que el nivel de desulfuración

presenta un máximo al aumentar la relación H_2/feed y este punto representa el paso de la operación en flujo de escurrimiento "Trickle bed" a la operación de fase gaseosa.

Para efectos de esta Tesis Doctoral la relación H_2/feed se obtiene a partir de las siguientes ecuaciones que permiten obtener sus valores, respectivamente:

$$M_G = \frac{x}{22.4}$$

Donde M_G es el flujo molar de gas en mol/min y 22.4 L/mol es el volumen molar de un gas a temperatura ambiente y presión atmosférica.

$$M_L = \frac{x \times y}{z}$$

Donde M_L es el flujo molar del alimento en mol/min, x es el flujo en L/mol, y es la densidad del alimento en g/L y z es el peso molecular en g/mol.

Las reacciones de HDS se realizan en atmósfera de H_2 . Cuanto mayor es la relación M_G/M_L , la hidrogenación es comparable a la desulfuración directa. Industrialmente, esta relación se encuentra alrededor de 4. Con respecto a nuestras propias limitaciones técnicas - caudales mínimos y máximos para un trabajo adecuado tanto de la bomba de inyección y el medidor de flujo dedicado a H_2 - se optará por trabajar en una proporción cercana a 5 para mantenernos cerca a los parámetros establecidos en procesos industriales.

VIII.1.5.3. Presión Parcial de Hidrógeno

La presión parcial de hidrógeno puede ser definida como la porción de la presión total aportada por el hidrógeno que está presente en el sistema. Esta es función de la presión total del reactor y de la concentración de hidrógeno en el mismo. Por lo tanto, se puede aumentar esta variable aumentando la presión del reactor o aumentando la concentración de hidrógeno en el gas de tratamiento. La presión parcial de hidrógeno en cualquier punto del reactor está determinada por la presión total, la relación gas tratante/carga y la pureza de hidrógeno del gas tratante, el consumo de hidrógeno y el grado de vaporización de la carga. Para que una reacción catalítica ocurra, los reactantes

(hidrocarburos e hidrógeno) deben ser adsorbidos sobre la superficie del catalizador, la cual es proporcional a su concentración en el reactor.

La cantidad de hidrógeno por carga alimentada, varía según el tipo de hidrocarburo, pero generalmente el coeficiente relativo para el hidrógeno es menor en relación a las moléculas de hidrocarburos que contienen azufre, nitrógeno y otros contaminantes. Así, para obtener concentraciones equivalentes de hidrógeno e hidrocarburos en la superficie del catalizador, la presión parcial de hidrógeno debe ser mayor que la de hidrocarburos. Por regla general, al aumentar la presión parcial de hidrógeno aumenta la remoción de azufre, y las reacciones de saturación. También, cuanto más alta sea la presión parcial de hidrógeno, más lenta es la desactivación del catalizador y por ende, el ciclo de vida del mismo será más largo.

Para efectos de esta Tesis Doctoral se estableció por efectos comparativos entre 40 a 50 lb de presión de H₂ de alta pureza y su relación con el feed, será destacado para cada experiencia.

VIII.1.5.4. Otras variables relevantes para efectos de reproducibilidad

El estado de equilibrio en este tipo de sistemas se alcanza después de 3 horas de tiempo en funcionamiento (TOS), así que optaremos por experimentos de un mínimo de 3 horas TOS.

Entre cada experimento, no se hará regeneración del catalizador, salvó en los sistemas oxidados, sometiendo de nuevo a un flujo de (CH₃)₂S, tal como se comento anteriormente. Además se evaluará a cada uno de los catalizadores desactivación de los mismos, en una reacción de HDS hasta de 12 h continuas.

VIII.2. Chequeo de Actividad Catalítica

VIII.2.1. HDS en reactor tipo Batch con TMS tipo bulk sintetizados en presencia de etilenglicol como solvente

Todos los precursores TMS, metálicos y bimetálicos, sintetizados en presencia del polioli, que se detalla en la sección VII.1.3., Tabla 6 de dicha sección, fue probada su actividad catalítica en la reacción de HDS, en un reactor tipo Batch, siguiendo el procedimiento mostrado en la sección VIII.1.2.1.1.

La Figura 11 muestra el % de desulfuración de DBT, 4,6-Me₂-DBT y el resto de los sulfuros presentes en el alimento modelo, realizado en un reactor tipo Batch a alta presión de hidrógeno (400°C, $p(\text{H}_2) = 40$ bar, 6h de reacción, 80 mg catalizador, 5 mL del feedstock modelo), para cada precursor catalítico sintetizado y caracterizado a través del método del polioli y un catalizador de referencia NM3S.

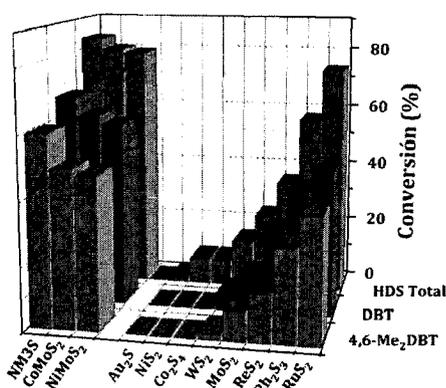


Figura 11. HDS de un sustrato modelo, con los precursores catalíticos no soportados sintetizados a través del método del polioli y un catalizador de referencia, con fines comparativos (400°C, $p(\text{H}_2) = 40$ bar, 6h de reacción, 80 mg catalizador, 5 mL del feedstock modelo)

A 400°C, se observó una alta actividad en la desulfuración del sustrato modelo, donde los catalizadores con mayor actividad catalítica fueron los sulfuros bimetálicos CoMoS₂, NiMoS₂, además de los sulfuros MoS₂, ReS₂, Rh₂S₃ y RuS₂, respectivamente.

A pesar de la alta actividad observada, en ninguno de los casos, para las condiciones de reacción establecidas, se observó desulfuración profunda (desulfuración hasta < 50

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

ppmw de S), incluyendo el catalizador comercial (restó 73 ppmw de azufre en el alimento modelo) (ver Tabla 5). La máxima actividad, de los catalizadores sintetizados, correspondió, a los precursores bimetálicos NiMoS₂ y CoMoS₂, con concentración restante de sulfuros < 100 ppm del feedstock modelo.

Tabla 5. Actividad catalítica de los sulfuros de metales de transición en la HDS de DBT y 4,6-Me₂-DBT.

Precursor	Conversión (%)				ppm restantes
	HDS total	DBT	4,6-Me ₂ -DBT	resto [‡]	
Metálico					
RuS ₂	74.32	45.60	38.89	100.00	116
Rh ₂ S ₃	57.40	39.89	28.65	75.91	192
ReS ₂	35.47	26.78	14.67	47.28	290
MoS ₂	24.00	11.90	9.23	34.76	342
WS ₂	14.97	5.56	1.89	23.96	383
Co ₂ S ₄	8.01	0.09	0.04	14.36	414
NiS ₂	8.24	0.08	0.03	14.79	413
Au ₂ S	1.31	<0.001	0.00	2.36	444
Bimetálicos					
NiMoS ₂ [†]	79.08	58.53	47.36	100.00	94
CoMoS ₂ [§]	80.11	61.27	49.28	100.00	89
NM3S	83.75	67.13	59.78	100.00	73

Condiciones de reacción: Reactor tipo Batch, 400°C, $p(\text{H}_2) = 40$ bar de H₂, 6h de reacción, 80 mg catalizador (precursor sulfurado), 5 mL del feedstock modelo

‡Resto se refiere al contenido en ppm de los sulfuros presentes en el feed sin reaccionar

†Relación molar = Pr/(Pr+Mo) = 0.43

§Relación molar = Pr/(Pr+Mo) = 0.43

VIII.2.1.1. Tendencias Periódicas de los TMS monometálicos

Análogo a la observación experimental realizada por Pecoraro y Chianelli [34], la variación de la actividad de HDS por gramo de catalizador con la posición periódica, se muestra en la Figura 12, salvo que para nuestra experiencia se hace la comparación con un catalizador de referencia y los sistemas mixtos obtenidos a través del método del poliol, NiMo₂S₄ y CoMo₂S₄, respectivamente. Estos últimos fueron sintetizados con el objetivo de observar el aumento de la actividad catalítica por efecto sinérgico.

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

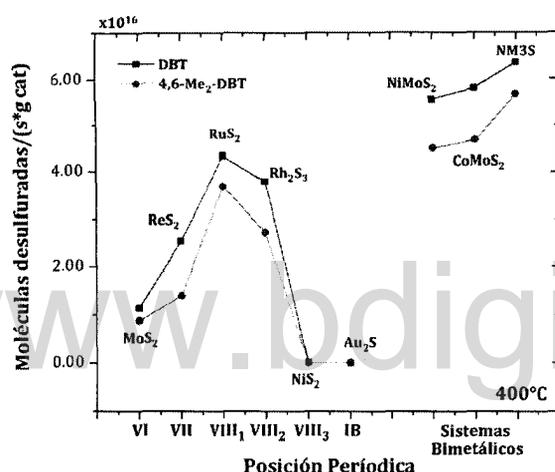


Figura 12. Tendencia periódica para HDS de DBT y 4,6-Me₂-DBT/s×g de catalizador no soportados a 400°C. Condiciones de reacción: (Reactor tipo Batch, 400°C, p(H₂) = 40 bar de H₂, 6h de reacción, 80 mg catalizador (precursor sulfurado), 5 mL del feedstock modelo)

Una curva tipo “Volcán” como una función del sulfuro metálico empleado fue la tendencia observada. Varios órdenes de magnitud menor de actividad fue observada, con respecto a la reportada en la bibliografía [34], quizás como consecuencia del efecto matriz del sustrato modelo usado, tal como se demostró en Figura 9(A) y por efecto de la no sulfuración del precursor catalítico previo a la reacción catalítica (Figura 10). Conviene destacar que los sulfuros mixtos mostraron mayor actividad para ambos sustratos observados, que el sulfuro de rutenio, que fue el catalizador monometálico más activo. En todos los casos se observó mayor selectividad al sustrato menos refractario DBT. Los sulfuros metálicos de la primera columna son menos activos que los de la segunda y tercera columna (VI < VII < VIII₁, VIII₂), pero mayor que los de la quinta y sexta columna (VI > VIII₃, IB), respectivamente. La máxima actividad fue obtenida con los metales de transición de la segunda y tercera columna: en particular, los sulfuros metálicos del grupo VIII son más activos por gramo de catalizador, y no se observan cambios importantes con respecto a la actividad de HDS medida en términos de los mmoles de catalizador (Figura 13). Cuando normalizamos con respecto al área superficial observada de cada catalizador (Figura 14) ocurren pequeños cambios en las curvas. Por ejemplo, el catalizador más activo de las fases

monometálicas cambia de posición: el sulfuro de renio es más activo que el RuS_2 y Rh_2S_3 , manteniéndose la tendencia con los demás sulfuros.

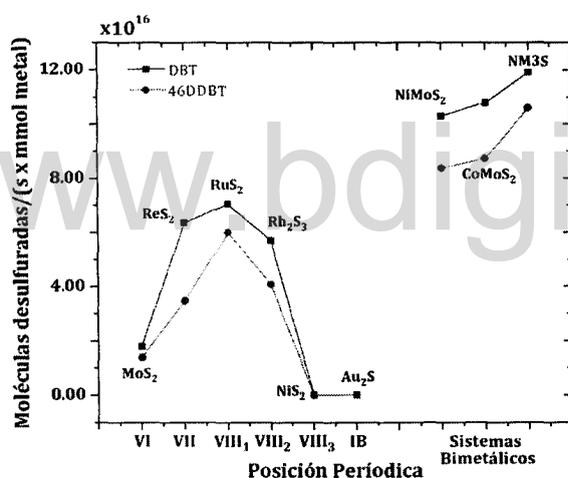


Figura 13. Tendencia periódica para HDS de DBT y 4,6-Me₂-DBT/s x mmol de catalizador no soportados a 400°C. *Condiciones de reacción:* Reactor tipo Batch, 400°C, $p(\text{H}_2) = 40$ bar de H_2 , 6h de reacción, 80 mg catalizador (precursor sulfurado), 5 mL del feedstock modelo. La relación molar, $\text{Pr}/(\text{Pr} + \text{Mo}) = 0.43$, para ambos sistemas bimetálicos.

Los metales del grupo VIII muestran un máximo de actividad cuando comparamos a los metales del grupo IV-VII y el grupo IB.

En general la actividad esta correlacionada con la configuración electrónica de los orbitales *d* como "porcentaje del carácter *d*" (basado en la teoría enlace valencia de Pauling del enlace metálico) o con la fuerza del enlace metal adsorbato. En la literatura se muestran varios estudios que correlacionan la actividad catalítica con la posición del metal en la tabla periódica [34]. Desde el punto de vista del estado sólido, los sulfuros del grupo IV y VII son similares, muy estables, estructuras laminares con sitios de coordinación octaédrico (Re) y trigonal (Mo y W). Las relaciones S/Mo no son variables comparadas a los sulfuros del grupo VIII, según los estudios de análisis elemental. Las relaciones S/Mo de estos últimos varía enormemente. Estos cambios son relevantes en la actividad catalítica de los sulfuros, que quedan determinados por la estabilidad intrínseca de los mismos.

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

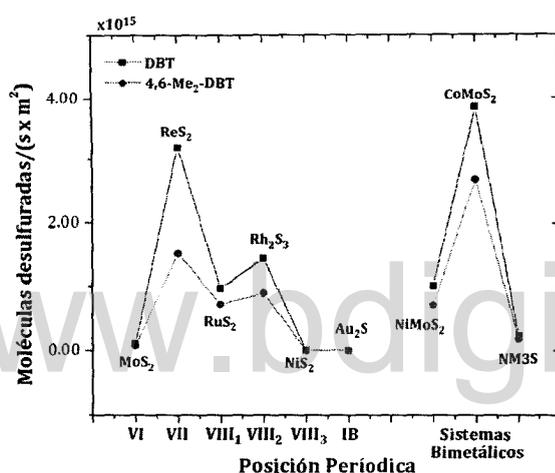


Figura 14. Tendencia periódica para HDS de DBT y 4,6-Me₂-DBT/s x m² de catalizador no soportados a 400°C. *Condiciones de reacción:* (Reactor tipo Batch, 400°C, $p(\text{H}_2) = 40$ bar de H₂, 6h de reacción, 80 mg catalizador (precursor sulfurado), 5 mL del feedstock modelo)

La síntesis de los sulfuros en solvente orgánicos produce materiales muy amorfos, pobremente cristalinos, que inducen un pequeño aumento en el área superficial, que influye apenas ligeramente en la actividad de los catalizadores, tal como el RuS₂ y MoS₂.

La aparición de la curva tipo volcán descrita antes conduce a la aplicación del principio de Sabatier a los catalizadores TMS. Bernard et al., [35] mostró una relación lineal entre el calor de adsorción sobre el metal de transición y el calor de formación del TMS. Esta sugiere que el enlace de la molécula de sulfuro reaccionante en la superficie podría estar determinada por las propiedades del bulk de TMS. Las moléculas sulfuradas se enlazan más fuertemente con los metales de transición del lado izquierdo y débilmente con los de la derecha de la tabla periódica. Los TMS de la mitad de la tabla periódica podrían enlazarse a la molécula con la fuerza necesaria para permitir que ocurra la reacción de HDS, se libere el sustrato desulfurado, generando la vacante, evitando la desactivación del catalizador. Es por ellos que para los sulfuros del grupo VIII, se observa la mayor actividad.

VIII.2.1.2. Efecto Sinérgico

Los TMS son usados como catalizadores por su capacidad de permitir que ocurran muchas reacciones en presencia de sulfuro y por su alta estabilidad. Tal como se demostró en la sección anterior los TMS del grupo VIII de la segunda y tercera columna, como el RuS₂ y Rh₂S₃ son catalizadores más activos y estables. Estos, sin embargo, son muy caros. Dado que estos últimos son más costosos y escasos, es preferible el uso de catalizadores basados Mo y W, para las reacciones de hidrodesulfuración.

Tabla 6. Efecto del cambio en la relación molar Ni/(Ni+Mo) en la actividad de desulfuración del sustrato modelo bajo los catalizadores no soportados NiMo₂S₄

Catalizador Ni/(Mo+Ni)	MoS ₂		NiMoS ₂				NiS ₂	NM3S†
	0	0.23	0.37	0.43	0.50	0.58	1	
Conversión DBT (%)	11.90	46.34	51.31	58.53	61.81	56.12	0.08	67.13
Selectividad (%)								
4H-DBT	44.52	10.12	7.09	6.28	4.27	6.45	26.50	4.01
BP	29.24	46.64	44.97	41.08	39.28	44.89	56.45	64.56
CHB	19.78	36.45	39.91	42.25	45.63	40.53	7.90	28.63
BCH	6.62	6.92	8.21	10.11	10.79	8.31	8.99	3.10
HYD/DDS‡	2.43	1.15	1.23	1.43	1.55	1.23	0.77	0.55
Conv. 4,6-Me ₂ -DBT (%)	9.23	34.86	40.02	47.36	54.03	44.44	0.03	59.78
Selectividad (%)								
12H-DMDBT	87.23	45.21	45.41	37.89	33.98	42.12	84.60	40.60
3,3'-DMBP	7.80	26.63	26.30	33.21	33.48	31.25	10.73	32.64
MCHT	3.89	26.81	26.61	27.00	30.69	25.24	4.32	26.63
DMBCH	1.30	1.60	1.71	2.10	2.10	1.45	0.45	0.21
HYD/DDS €	11.85	2.76	2.80	2.02	1.99	2.20	8.33	2.07
Relación DBT/4,6-Me ₂ -DBT	1.29	1.33	1.28	1.24	1.14	1.26	2.67	1.12

Condiciones de Reacción: Reactor tipo Batch, 400°C, p(H₂) = 40 bar de H₂, 6h de reacción, 80 mg catalizador (precursor sulfurado), 5 mL del feedstock modelo

†Catalizador comercial NiMo soportado en alúmina

‡HYD/DDS_{DBT} = (THDBT+CHB+BCH)/BP

€HYD/DDS_{4,6-Me₂-DBT} = (THDMDBT+MCHT+DMBCH)/3,3'-DMBP

La Tabla 6 muestra los efectos de la relación molar Ni/(Ni+Mo) sobre la actividad específica del catalizador no soportado NiMo₂S₄ (El XRD de la serie Ni/(Ni+Mo) y la caracterización se muestra en el anexo 2, sección VIII). Todos los catalizadores fueron preparados siguiendo el método del poliol, incluyendo NiS₂ y MoS₂. El principal propósito de esta experiencia era preparar catalizadores con alta actividad para en convertir los

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

sulfurados más refractarios tales como: 4,6-Me₂-DBT y DBT, que los catalizadores convencionales que no son lo suficientemente activos para desulfurar eficientemente.

La distribución de los productos presenta variaciones sensibles que se reflejan en la selectividad como se verá mas adelante. Al mismo tiempo fue posible observar la distribución de productos de la HDS del DBT y 4,6-Me₂-DBT sobre los catalizadores MoS₂, NiMoS₂, CoMoS₂ y el catalizador comercial NM3S. Los valores de la actividad del NiS₂ fueron aproximados dadas los bajos porcentajes de conversión observados.

La actividad catalítica resultante mostrada en la Tabla 6, demuestra claramente que el catalizador no soportado NiMo₂S₄, NiS₂ y MoS₂, tienen menor actividad que el catalizador de referencia soportado en alúmina NM3S. La relación HYD/DDS para el catalizador MoS₂ en la HDS de ambos, DBT y 4,6-Me₂-DBT, fue muy alta (2.43 y 11.85, respectivamente), lo que sugiere que la vía de HDS que prevalece es la HYD. Estas relaciones sugieren también, que la vía HYD es la más favorecida, para la hidrodesulfuración de ambos sustratos.

La Figura 15, muestra cómo cambia la actividad en la reacción de HDS de los dos sustratos antes mencionados, en función de la relación molar Ni/(Ni+Mo). Es posible observar un máximo de actividad cuando la relación Ni/(Ni+Mo) = 0.43, con una alta conversión de DBT y 4,6-Me₂-DBT, 58.53% y 47.36%, respectivamente. Sin embargo, la conversión decrece cuando la relación es incrementada por encima de este valor. Este resultado indica que hay un significativo efecto sinérgico en la actividad catalítica del Ni sobre el Mo para ambos sustratos DBT y 4,6-Me₂-DBT, comparado a la actividad de los sulfuros de níquel y molibdeno.

La relación HYD/DDS estuvo por encima de 1 para todos los catalizadores, (excepto el NiS₂) aun para la hidrodesulfuración de DBT, para el cual la vía HYD generalmente es predominante. Esto también indica que el HDS del DBT y 4,6-Me₂-DBT bajo catalizadores del tipo MoS₂ y NiMoS₂ principalmente toman la ruta de hidrogenación (HYD).

La reactividad del 4,6-Me₂-DBT, es relativamente más baja comparada al catalizador convencional de referencia NM3S, tal como se muestra en la Tabla 6. La relación HYD/DDS decrece significativamente cuando el Ni fue adicionado al sulfuro de molibdeno, MoS₂. Por ejemplo, para el HDS del 4,6-Me₂-DBT, la relación HYD/DDS para el MoS₂ es de 11.85 y 2.02

para el catalizador con una relación $Ni/(Ni+Mo) = 0.43$. Este resultado sugiere que el efecto de promoción fue debido ampliamente a la vía DDS, aunque la vía HYD es la ruta principal.

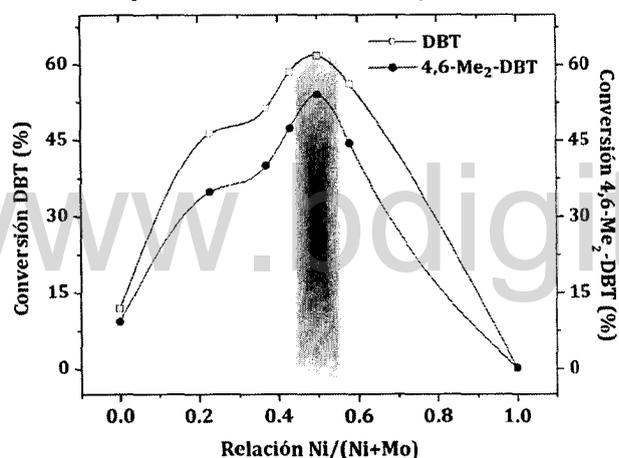


Figura 15. Conversión de los sulfuros mas refractarios DBT y 4,6-Me₂-DBT (Reactor tipo Batch, 400°C, $p(H_2) = 40$ bar de H_2 , 6h de reacción, 80 mg catalizador (precursor sulfurado), 5 mL del feedstock modelo).

Para corroborar este efecto sinérgico con el sulfuro bimetalico en base a Co, se sintetizó un catalizador basados en molibdeno, tal como $CoMo_2S_4$ (relación $Co/Mo = 0.43$), a través del método del poliol (Tabla 5 y en las Figuras 12-14). Se observó que la fase bimetalica más activa es el sulfuro $CoMo_2S_4$, aun por encima del catalizador de referencia, con conversiones comparables al sulfuro de Renio. Cuando comparamos la actividad absoluta (Figura 14) del sulfuro de molibdeno con los sistemas bimetalicos es posible observar un aumento relativamente pequeño para la actividad del $NiMo_2S_4$ y de cerca de cuatro veces con respecto al $CoMo_2S_4$, aun para ambos sustratos DBT y 4,6-Me₂-DBT. Estas diferencias son consecuencia del efecto sinérgico, propuesto por diversos autores, entre los que se destaca la propuesta de Topsøe y colaboradores [36] (Efecto de promoción por decoración de átomos de Co). Topsøe *et al.*, propone que los átomos de Co se enlazan en los bordes de las nanopartículas triangulares de MoS_2 (mostradas por STM) contrario a lo que se hubiese esperado, desde el punto de vista de que el MoS_2 másico exhibe formas hexagonales. Cuando estos átomos de Co se agregan, la forma de los cristales cambia de

triangular a hexagonal truncada, como puede verse en la Figura 16. Esta transformación morfológica se relaciona al parecer a una preferencia del Co por los bordes del MoS₂.

Para que ocurra el HDS se requiere la formación de vacantes aniónicas en la superficie de partículas sulfuradas, que pueden formarse después de la interacción de los átomos de azufre de la superficie con H₂ a elevada temperatura y su eventual remoción en forma de H₂S. Se considera que estas vacantes aniónicas juegan un papel fundamental en los centros catalíticamente activos; actualmente esta hipótesis se extiende ampliamente en la literatura.

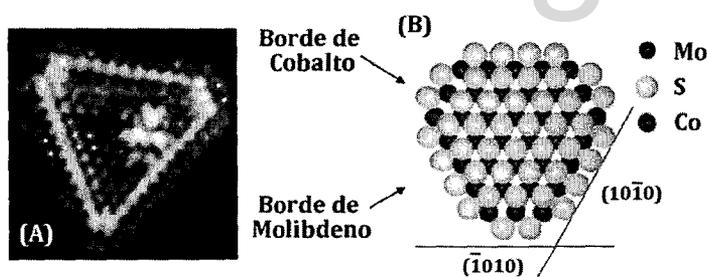


Figura 16. (A) STM del CoMoS₂. (B) Modelo del CoMoS₂ [36]

VIII.2.1.3. Selectividad de la reacción catalítica

La hidrodesulfuración de compuestos sulfurados del tipo DBT generalmente procede a través de dos vías como se muestra en la Figura 17. La desulfuración directa (DDS) o vía hidrogenólisis involucra la quimisorción de un átomo de azufre de la molécula de reactante sobre una vacancia de azufre en un ion de Mo, el cual es seguido por la transferencia de hidrógeno y azufre para completar la desulfuración.

El HDS del DBT ocurre predominantemente vía DDS. Sin embargo la hidrogenólisis no satura los anillos de benceno en el 4,6-Me₂-DBT. La segunda vía es la denominada hidrogenación, HYD, que involucra la adsorción de los compuestos sulfurados sobre las losas apiladas de MoS₂ a través de los electrones π sobre los anillos aromáticos. Esto es seguido por la hidrogenación de uno de los anillos aromáticos y el rompimiento del enlace C-S para completar la reacción. La desulfuración del 4,6-Me₂-DBT generalmente ocurre a través de la vía de HYD, puesto que la adsorción directa del de 4,6-Me₂-DBT sobre los sitios

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

activos está impedida por los dos grupos metilos de las posiciones 4,6. Si el 4,6-Me₂-DBT es hidrogenado a tetrahidro o hexa-hidro Me₂-DBT, este impedimento estérico es reducido y la densidad electrónica sobre el átomo de S es incrementada, mejorando la hidrogenación del 4,6-Me₂-DBT, desulfurizandolo más fácilmente. Este argumento, sugiere, según lo comentado anteriormente, que en la medida que es aumentada la concentración de Ni, en principio se debería favorecer la ruta de desulfuración HYD del sustrato 4,6-Me₂-DBT, tal como se observó en la Tabla 6, donde los productos THDMDBT, MCHT y DMBCH, sufren un aumento en función de la relación Ni/(Ni+Mo), aunque sin una tendencia muy clara.

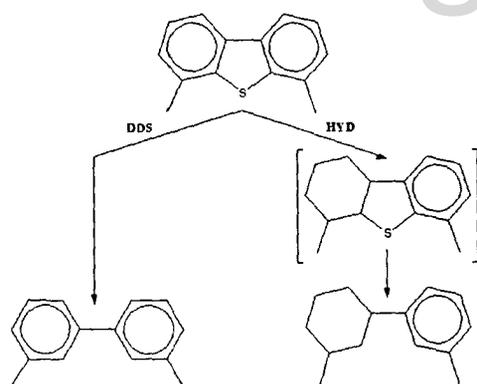


Figura 17. Esquema resumido de la reacción para la hidrodeshulfuración de 4,6-Me₂-DBT [37]

Para la relación molar óptima, observada anteriormente $Ni/(Ni+Mo) = 0.43$, fue sintetizado el sulfuro bimetalico $CoMo_2S_4$, a través del método del polioliol y se determinó la selectividad en la reacción de HDS, incluyendo MoS_2 y $NiMo_2S_4$, observando la vía desulfuración directa (DDS) y el camino de hidrogenación (HYD), para la desulfuración de los sustratos mas refractarios (ver Tabla 7).

Los resultados mostrados en la Tabla 7 y Figura 14 demuestran que los catalizadores $NiMo_2S_4$ y $CoMo_2S_4$ tienen mucha mayor actividad que el MoS_2 . La actividad del catalizador no soportado $CoMo_2S_4$ fue mucho más alta que la del catalizador $NiMo_2S_4$ para la hidrodeshulfuración del 4,6-Me₂-DBT, pero casi la misma actividad en la hidrodeshulfuración de DBT. Para el HDS del 4,6-Me₂-DBT el promotor permite un incremento en la selectividad

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

en la vía de DDS mientras que no cambia la selectividad hacia el camino de HYD. Para la HDS de DBT, el promotor permite un incremento en la selectividad por la ruta de DDS mientras que decrece la selectividad por la vía de HYD. Por lo tanto, para el catalizador de sulfuro de molibdeno promovido, la desulfuración del DBT ocurre principalmente por la vía DDS y la desulfuración del 4,6-Me₂-DBT ocurre predominantemente por el camino de HYD. En la Tabla 7, no solamente es obvio, que el promotor no solo aumenta la actividad catalítica del sulfuro de molibdeno, sino que además cambia la contribución sobre la hidrodesulfuración por la vía DDS y HYD para ambos sustratos DBT y 4,6-Me₂-DBT. El efecto de promoción de la vía HYD fue menor que sobre la vía DDS para la hidrodesulfuración de ambos sustratos 4,6-Me₂-DBT y DBT. Estos resultados indican que el efecto de promoción fue esencialmente debido al realce de la velocidad de la vía de DDS (en general rompimiento del enlace C-S).

Tabla 7. Actividad y selectividad de los catalizadores no soportados MoS₂, NiMoS₂, CoMoS₂, en el sustrato modelo

	Sustrato sulfurado					
	DBT			4,6-Me ₂ -DBT		
	MoS ₂	NiMoS ₂	CoMoS ₂	MoS ₂	NiMoS ₂	CoMoS ₂
<i>Selectividad (%)</i>						
S HYD	70.92	55.21	21.23	94.42	73.73	67.44
S DDS	29.08	44.79	78.77	7.58	26.27	32.56
HYD/DDS	2.44	1.23	0.27	12.46	2.81	2.07

Selectividad HYD_{DBT} = THDBT+CHB+BCH

Selectividad DDS_{DBT} = BP

Selectividad HYD_{4,6-Me₂-DBT} = THDMDBT+MCHT+DMBCH

Selectividad DDS_{4,6-Me₂-DBT} = 3,3'-DMBP

HYD/DDS_{DBT} = (THDBT+CHB+BCH)/BP

HYD/DDS_{4,6-Me₂-DBT} = (THDMDBT+MCHT+DMBCH)/3,3'-DMBP

Condiciones de reacción: Reactor tipo Batch, 400°C, p(H₂) = 40 bar de H₂, 6h de reacción, 80 mg catalizador (precursor sulfurado), 5 mL del feedstock modelo, relación molar óptima Pr/(Pr+Mo) = 0.43, para NiMo₂S₄ y CoMo₂S₄.

VIII.2.1.4. Discusión de Resultados

El efecto primario en la hidrodesulfuración de DBT y 4,6-Me₂-DBT (además de los sustratos sulfurados menos refractarios) por los sulfuros de metales de transición es

electrónico, como en muchas otras reacciones catalizadas por catalizadores de metales de transición. Los sulfuros de metales de transición del grupo VI y VII son relativamente inactivos, con respecto a los sulfuros del grupo VIII, tales como el Ru y Rh. Los catalizadores de sulfuros metálicos más activos son los que tienen un máximo de carácter *d*, según lo establecido por Pauling.

La actividad, en general, para los sulfuros tipo bulk, de metales de transición no está correlacionada directamente del todo con el área superficial, aun para valores por debajo de 100 m²/g, puesto que la actividad absoluta en función del área superficial causa alguna incertidumbre a la hora de precisar la forma de las curvas de actividad.

La adición de promotores a los catalizadores de sulfuros de molibdeno no soportados no solo cambia la actividad catalítica, sino que además cambia la morfología del sulfuro de molibdeno base, MoS₂.

Como en muchos de los estudios antes indicados, la hidrodesulfuración de los alquildibenzotiofenos ocurre a través de dos reacciones paralelas: (1) la vía desulfuración directa (DDS), la cual involucra el rompimiento directo del enlace C-S sin una hidrogenación anterior, donde ocurre una quemisorción del átomo de azufre en la molécula sobre un ion de Mo de un sitio vacante de azufre, seguido por la transferencia de hidrógeno y eliminación de azufre para completar la desulfuración; y (2) la vía de hidrogenación (HYD) la cual involucra primero la hidrogenación de los anillos aromáticos, probablemente vía la adsorción del compuesto sulfurado sobre la lozas apiladas de MoS₂ a través de los electrones π sobre los anillos aromáticos.

El último objetivo es sintetizar catalizadores a través del método del poliol para hidrodesulfuración profunda y poder remover los compuestos sulfurados más refractarios tales como los 4,6-dialquildibenzotiofenos. En ninguno de los casos, se observó desulfuración profunda (contenido de S < 50 ppmw), para los TMS, incluyendo a los sistemas bimetalicos, con conversiones cercana al 80% (remanente entre 89 y 94 ppmw de S). A pesar de las bajas áreas superficiales de los materiales, las conversiones, comparadas al catalizador de referencia son bastante aceptables, para los sistemas promovidos de MoS₂.

Generalmente se observó que el DBT es mas reactivo que 4,6-Me₂-DBT sobre los catalizadores no soportados MoS₂, NiMo₂S₄ y CoMo₂S₄. De los resultados, está claro que el

Co y Ni promueven una más alta actividad catalítica que el MoS₂, en la hidrodesulfuración de DBT y 4,6-Me₂-DBT, con un valor óptimo de relación molar = 0.43. Esto podría explicarse por un incremento en la densidad electrónica no solo en el átomo de Mo sino también en el átomo de S cuando el promotor es adicionado en el sulfuro de molibdeno tal como lo reporto Muller *et al.* El incremento en la densidad electrónica del átomo de azufre permite mejorar tanto la actividad del H₂ y la formación de más vacantes de S, que se cree que es el sitio activo para la catálisis.

Para los catalizadores de Mo no promovidos, la actividad ha sido relacionada con los sitios de borde de las láminas de MoS₂, también se ha observado que para los catalizadores promovidos por Co ó Ni, la presencia de estos átomos en los bordes del MoS₂ juega un papel importante. En la literatura se ha establecido una relación directa entre la actividad y el número de estos bordes promovidos que tienen átomos de molibdeno coordinativamente insaturados (CUS), los cuales se consideran como sitios activos de la HDS [9, 39]. Por otra parte, la actividad de estos catalizadores ha sido relacionada con la dispersión y el número de apilamiento de las láminas de MoS₂ [40,41]. El número de apilamiento ha sido relacionado con dos tipos de fases, la fase "CoMoS-I" que se encuentra como una monolamina con una fuerte interacción con el soporte y la fase "CoMoS-II" con una menor interacción con el soporte y por consiguiente con una mayor coordinación entre los átomos de Co, S y Mo, permitiendo la formación de los CUS. Quizás para los catalizadores no soportados, como los usados para esta Tesis Doctoral, esta última aproximación sea el comportamiento más parecido, por la ausencia del soporte (Figura 18)[42].

Con base en las anteriores suposiciones, el incremento en la actividad de los sistemas catalíticos evaluados (NiMo₂S₄ y CoMo₂S₄) en la HDS del DBT y 4,6-Me₂-DBT implica que habría un incremento en la cantidad de sitios activos, CUS, cuando la relación molar de los promotores es de 0.43. Por lo tanto, el incremento en la actividad catalítica estará relacionado con un incremento en la dispersión de las láminas de MoS₂ y/o con un incremento en la decoración de estas láminas y/o una combinación de ambas.

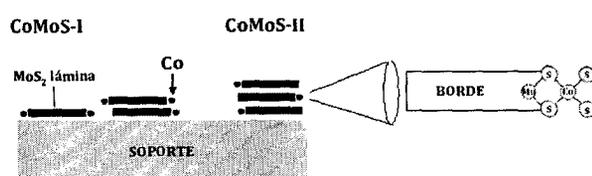


Figura 18. Modelo estructural de las fases "CoMoS-I" y "CoMoS-II"

La "rápida" desactivación de los catalizadores de hidrotratamiento es provocada, probablemente, por la acumulación de coque en la superficie del soporte que de manera progresiva bloquea las láminas de MoS₂ (Figura 19) [43].

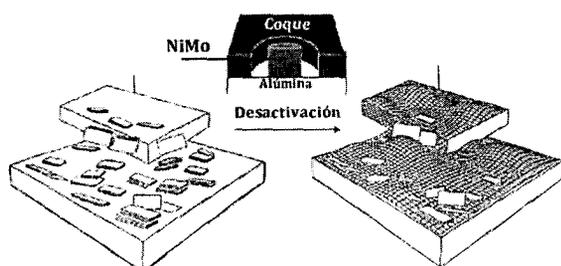


Figura 19. Modelo de un catalizador fresco y uno desactivado

La desactivación también puede ser provocada por la disminución de la fase activa (CUS). Al respecto, los cambios en la estructura de estos catalizadores son muy lentos a las temperaturas típicas del hidrotratamiento (300-400 °C). Sin embargo, estos cambios son en su mayor parte irreversibles, provocando una pérdida en la actividad. Además de la acumulación del coque, la desactivación de los catalizadores CoMoS₂ y NiMoS₂ ha sido atribuida a la conversión gradual de la fase más activa (tipo II) en la fase tipo I [44]. Esto implica la disminución en el número del apilamiento y un incremento en la longitud promedio de las láminas de MoS₂ [45], provocando que la cantidad de los sitios activos de borde disminuyan [46, 47].

Basados en el hecho de que los sulfuros de molibdeno presentan una actividad relativa aceptable que es mejorada sustancialmente con la adición de los promotores Ni y

Co, estos catalizadores fueron también probados en el reactor de lecho fijo de alta presión, y sus similares en la que fue modificada su área superficial por la síntesis en presencia de un agente surfactante, tal como se muestra en adelante.

VIII.2.2. HDS en reactor de lecho fijo de alta presión con sulfuros de molibdeno modificados

Para la puesta a punto del reactor se realizó la calibración de los caudalímetros de gases y sus respectivos controladores, caudalímetro másico de H₂ (Hi-Tech, 200 mL/min H₂, 60 bar a 48 bar y 20°C) y feedstock (Hi-Tech, 12.5g/h C₈H₈, 65 bar a 60 bar y 20°C). Se fijó la temperatura del pre-calentador a 250°C, para asegurarnos de que todos los compuestos del feedstock estén en fase gaseosa al entrar al reactor. Se colocó el aislante en el reactor para evitar los gradientes de temperatura. El tamaño del lecho catalítico es de cerca de 4 cm.

Basados en trabajos anteriores, llevados a cabo en el Departamento de Catalizadores, Procesos Catalíticos y Reactores Químicos – ITQ-UPV-CSIC, se establecieron las condiciones primarias ajustadas a lo señalado en la sección VIII.1.4. y las limitaciones técnicas allí comentadas.

Para la realización de las pruebas catalíticas siempre se colocó el catalizador sin ninguna dilución. Las reacciones en blanco fueron realizadas bajo las diferentes condiciones de reacción mencionadas, después de 3h de TOS, LHSV = 90 h⁻¹, temperatura 320 – 400°C, relación M_G/M_L ~ 5, y no se observó ninguna conversión térmica de los compuestos sulfurados usados en el alimento modelo, lo que permite no hacer ninguna sobreestimación de la conversión de los sustratos en los experimentos.

En esta sección principalmente se presentan los resultados de la actividad catalítica de la hidrosulfuración del DBT y del 4,6-Me₂-DBT obtenida para las condiciones establecidas de reacción, antes mencionadas.

Las pruebas en el reactor por lotes (Batch) se realizaron básicamente para evaluar la actividad de los TMS tipo bulk sintetizados en fase orgánica en presencia del solvente etilenglicol y se observó los cambios en actividad, y selectividad, además del efecto sinérgico para los precursores clásicos MoS₂, NiMoS₂ y CoMoS₂.

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

Las pruebas en el reactor de lecho fijo en fase gas a alta presión se usó nuevamente el sustrato modelo conteniendo los sustratos más refractarios (DBT y 4,6-Me₂-DBT), además de otros sulfuros mas reactivos, con el fin de verificar la actividad y estabilidad relativa de los catalizadores sintetizados en presencia del surfactante CTAB (de alta área superficial), en condiciones próximas a las industriales de operación en la HDS profunda y evaluar la desactivación de los catalizadores.

En la Tabla 8 se muestra la simbología utilizada para la identificación de los catalizadores utilizados.

Tabla 8. Acrónimos de los catalizadores usados en el reactor de lecho fijo de alta presión

Acrónimo	Nombre del catalizador/Características
Catalizadores de Mo	
Cat-I-MoS ₂	Sulfuro de molibdeno, MoS ₂ , sintetizado en presencia de etilenglicol, $S_{BET} = 82.95$ m ² /g, $T_{cal} = 450^{\circ}\text{C}$, $t_{cal} = 4$ h (N ₂), relación Mo/CTAB = 1:0
Cat-II-1.1-MoS _x C _y	Sulfuro de molibdeno, MoS ₂ , sintetizado en presencia de etilenglicol y CTAB, $S_{BET} = 124.67$ m ² /g, $T_{cal} = 450^{\circ}\text{C}$, $t_{cal} = 4$ h (N ₂), relación Mo/CTAB = 1:0.15
Cat-II-1.2-MoS _x C _y	Sulfuro de molibdeno, MoS ₂ , sintetizado en presencia de etilenglicol y CTAB, $S_{BET} = 158.56$ m ² /g, $T_{cal} = 450^{\circ}\text{C}$, $t_{cal} = 4$ h (N ₂), relación Mo/CTAB = 1:0.30
Cat-II-1.3-MoS _x C _y	Sulfuro de molibdeno, MoS ₂ , sintetizado en presencia de etilenglicol y CTAB, $S_{BET} = 204.44$ m ² /g, $T_{cal} = 450^{\circ}\text{C}$, $t_{cal} = 4$ h (N ₂), relación Mo/CTAB = 1:0.45
Cat-II-1.4-MoS _x C _y	Sulfuro de molibdeno, MoS ₂ , sintetizado en presencia de etilenglicol y CTAB, $S_{BET} = 196.45$ m ² /g, $T_{cal} = 450^{\circ}\text{C}$, $t_{cal} = 4$ h (N ₂), relación Mo/CTAB = 1:0.50
Cat-II-1.5-MoS _x C _y	Sulfuro de molibdeno, MoS ₂ , sintetizado en presencia de etilenglicol y CTAB, $S_{BET} = \text{n.o.}$ m ² /g, $T_{cal} = 450^{\circ}\text{C}$, $t_{cal} = 1$ h (N ₂), relación Mo/CTAB = 1:0.45
Cat-II-1.6- MoS _x C _y	Sulfuro de molibdeno, MoS ₂ , sintetizado en presencia de etilenglicol y CTAB, $S_{BET} = \text{n.o.}$ m ² /g, $T_{cal} = 450^{\circ}\text{C}$, $t_{cal} = 2$ h (N ₂), relación Mo/CTAB = 1:0.45
Cat-II-1.7-MoS _x C _y	Sulfuro de molibdeno, MoS ₂ , sintetizado en presencia de etilenglicol y CTAB, $S_{BET} = 191.98$ m ² /g, $T_{cal} = 450^{\circ}\text{C}$, $t_{cal} = 8$ h (N ₂), relación Mo/CTAB = 1:0.45
Cat-II-1.8-MoS _x C _y	Sulfuro de molibdeno, MoS ₂ , sintetizado en presencia de etilenglicol y CTAB, $S_{BET} = 196.45$ m ² /g, $T_{cal} = 350^{\circ}\text{C}$, $t_{cal} = 4$ h (N ₂), relación Mo/CTAB = 1:0.45
Cat-II-1.9-MoS _x C _y	Sulfuro de molibdeno, MoS ₂ , sintetizado en presencia de etilenglicol y CTAB, $S_{BET} = 196.13$ m ² /g, $T_{cal} = 550^{\circ}\text{C}$, $t_{cal} = 4$ h (N ₂), relación Mo/CTAB = 1:0.45
Cat-II-1.10-MoS _x C _y	Sulfuro de molibdeno, MoS ₂ , sintetizado en presencia de etilenglicol y CTAB, $S_{BET} = 181.58$ m ² /g, $T_{cal} = 700^{\circ}\text{C}$, $t_{cal} = 4$ h (N ₂), relación Mo/CTAB = 1:0.45
Cat-II-1.11-MoS _x C _y	Sulfuro de molibdeno, MoS ₂ , sintetizado en presencia de etilenglicol y CTAB, $S_{BET} = 146.33$ m ² /g, $T_{cal} = 450^{\circ}\text{C}$, $t_{cal} = 4$ h (N ₂), relación Mo/CTAB = 1:0.45, extracción con mezcla de solventes EtOH:HCl 7:1
Cat-III-MoO ₃	Óxido de molibdeno, MoO ₃ , sintetizado en presencia de etilenglicol y CTAB, $S_{BET} = 1.304$ m ² /g, $T_{cal} = 450^{\circ}\text{C}$, $t_{cal} = 4$ h (N ₂) y 4 h (aire seco), relación Mo/CTAB = 1:0.45
Catalizadores de NiMo	
Cat-IV-1- NiMoS ₄	Sulfuro de níquel-molibdeno, NiMoS ₄ , sintetizado en presencia de etilenglicol, $S_{BET} = 43.87$ m ² /g, $T_{cal} = 450^{\circ}\text{C}$, $t_{cal} = 4$ h (N ₂), relación Mo/CTAB = 1:0, relación molar Ni/(Ni+Mo) = 0.43
Cat-V-1.1-NiMoS _x C _y	Sulfuro de níquel-molibdeno, NiMoS _x C _y , sintetizado en presencia de etilenglicol y CTAB, $S_{BET} = 154.60$ m ² /g, $T_{cal} = 450^{\circ}\text{C}$, $t_{cal} = 4$ h (N ₂), relación Mo/CTAB = 1:0.45, relación molar Ni/(Ni+Mo) = 0.26
Cat-V-1.2-NiMoS _x C _y	Sulfuro de níquel-molibdeno, NiMoS _x C _y , sintetizado en presencia de etilenglicol y

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

Cat-V-1.3-NiMo _x C _y	CTAB, $S_{BET} = 153.98 \text{ m}^2/\text{g}$, $T_{cal} = 450^\circ\text{C}$, $t_{cal} = 4 \text{ h}$ (N ₂), relación Mo/CTAB = 1:0.45, relación molar Ni/(Ni+Mo) = 0.33 Sulfuro de níquel-molibdenu, NiMo _x C _y , sintetizado en presencia de etilenglicol y CTAB, $S_{BET} = 155.23 \text{ m}^2/\text{g}$, $T_{cal} = 450^\circ\text{C}$, $t_{cal} = 4 \text{ h}$ (N ₂), relación Mo/CTAB = 1:0.45, relación molar Ni/(Ni+Mo) = 0.38
Cat-V-1.4-NiMo _x C _y	Sulfuro de níquel-molibdenu, NiMo _x C _y , sintetizado en presencia de etilenglicol y CTAB, $S_{BET} = 164.53 \text{ m}^2/\text{g}$, $T_{cal} = 450^\circ\text{C}$, $t_{cal} = 4 \text{ h}$ (N ₂), relación Mo/CTAB = 1:0.45, relación molar Ni/(Ni+Mo) = 0.50
Cat-V-1.5-NiMo _x C _y	Sulfuro de níquel-molibdenu, NiMo _x C _y , sintetizado en presencia de etilenglicol y CTAB, $S_{BET} = 117.32 \text{ m}^2/\text{g}$, $T_{cal} = 550^\circ\text{C}$, $t_{cal} = 4 \text{ h}$ (N ₂), relación Mo/CTAB = 1:0.45, relación molar Ni/(Ni+Mo) = 0.26
Cat-V-1.6-NiMo _x C _y	Sulfuro de níquel-molibdenu, NiMo _x C _y , sintetizado en presencia de etilenglicol y CTAB, $S_{BET} = 95.45 \text{ m}^2/\text{g}$, $T_{cal} = 700^\circ\text{C}$, $t_{cal} = 4 \text{ h}$ (N ₂), relación Mo/CTAB = 1:0.45, relación molar Ni/(Ni+Mo) = 0.27
Cat-V-1.7-NiMo _x C _y	Sulfuro de níquel-molibdenu, NiMo _x C _y , sintetizado en presencia de etilenglicol y CTAB, $S_{BET} = 83.28 \text{ m}^2/\text{g}$, $T_{cal} = 1000^\circ\text{C}$, $t_{cal} = 4 \text{ h}$ (N ₂), relación Mo/CTAB = 1:0.45, relación molar Ni/(Ni+Mo) = 0.28
Cat-VI-1-NiMo _x C _y	Sulfuro de níquel-molibdenu, NiMo _x C _y , sintetizado en presencia de etilenglicol y CTAB, $S_{BET} = 163.80 \text{ m}^2/\text{g}$, $T_{cal} = 450^\circ\text{C}$, $t_{cal} = 4 \text{ h}$ (N ₂), relación Mo/CTAB = 1:0.45, relación molar Ni/(Ni+Mo) = 0.27, sujeto a extracción con mezcla de solventes EtOH:HCl 7:1
Catalizadores de CoMo	
Cat-VII-1-CoMoS ₄	Oxido de cobalto-molibdenu, CoMoS ₄ , sintetizado en presencia de etilenglicol, $S_{BET} = 12.05 \text{ m}^2/\text{g}$, $T_{cal} = 450^\circ\text{C}$, $t_{cal} = 4 \text{ h}$ (N ₂), relación Mo/CTAB = 1:0, relación molar Co/(Co+Mo) = 0.43
Cat-VIII-1-CoMoS _x C _y	Sulfuro de níquel-molibdenu, CoMoS _x C _y , sintetizado en presencia de etilenglicol y CTAB, $S_{BET} = 182.12 \text{ m}^2/\text{g}$, $T_{cal} = 450^\circ\text{C}$, $t_{cal} = 4 \text{ h}$ (N ₂), relación Mo/CTAB = 1:0.45, relación molar Co/(Co+Mo) = 0.29
Cat-IX-1-CoMoS _x C _y	Sulfuro de níquel-molibdenu, CoMoS _x C _y , sintetizado en presencia de etilenglicol y CTAB, $S_{BET} = 196.93 \text{ m}^2/\text{g}$, $T_{cal} = 450^\circ\text{C}$, $t_{cal} = 4 \text{ h}$ (N ₂), relación Mo/CTAB = 1:0.45, relación molar Co/(Co+Mo) = 0.29, sujeto a extracción con mezcla de solventes EtOH:HCl 7:1
NM3S	Catalizador de referencia comercial

VIII.2.2.1. Primeros Test: materiales y condiciones experimentales

Para los catalizadores MoS₂, NiMo₂S₄ y CoMo₂S₄ en fase bulk se observó una actividad considerable (sección VIII.2.1.), a pesar de su baja área superficial, comparado con el catalizador de referencia comercial. En esta etapa se detalló, no solo la actividad de los TMS, sino la selectividad de los catalizadores, con lo cual fue posible establecer, basado en los productos de reacción, el camino más probable de cómo ocurre el proceso de hidrosulfuración, sobre estos catalizadores. Sin embargo, otros componentes del alimento modelo son también susceptibles a reaccionar bajo las condiciones reductoras de HDS, y su evolución con las condiciones pueden brindarnos información del camino de reacción catalítica. Este es el caso, la hidrogenación de los compuestos aromáticos, tal como el benceno y metil-naftaleno presente en nuestro sustrato modelo.

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

El número de cetanos (CN) es una expresión significativa de la calidad del diesel, y es una medida del retardo de ignición del combustible; está asociado al periodo de tiempo entre el comienzo de la inyección y el comienzo de la combustión (ignición) del combustible. Para un diesel en particular, con número de cetanos más alto, se obtienen periodos más cortos de retardo de ignición. El valor del número de cetanos está estrechamente relacionado a la cantidad de aromáticos contenidos en la fracción de diesel: un alto contenido de aromáticos tiene bajo valor en el número de cetanos por lo que es necesario saturar los anillos aromáticos a través de un proceso de hidrogenación profunda previo para la reacción de apertura de anillos, incrementándose de esta manera el valor del número de cetanos. La hidrogenación de aromáticos tal como el benceno y poliaromáticos como el metil-naftaleno es un efecto esperado durante el proceso catalítico de hidrotratamiento y de HDS profundo, por la alta capacidad intrínseca del catalizador a la hidrogenación [48, 49].

VIII.2.2.1.1. Resultados

En la Tabla 9 y Figura 20 se observa que la hidrogenación del benceno y 2-metil-naftaleno, para los diversos catalizadores escogidos, tienen actividades relativamente altas, comparado al catalizador de referencia, para todos los catalizadores allí mostrados, por lo que nos enfocaremos en la conversión de ambos para resaltar la reacción de hidrogenación. Bajo nuestras condiciones de reacción, solo un anillo de metil-naftaleno es hidrogenado y el producto obtenido es metil-tetralina (1,2,3,4-tetrahidro-2-metil-naftaleno). Se observó muy baja conversión hacia la completa hidrogenación del metil-naftaleno que permite obtener metil-decalina (decahidro-2-metilnaftaleno). La hidrogenación del benceno se observó la saturación completa del anillo hasta ciclohexano. La hidrogenación del tolueno en todos los casos se observó conversión similar relativamente más alta a la del benceno.

Escogimos 6 catalizadores no soportados con diversa composición y S_{BET} , además de un catalizador comercial de referencia. Los catalizadores sintetizados escogidos fueron MoS_2 , $NiMo_2S_4$ y $CoMo_2S_4$ (método del poliol - bulk), y MoS_xCy , $NiMoS_xCy$ y $CoMoS_xCy$ (método del poliol en presencia del surfactante CTAB), los primeros de baja área superficial y los últimos, sintetizados en presencia del CTAB, de alta área superficial.

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

Los catalizadores obtenidos a través del método del poliol (bulk de baja área superficial), presentaron actividades mayores a las del catalizador de referencia, para la hidrogenación del benceno (Figura 20(B)). La hidrogenación del metil-naftaleno, presentó actividades superiores con respecto a la hidrogenación de benceno, excepto sobre el catalizador Cat-I-MoS₂. La mayor actividad se observó para el catalizador Cat-V-1.1-NiMoS₄. En los catalizadores, de alta área superficial, se observó un comportamiento similar, al de los sistemas bulk, salvo que con mayores actividades en la hidrogenación del benceno y 2-metil-naftaleno, corroborándose al igual que con los sistemas bulk, una menor actividad en el sulfuro de molibdeno Cat-II-1.3-MoS_xC_y, para la hidrogenación de los sustratos aromáticos. Los sistemas bulk de baja área, mostraron mayor actividad en la hidrogenación de los sustratos insaturados, a pesar de áreas superficiales considerablemente más bajas.

Tabla 9. Primeras pruebas de actividad catalítica con el feed modelo

Catalizador	Ref. NM3S†	En presencia de CTAB						
		Bulk Cat-I-MoS ₂	Cat-IV-1-NiMoS ₄	Cat-VII-1-CoMoS ₄	Cat-II-1.3-MoS _x C _y	Cat-V-1.1-NiMoS _x C _y	Cat-VIII-1-CoMoS _x C _y	
masa (mg)	48	120	110	110	70.00	64.00	65.00	
LHSV (h ⁻¹)	89.5	88.35	89.62	89.62	89.31	90.17	90.17	
d _{cat} (g/mL)	0.72	1.77	1.64	1.64	1.04	0.96	0.97	
S _{DET} (m ² /g)	219.36	82.95	43.87	12.05	204.44	154.60	151.23	
Pr/(Pr+Mo)	0.37	---	0.43	0.43	---	0.26	0.29	
Conversión (%)								
Sustratos Sulfurados								
DBT	80.97	35.15	76.14	81.79	20.90	55.25	74.99	
4,6-Me ₂ -DBT	54.08	34.71	62.61	51.44	12.99	32.49	15.39	
% HDS	88.99	43.77	83.29	84.78	42.66	48.17	73.21	
Sustratos Insaturados susceptibles a hidrogenar								
Bz	16.41	6.15	30.22	25.44	0.97	3.03	1.02	
Me-Naft	51.02	14.74	36.84	26.62	7.01	18.63	19.98	

†Ref. Catalizador de Referencia sulfurado

Condiciones: Conversión a 3h, 320°C, relación M_C/M_L ≅ 5, LHSV ≅ 90

% HDS = ((ppm feed - ppm final)/ppm feed) × 100

Los resultados obtenidos para la conversión de los compuestos sulfurados más refractarios se muestran en la Figura 20(A). Todos los catalizadores mostraron actividad en la hidrosulfuración del DBT y 4,6-Me₂-DBT. Alcanzaron altas conversiones excepto los catalizadores Cat-I-MoS₂ y Cat-II-1.3-MoS_xC_y, en ambos sustratos sulfurados, relativos al

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

catalizador de referencia. Los demás catalizadores exhibieron actividades, en algunos casos por encima del catalizador de referencia NM3S. El catalizador en el que se observó mayor actividad fue Cat-VII-1-CoMoS₄, aun para ambos sustratos, y con una mayor conversión para el 4,6-Me₂-DBT (81.11% DBT y 49.36% 4,6-Me₂-DBT, 3h TOS), comparado al de referencia (77.01% DBT y 18.12% 4,6-Me₂-DBT, 3h TOS). Esta tendencia también fue observada para los otros compuestos sulfurados presentes en el feedstock (tiofeno, 2-metil-tiofeno, benzotiofeno).

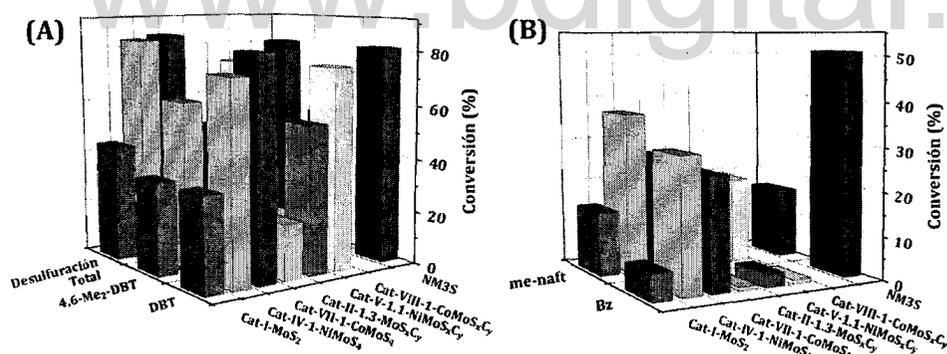


Figura 20. Pruebas de actividad catalíticas usando el feed modelo. (A) Hidrodesulfuración de los sustratos organosulfurados, DBT y 4,6-Me₂-DBT e HDS total y (B) hidrogenación de benceno y 2-metil-naftaleno. *Condiciones de reacción:* la masa del catalizador se muestra en la Tabla 9, relación M_C/M_L= 5, 3h TOS, 320°C, p_{H₂} = 40 bar y LHSV ≈ 90. Dos bloques de catalizadores: (i) catalizadores bulk de baja área superficial, de mayor densidad y (ii) catalizadores de alta área superficial de baja densidad. NM3S, catalizador de referencia NiMo sulfurado con cerca de 12% en peso de fase activa soportado sobre γ-Al₂O₃.

El % hidrodesulfuración del feed (Tabla 9), demuestra que los catalizadores mixtos en bulk y laminares nanoestructurados (sintetizados en presencia de CTAB, de alta área superficial) NiMo y CoMo, son más activos en la reacción de HDS, que el catalizador de referencia (3h TOS, 320°C), alcanzando en el caso del Cat-VIII-1-CoMoS₄Cy desulfuración de 92.38% (remanente menor del 10%, < 50 ppm de S).

Estos resultados demuestran que los materiales sintetizados presentan una actividad considerable en la reacción de HDS, de los sustratos orgánicos sulfurados más refractarios, comparado a la actividad del catalizador de referencia. Por otro lado, la

distribución de los productos de hidrogenación de los sustratos insaturados (Bz y/o 2-me-naft) presentes en el feedstock, puede sugerir el camino más probable de reacción en la HDS (HYD ó DDS), tal como se ha comentado anteriormente, sin hacer un seguimiento detallado de los productos de la hidrodeshulfuración, tal como se realizó en la parte inicial, con el reactor por lotes (Batch). Es importante destacar, que en esta grafica (Figura 20) solo se quería verificar la actividad relativa de los catalizadores sintetizados, con respecto al catalizador de referencia, con el fin de hacer algunos ajustes en el reactor de lecho fijo de alta presión.

VIII.2.2.1.2. Influencia de la relación M_G/M_L

En este Trabajo Doctoral no se evaluó la influencia de este parámetro, pues en todos los casos se fijo dicho valor a $\cong 5$, que es bastante cercano al usado por las refinerías cuyo valor es aproximado a 4.

VIII.2.2.1.3. Influencia de la composición

Cuando comparamos los resultados obtenidos con los diversos catalizadores sintetizados, mostrados en la Tabla 9, con áreas superficiales similares pero diferente composición química, obtenemos una alta conversión de todos los compuestos orgánicos sulfurados, aun los sustratos más refractarios, por lo que es difícil establecer una tendencia clara. Quizás lo que sí es evidente, es que los catalizadores de sulfuro de molibdeno exclusivamente, muestran más baja actividad que los sistemas bimetalicos promovidos. El aumento de la actividad es consecuencia de un efecto sinérgico por la promoción de Co y Ni, en el sulfuro de molibdeno. Sin embargo, en general los catalizadores sintetizados tienen actividades comparables a las del catalizador comercial de referencia.

VIII.2.2.1.4. LHSV

Con el fin de disminuir la conversión total y poder hacer una mejor comparación de la actividad intrínseca de nuestros materiales, se fijaron, basados en experiencias anteriores llevadas a cabo en el departamento de catalizadores, Procesos Catalíticos y Reactores Químicos del Instituto de Tecnología Química, ITQ, Universidad Politécnica de Valencia-

CSIC, la relación $M_G/M_L \cong 5$, que es una condición que reduce significativamente el consumo de H_2 en comparación con las operaciones de una refinería.

En estas condiciones, la disminución de la actividad de HDS, es compensada por un aumento en la temperatura del proceso. Por otro lado, a presiones parciales relativamente bajas de H_2 , es inevitable, por efecto del HDS, la presencia del H_2S , como producto de reacción. La aparición del H_2S , juega un papel importante pues su presencia permite mantener sulfurados a los catalizadores de hidrotratamiento que se utilizan en la reacción de HDS, por lo que en algunos casos (bajas ciertas condiciones) es mejorada la actividad en términos de hidrogenación. Esto se observó en la hidrodesulfuración de DBT sobre MoS_2 y $CoMo/Al_2O_3$ [50, 51], y en la hidrodesulfuración del 4,6-Me₂-DBT sobre $NiMo/C$ [52, 53]. Esto podría ser resultado de un aumento en los grupos SH superficiales formados por la disociación de H_2S en los sitios coordinativamente insaturados. Por lo tanto a bajas presiones de H_2 , la presencia de H_2S es relativamente beneficiosa, e incluso necesario, bajo ciertas condiciones experimentales. Resulta inconveniente cuando las concentraciones son mayores puesto que pueden inhibir la reacción. Un feedstock "natural" de HDS contiene suficiente compuestos de azufre para mantener una concentración de H_2S adecuada en el medio de reacción. Sin embargo, en reacciones de HDS-profunda la cantidad de azufre en el feedstock no es suficiente para regenerar el catalizador (ha sido previamente disminuida desde ca. de 2000 ppm a aprox. 500 ppm) por lo que en general es necesario añadir artificialmente azufre en la corriente, ya sea mediante la adición de disulfuro de dimetilo (DMDS) en el material de alimentación, o mediante el uso de una mezcla de H_2S y H_2 como gas reactivo. En nuestro caso, no añadiremos DMDS a nuestro feedstock o H_2S a la corriente de H_2 y por esta razón puede ser que veamos una disminución fuerte en la actividad con el TOS en comparación con los datos de una refinería.

Puesto que ya trabajamos con el mínimo del caudalímetro másico del feedstock y el caudal de gas (H_2) que se puede entregar, manejamos el control de LHSV a través de la variación de la cantidad de precursor catalítico para preparar el lecho catalítico, pero manteniendo el mismo volumen total del lecho, siempre de acuerdo a la ecuación $\frac{L_f}{C_v} = y$ y según la Tabla 3. Disminuir el tiempo de contacto entre el catalizador y la alimentación induce lógicamente una disminución en la conversión de los compuestos de azufre.

VIII.2.2.2. Pruebas Catalíticas con sulfuro de molibdeno

Durante el Trabajo Doctoral fueron sintetizados sulfuros de molibdeno en dos fases: (i) una fase bulk sintetizada en presencia de etilenglicol como solvente, con baja área superficial y (ii) una fase laminar nanoestructurada de alta área superficial, tal como se muestra en la sección VII.2. Algunos de los precursores catalíticos fueron sujetos a evaluar su actividad catalítica en la reacción de hidrodesulfuración en el reactor de lecho fijo de alta presión, bajo las condiciones de reacción antes comentadas, para evaluar como estos cambios morfológicos pueden cambiar la actividad en la reacción de HDS profundo. En todos los casos se hizo una comparación con el catalizador de referencia NM3S.

La Tabla 10, resume los materiales y las condiciones experimentales usadas. Los catalizadores no soportados fueron comparados de acuerdo a su composición, S_{BET} y estabilidad térmica. Como se mostró en el capítulo VII.1 y VII.2.4., los sulfuros de molibdeno obtenidos a través del método del poliol son materiales amorfos conformados por el apilamiento de losas de MoS_2 . Cuando, esta síntesis es hecha en la presencia del surfactante CTAB (Cap. VII, sección VII.3.1.2.), es formado un sulfuro de alta área superficial, muy disperso, como consecuencia de la exfoliación de estas laminas, que ocurre durante el proceso de calcinación pirolítica en presencia de N_2 . Estos materiales formados son, al igual que su predecesor, muy amorfos, pero con un alto contenido de carbón pirolítico nanocristalino, en el que esta embebido el sulfuro de molibdeno, formando un sulfocarburo, del tipo MoS_xC_y , con una distribución del sulfuro muy homogénea. La presencia del carbón le brinda una alta estabilidad térmica al sulfuro, comparado a los sistemas bulk, que suelen colapsar a mayores temperaturas.

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

Tabla 10. Pruebas catalíticas con sulfuro de molibdeno. Descripción de las condiciones experimentales.

Catalizador	Relación en masa Mo/CTAB	relación molar S/Mo	S_{BET} (m^2/g)	Temperatura de calcinación ($^{\circ}C$)	Temperatura de reacción catalítica ($^{\circ}C$)	Tiempo de calcinación (h)	Carbón (%)
Cat-I-MoS ₂	1:00	1.92	82.95		320 360 400		0.02
Cat-II-1.1-MoS _x C _y	1:0.15	1.92	124.67		360	4	12.36
Cat-II-1.2-MoS _x C _y	1:0.30	1.88	158.56		320		15.22
Cat-II-1.3-MoS _x C _y	1:0.45	2.03	204.44	450	360 400		17.47
Cat-II-1.4-MoS _x C _y	1:0.50	2.03	196.45				19.03
Cat-II-1.5-MoS _x C _y		2.00	n.o.			1	19.15
Cat-II-1.6-MoS _x C _y		2.03	n.o.			2	18.27
Cat-II-1.7-MoS _x C _y		2.05	191.98		360	8	15.89
Cat-II-1.8-MoS _x C _y		2.03	n.o.	350			18.32
Cat-II-1.9-MoS _x C _y		2.01	196.13	550			17.16
Cat-II-1.10-MoS _x C _y	1:0.45	2.05	181.58	700			15.52
Cat-II-1.11-MoS _x C _y †		1.94	210.23		320 360 400 450	4	15.10
Cat-III-MoO ₃ ‡		---	1.30		360 400		0.01

n.o. no observado

† Precursor sujeto a extracción con mezcla de solventes EtOH:HCl 7:1

‡ Precursor sujeto a oxidación a 450°C en corriente de aire

En todos los casos se hizo seguimiento de la conversión de los sulfuros más refractarios DBT y 4,6-Me₂-DBT y del los aromáticos Bz y me-naft.

Condiciones de reacción: relación $M_G/M_L = 5$, 3h, $p_{H_2} = 40$ bar y $LHSV \cong 90$ h⁻¹, la masa del catalizador pesada se ajustó para el valor de LHSV

En los casos donde se estudio las tres temperaturas de reacción (320, 360 400), se hizo nueva reacción a 320°C para evaluar la desactivación del catalizador

La Figura 21, muestra la actividad de los catalizadores Cat-I-MoS₂ (A) y Cat-I-1.3-MoS_xC_y (B). Es posible observar la actividad en la hidrogenación de los sustratos aromáticos y la hidrodesulfuración de los sustratos orgánicos sulfurados, en función de la temperatura de reacción. Sobre el catalizador Cat-I-MoS₂, se observa una pérdida de actividad progresiva

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

con el aumento de temperatura, para todos los sustratos. La hidrogenación del me-naft tiene un máximo a 320°C, y una posterior disminución de actividad a temperaturas mayores. La hidrodesulfuración del DBT, a bajas temperatura muestra una mayor actividad, que disminuye progresivamente con el aumento de la temperatura de reacción. El análisis repetido a 320°C(r), bajo las mismas condiciones, evidencia que el catalizador es desactivado drásticamente, con mayor incidencia para la reacción de HDS. Es posible observar, como el porcentaje de desulfuración, cae drásticamente desde ca. de 50% a un 10% de actividad. La hidrogenación del me-naft, muestra una tendencia similar a la desulfuración del DBT y del 4,6-Me₂-DBT.

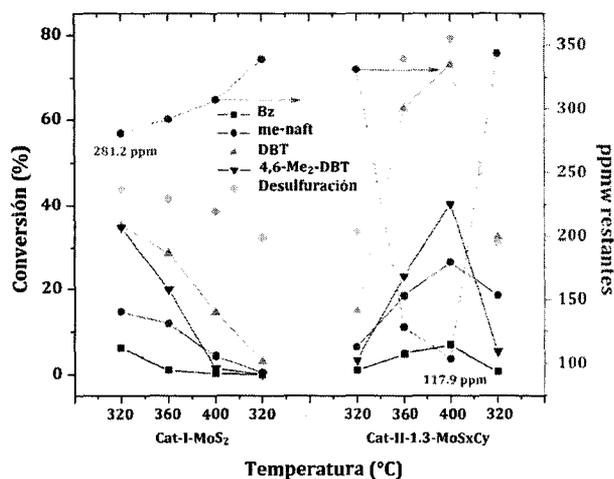


Figura 21. Actividad catalítica del sulfuro de molibdeno, Cat-I-MoS₂ y Cat-II-1.3-MoS_xC_y en la reacción de HDS del DBT y 4,6-Me₂-DBT y en la hidrogenación de Bz y me-naft. *Condiciones de reacción:* relación M_G/M_L = 5, 3h TOS, p(H₂) = 40 bar y LHSV ≅ 90 h⁻¹.

Por otro lado, el catalizador Cat-II-1.3-MoS₂C_y, ofrece una mayor actividad en ambas reacciones de hidrogenación de aromáticos y en HDS de los sustratos orgánicos sulfurados mas refractarios. La hidrogenación de Bz y metil-naft, aumenta progresivamente con la temperatura, con conversiones de Bz < metil-naft. La HDS muestra un aumento progresivo con la temperatura, observándose un máximo a 400°C, siendo el sustrato mas reactivo la HDS de DBT, con conversiones > 75%. Para todas las temperaturas se observó que el % HDS

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

del DBT > 4,6-Me₂-DBT. La hidrosulfuración total, al igual que con DBT y 4,6-Me₂-DBT aumentó con la temperatura de reacción por encima del 75%. La hidrogenación del me-naft está aparentemente correlacionada con la actividad en la hidrosulfuración de los sustratos orgánicos sulfurados más refractarios.

Los resultados representados en la Figura 21, también nos brindan información de la posible desactivación de los catalizadores. El nivel de conversión, varía considerablemente, con el incremento de la temperatura. Para verificar si el catalizador ha sido desactivado a lo largo de los diferentes experimentos se realiza otra prueba catalítica repetida a 320°C en las mismas condiciones que al comienzo. Si el resultado es reproducible, no ha ocurrido desactivación. Sobre el catalizador Cat-I-MoS₂ se observó una disminución importante, que permite concluir que este catalizador parcialmente desactivado. Para el catalizador Cat-I-1.3-MoS_xC_y, los valores de actividad, bajo las mismas condiciones fueron reproducibles, lo que sugiere que este catalizador es estable bajo las condiciones de reacción establecidas. Más adelante se muestra un estudio detallado de la estabilidad relativa de los catalizadores homólogos a Cat-I-1.3-MoS_xC_y.

Las diferencias de actividad observadas para ambos catalizadores, bajo las mismas condiciones de reacción (TOS y LHSV), son quizás consecuencia de las diferencias del área superficial y/o de las diferencias morfológicas, entre el sulfuro tipo bulk (Cat-I-MoS₂) y el sulfuro laminar (Cat-I-1.3-MoS_xC_y), respectivamente.

VIII.2.2.2.1. Efecto de la concentración del surfactante CTAB

En la sección VII.3.1.2. se evaluó la importancia estructural de la presencia del surfactante CTAB en la síntesis del sulfuro de molibdeno. Para tal efecto se consideraron varias relaciones en peso Mo/CTAB, y se observó un cambio progresivo del área superficial, con un máximo de área de 204 m²/g, cuando la relación fue de 1:0.45. Concentraciones más altas conducen a áreas superficiales ligeramente más bajas.

En la Figura 22 se muestra como cambia la actividad catalítica, en la hidrogenación y HDS del feed modelo, sobre los sulfuros de molibdeno variando la relación Mo/CTAB. Este análisis, de manera directa, nos permite evidenciar como cambia la actividad catalítica en

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

función del área superficial, S_{BET} , y el contenido de carbón pirolítico del sulfuro (Tabla 10, capítulo V), para las condiciones de reacción establecidas en la Tabla 10.

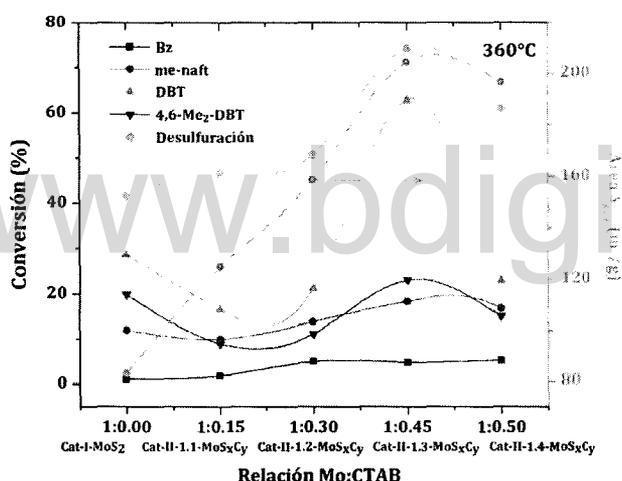


Figura 22. Efecto de la concentración del surfactante CTAB en la actividad catalítica de los sulfuros de molibdeno en la conversión del feed modelo. *Condiciones de reacción:* relación $M_G/M_L = 5$, 3h TOS, $p(H_2) = 40$ bar y $LHSV \cong 90$ h⁻¹, temperatura = 360°C, la masa del catalizador pesada se ajustó para el valor de LHSV. El gráfico muestra el efecto en el área superficial de la relación Mo/CTAB, para una temperatura de calcinación de 450°C.

En la Figura 22, demuestra que un aumento en el área superficial S_{BET} , como consecuencia del aumento de la relación Mo/CTAB, conduce a un aumento en la actividad catalítica, con un máximo de actividad (para ambas reacciones catalíticas de hidrogenación y HDS), cuando la relación de Mo/CTAB = 1:0.45. Tal como se muestra en la Figura 52 (Tabla 10, sección VII.3.1.2), el área superficial depende directamente de la cantidad de carbón pirolítico por efecto de la descomposición térmica que ocurre durante el proceso de calcinación del surfactante en presencia de N₂ a 450°C. Aun cuando la relación de azufre es disminuida, para el catalizador con altos valores de relación Mo/CTAB, la relación molar S/Mo no cambia drásticamente, por lo que es posible acusar a la variación de la actividad por el cambio del área superficial en los catalizadores embebidos en la matriz carbónica.

La variación de actividad para el catalizador Cat-I-MoS₂, con respecto a los catalizadores sintetizados en presencia del surfactante, puede ser racionalizada en

términos de la estructura del material. Los patrones de XRD (Figura 53, sección VII.2.1.2.1.), de los catalizadores híbridos (en presencia de CTAB), muestran la ausencia del pico a $2\theta = 14.4^\circ$, característico de los planos basales (002) de la estructura cristalina del MoS_2 (Cat-I- MoS_2), lo que sugiere que fueron generadas fases de MoS_2 (002) de tamaño muy pequeño y/o por efecto de exfoliación de las losas de MoS_2 , se generaron estructuras laminares. La desaparición del apilamiento de las losas de MoS_2 , por la adición del CTAB, como consecuencia de la exfoliación, es puesta en evidencia en los análisis TEM (Figura 45, sección VII.3.1.2.2.), donde es posible observar estructuras tipo trapo (rag) y/o tubulenos, nanoestructuradas, con una alta distribución del sulfuro de molibdeno en su matriz carbónica. En la ausencia del surfactante (relación $\text{Mo}/\text{CTAB} = 1:0.00$, Cat-I- MoS_2), el MoS_2 forma partículas cristalinas mas grandes con losas de mayor longitud.

En la literatura se ha establecido una relación directa entre la actividad y el número de estos bordes que tienen átomos de molibdeno coordinativamente insaturados, los cuales se consideran como sitios activos de la HDS [9, 39]. Por otra parte, la actividad de estos catalizadores ha sido relacionada con la dispersión y el número de apilamiento de las láminas de MoS_2 [40,41]. El catalizador bulk de MoS_2 con estructura apilada (Cat-I- MoS_2), presenta, una relación mayor de átomos de molibdeno coordinativamente insaturados, en los bordes, por metro cuadrado, comparado a los sistemas laminares. Esta diferencia en principio, permite que este tipo de catalizadores ofrezcan una alta actividad, pero es muy susceptible a los cambios morfológicos que ocurren durante la reacción, tal como puede observarse en la Figura 21, donde ocurre una drástica desactivación con la temperatura de reacción. Por otro lado, Los sistemas laminares, aun cuando presentan menor relación en el número de bordes/ m^2 , la alta distribución de la fase MoS_2 en la fase carbónica, junto con la alta área superficial, permite que estos catalizadores laminares, sean más activos y más estables, bajo esas condiciones reductoras a altas presiones y temperaturas.

Nuevamente, es observado, que la actividad en la desulfuración de los catalizadores, está asociada a la capacidad de hidrogenación del catalizador en el sustrato me-naft. Por otro lado, la selectividad en la reacción de HDS favorece siempre la conversión de DBT > conversión de 4,6- Me_2 -DBT. Bajo esta premisa es posible especular sobre la posibles rutas que sigue la reacción, para que ocurra el proceso de de hidrosulfuración. La evidencia

sugiere que el proceso de hidrogenación previa esta favorecido por encima de la ruta de desulfuración directa del los sustratos mas refractarios.

VIII.2.2.2. Efecto del tiempo de la calcinación

En la Figura 23, se observa la dependencia de la actividad catalítica de los sulfuros de molibdeno preparados en presencia del surfactante CTAB, en la hidrogenación de aromáticos y la HDS de DBT y 4,6-Me₂-DBT, con el tiempo de calcinación y el área S_{BET} de los mismos.

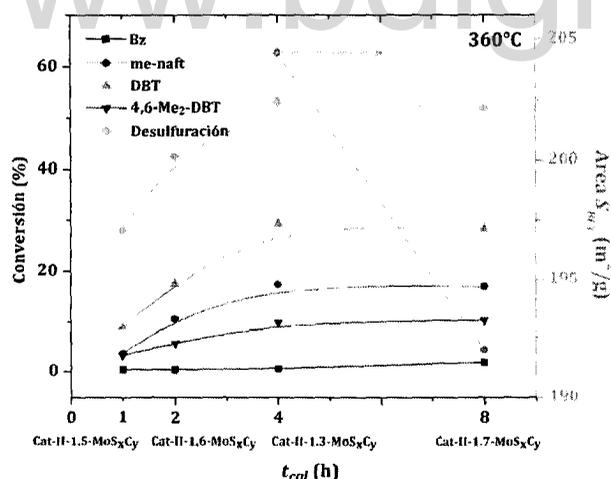


Figura 23. Efecto del tiempo de calcinación del catalizador en la actividad de los sulfuros de molibdeno en la conversión del feed modelo. *Condiciones de reacción:* relación $M_G/M_L = 5$, 3h TOS, $p(H_2) = 40$ bar y $LHSV \cong 90$ h⁻¹, temperatura de reacción catalítica = 360°C, la masa del catalizador pesada se ajustó para el valor de LHSV. El gráfico muestra además de la conversión del sustrato modelo, el efecto en el área superficial con el tiempo de calcinación del catalizador para una relación Mo:CTAB 1:0.45, $t_{cal} = 450^\circ C$.

La reacción catalítica realizada a 360°C, muestra que el tiempo de calcinación del catalizador sulfuro de molibdeno sintetizado en presencia del surfactante es relevante, pues su morfología cambia significativamente en función del tiempo de calcinación, tal como lo demuestran los patrones de XRD y las micrografías TEM en la Figura 57, sección VII.2.2.1. Para tiempos cortos de calcinación ($t_{cal} < 4$ h), el material es totalmente amorfo y es posible aun evidenciar la presencia de picos de difracción que corresponde al surfactante CTAB,

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

aun sin descomponer (entre $2\theta = 15-25^\circ$ y $2\theta = 40-50^\circ\text{C}$). Aun cuando la temperatura de calcinación es mayor al T_g (glass transition) del CTAB ($\sim 250^\circ\text{C}$), la presencia del sulfuro probablemente estabiliza a los materiales y es necesario mayor tiempo de reacción para que la descomposición termal ocurra por completo. Para $t_{cal} > 4\text{h}$, la descomposición térmica es completa en presencia de N_2 . Las imágenes TEM, son totalmente elocuentes, y muestran que para los sistemas a temperaturas de calcinación menor a 4h, el material formado no ha sido exfoliado, conformado por losas de MoS_2 , por lo que es probable que su área superficial (no observadas) sea menor, a pesar del alto contenido carbónico (18–19 %C). Por otro lado, los sistemas calcinados a $t_{cal} > 4\text{h}$, se observa la formación de las estructuras tipo trazo de alta área superficial, que son sistemas nanoestructurados del sulfuro de molibdeno embebido en la matriz carbónica. Para tiempos mayores de calcinación (8h), es posible observar un proceso de templado pirolítico que conduce la sinterización parcial del material y en consecuencia la disminución progresiva del área superficial del catalizador. Estas características morfológicas explican las diferencias en la actividad de los catalizadores preparados a diferentes tiempos de calcinación del sulfuro de molibdeno en presencia del surfactante: áreas superficiales mayores implican mayor actividad catalítica.

Al igual que en los sistemas anteriores, todos los materiales se observa una correlación con la actividad de hidrogenación de los sustratos aromáticos y el proceso de hidrodesulfuración de los sustratos mas refractarios, y en general con la hidrodesulfuración total de todos los sustratos orgánicos sulfurados. El máximo de actividad se obtuvo cuando el tiempo de calcinación fue de 4h, con una pequeña disminución de la actividad, para tiempos mayores de calcinación (ca. 3%, para todos los productos), como consecuencia de la disminución del área superficial.

Para tiempos menores a 4h de calcinación de los catalizadores, la actividad fue más baja, aun cuando se observo una distribución de productos con la misma selectividad que para tiempos mayores de calcinación.

VIII.2.2.2.3. Efecto de la temperatura de calcinación. Estabilidad térmica

En la Figura 24, es posible observar la dependencia de la actividad catalítica de los sulfuros de molibdeno, en la hidrogenación de aromáticos y la HDS de DBT y 4,6-Me₂-DBT con la temperatura de calcinación de los sulfuros y el área S_{BET} de los mismos.

Al igual que en la sección anterior, la hidrogenación de los sustratos y la HDS aumenta hasta que la temperatura de calcinación fue de 450°, disminuyendo ligeramente a temperaturas mayores de calcinación en al menos un 5% de conversión para todos los sustratos, presentes en el feed modelo. Este efecto ocurre igual para la desulfuración total del material. El cambio en la actividad catalítica esta casi determinada por el cambio en el área superficial del catalizador. En la medida que se hace mayor la temperatura de calcinación se observa una disminución progresiva del área superficial, aun cuando no es tan marcada, como ocurre con otros materiales no soportados.

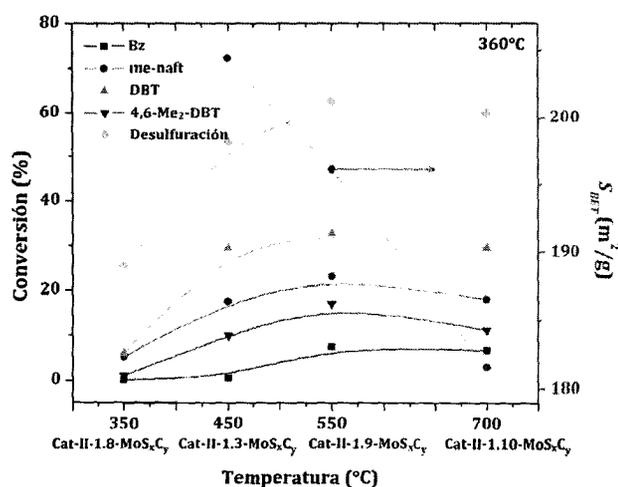


Figura 24. Efecto de la temperatura de calcinación de los catalizadores sintetizados en presencia del surfactante CTAB, en la actividad de los sulfuros de molibdeno para la conversión del feed modelo. *Condiciones de reacción:* relación $M_G/M_L = 5$, 3h TOS, $p(H_2) = 40$ bar y $LHSV \approx 90$ h⁻¹, temperatura = 360°C, la masa del catalizador pesada se ajustó para el valor de LHSV. El gráfico muestra además de la conversión del sustrato modelo, el efecto en el área superficial de la relación Mo/CTAB, para la temperatura de calcinación establecida.

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

Los patrones XRD de los catalizadores (Figura 48, sección VII.3.3.), demuestran que todos son sistemas amorfos policristalinos cuyo resultado es coherente con lo observado a través de los análisis TEM. Estos catalizadores disminuyen progresivamente su área superficial en función del contenido de carbón pirolítico presente, una vez calcinado el material (Figura 50, sección VII.3.3.2) a las diversas temperaturas. El análisis RAMAN (Figura 52, sección VII.3.3.4.) demuestra que el sistema calcinado a menor temperatura posee mayor apilamiento de losas de MoS_2 por lo que es posible inferir que este sistema posee menor área superficial que los calcinados a mayores temperaturas. Por otro lado, el efecto "sponge-like" no fue observado para esta temperatura de calcinación y es coherente con el resultado en RAMAN.

La actividad catalítica del catalizador Cat-II-1.8- MoS_2 (calcinado 350°), mostró la más baja actividad, aun cuando su tamaño de cristal fue menor, probablemente como consecuencia de tener menor área superficial, según lo antes expuesto.

La distribución de los productos de hidrogenación del benceno y metil-naftaleno mantiene la misma distribución (conversión del Bz < me-naft), excepto a altas temperaturas de calcinación (700°C), sin incidir en la distribución de la HDS del DBT y 4,6- Me_2 -DBT, donde se observó la misma distribución en la actividad (conversión de HDS DBT > 4,6- Me_2 -DBT).

La Figura 24, demuestra la alta estabilidad térmica que posee este tipo de materiales híbridos, calcinados a altas temperaturas, con una disminución de la actividad catalítica en ca. 5%, para temperaturas mayores a 500°C .

VIII.2.2.2.4. Efecto de la disminución de la fase carbónica no reactiva del catalizador

En la Figura 25, se observa la actividad catalítica para los catalizadores Cat-II-1.3- $\text{MoS}_{x\text{Cy}}$ y Cat-II-1.11- $\text{MoS}_{x\text{Cy}}$, ambos sintetizados en las mismas condiciones de reacción, salvo que el último fue sujeto a una extracción con mezcla de solventes (EtOH:HCl 7:1), con el fin de eliminar el exceso de carbón no reactivo presente en el mismo.

En general, la actividad catalítica de hidrogenación de aromáticos y HDS de los sustratos orgánicos sulfurados mas refractarios del feed, son comparables a pesar de las

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

diferencias a área superficial $S_{BET} = 204.44 \text{ m}^2/\text{g}$ (Cat-II-1.3-MoS_xC_y) y $210.23 \text{ m}^2/\text{g}$ (Cat-II-1.11-MoS_xC_y), respectivamente.

Efectivamente, la extracción, del catalizador sintetizado en presencia de CTAB, permite disminuir en al menos 2% la concentración del carbono no reactivo, sin cambios considerables de la relación S/Mo (Tabla 14, sección VII.2.4.). El cambio de actividad es posible atribuirla a los cambios morfológicos como consecuencia del proceso de extracción.

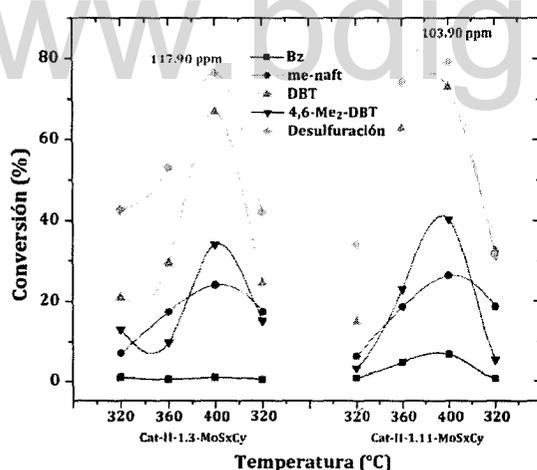


Figura 25. Efecto sobre la actividad catalítica de la disminución de la fase carbónica no reactiva del catalizador preparado en presencia de CTAB, a través de la extracción con mezcla de solventes (EtOH:HCl relación 7:1). Condiciones de reacción: relación $M_G/M_L = 5$, 3h TOS, $p(\text{H}_2) = 40 \text{ bar}$ y $\text{LHSV} \cong 90 \text{ h}^{-1}$, la masa del catalizador pesada se ajustó para el valor de LHSV.

La actividad catalítica del catalizador Cat-II-1.3-MoS_xC_y presenta un máximo para todos los sustratos del feed a 400°C, con un mínimo de desactivación en la reacción repetida a 320°C (r). La hidrogenación de los sustratos aromáticos muestran la misma tendencia que en todos los casos anteriores (conversión de Bz < me-naft). En cuanto a la hidrodesulfuración, se observó una mayor selectividad hacia el sustrato menos impedido estéricamente, DBT, aun cuando la desulfuración del 4,6-Me₂-DBT, presentó una alta actividad. La desulfuración total del feed alcanzando mostró una alta actividad con una conversión total de cerca de 85% (resto ca. 117.90 ppm de S) a 400°C. El catalizador Cat-II-1.11-MoS_xC_y, (sujeto a extracción con mezcla de solventes), mostró una actividad catalítica

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

similar, con la salvedad que presento una desactivación mayor en la reacción repetida a 320°C. Conviene señalar que la diferencia más marcada se observó a 400°C, donde sobre dicho catalizador la selectividad hacia la HDS del sustrato más impedido fue mayor.

No está claro cuál es la razón de estas diferencias de selectividad en la HDS del feed, aun cuando el cambio de actividad, es probablemente como consecuencia de las diferencias de área superficial. En los patrones de XRD (Figura 54, sección VII.3.4.) se observan unas pequeñas diferencias, que quizás son las responsables del cambio de actividad y selectividad. El XRD del catalizador que fue sujeto a extracción con solventes muestra unas pequeñas bandas a $2\theta = 10-20^\circ$, consecuencia de la oxidación del sulfuro, formando oxisulfuros u óxidos de molibdeno, que modifican la actividad en la reacción de HDS. Por otro lado, en el patrón XRD de este mismo catalizador, es posible observar la aparición de un pequeño pico de difracción a $2\theta = 39.45^\circ$ (103), que quizás puede favorecer la selectividad hacia la HDS del sustrato más refractario. El cambio estructural es evidenciado a través del análisis TEM. La estructural del catalizador sujeto a extracción muestra nanopartículas de MoS_2 casi esféricas con la presencia de nanoláminas donde está disperso el sulfuro de molibdeno. Aun cuando no tenemos un análisis HRTEM es probable que algunas de las fases presentes en las nanopartículas favorezcan la selectividad hacia la desulfuración de sustrato más refractario.

Conviene destacar un detalle relevante en cuanto a la actividad de los catalizadores frescos. Es posible observar que el catalizador Cat-II-1.3- MoS_xC_y , tiene una ligera disminución de la actividad cuando es realizada la reacción a 360°C, con respecto a la actividad catalítica a 320°C, comparado con el catalizador Cat-II-1.11- MoS_xC_y . Esta disminución es probablemente consecuencia del exceso de carbón no reactivo (que no ha descompuesto durante el periodo de calcinación a 450°C) y que inhibe de alguna manera la reacción por saturación de los sitios activos con la presencia del exceso de CTAB que aún persiste en la fase carbónica. Conviene recordar, que cuando se realizó la extracción de este material con la mezcla de solventes, se observó la presencia de pequeñas, agujas en el licor madre, del surfactante CTAB, que no había descompuesto. Es necesario, en consecuencia, que durante un pequeño periodo, bajo las condiciones de la reacción catalítica, ocurra la reducción y permita la activación posterior del catalizador.

VIII.2.2.2.5. Efecto del TOS sobre la actividad catalítica. Desactivación

La Figura 26, muestra la conversión en la hidrogenación de los sustratos aromáticos y la hidrodeshulfuración de los sulfuros más refractarios en el feed modelo a 400°C, temperatura a la cual es posible observar más rápidamente la desactivación del catalizador Cat-II-1.3-MoS_xC_y. Además, es posible observar cómo cambia la desulfuración total del feed, en función del TOS.

La Figura 26, demuestra que la actividad en general, para el catalizador Cat-II-1.3-MoS_xC_y aumenta progresivamente hasta 3h de TOS, con una desulfuración total de hasta 85%, que decrece progresivamente hasta cerca del 77% para 12h de TOS.

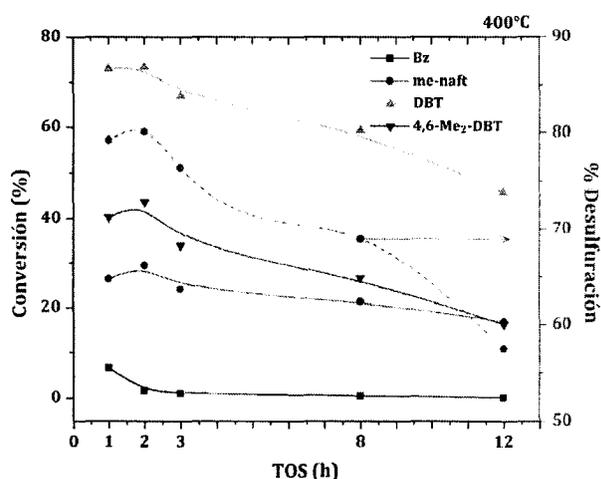


Figura 26. Efecto sobre la actividad catalítica con el TOS, usando como catalizador Cat-II-1.3-MoS_xC_y. Condiciones de reacción: relación M_G/M_L = 5, p(H₂) = 40 bar y LHSV ≅ 90 h⁻¹, temperatura de reacción 400°C.

El hecho de que la actividad aumenta en las primeras horas de TOS, sugiere que el catalizador, realmente es un precursor catalítico, que cambia su morfología con la corriente reductora de H₂ a altas temperaturas (400°C), para formar un catalizador con mayor actividad catalítica (85.25% de desulfuración, 3h), tal como se evidenció en la sección anterior. Posteriormente a tiempos mayores de reacción (TOS > 3h) ocurre una desactivación progresiva, probablemente como consecuencia de la pérdida de la fase activa (sulfuro de molibdeno) dada la baja concentración de H₂S, durante el proceso catalítico, en

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

el reactor. Es posible además, que la coquificación de la superficie del catalizador y la reducción progresiva del área superficial, conduzca a la desactivación.

En cuanto a la selectividad, en la hidrogenación de los sustratos aromáticos, la relación de actividad es casi constante (relación Bz/me-naft > 2.5) para todos los TOS. En la hidrodeshidrosulfuración de los sustratos orgánicos sulfurados mas refractarios del feed, se observó un máximo a las 3h de TOS, donde la desulfuración del DBT fue mayor cerca de 2.6 veces que la desulfuración del 4,6-Me₂-DBT.

A pesar de los probables cambios morfológicos que ocurren durante la reacción catalítica, en condiciones reductoras, el comportamiento sugiere que la actividad de hidrogenación sobre el catalizador, determina la hidrodeshidrosulfuración de los sustratos sulfurados en el feed modelo. La hidrogenación del me-naft, muestra una tendencia similar a la observada para la HDS del 4,6-Me₂-DBT. Esta evidencia nuevamente sugiere que la ruta más probable para la HDS de dicho sustrato sulfurado es a través del HYD.

VIII.2.2.2.6. Actividad catalítica del oxido de molibdeno

La Figura 27, muestra la actividad del precursor MoO₃ (Cat-III- MoO₃), en la reacción de hidrogenación de sustratos aromáticos y en la reacción de HDS de DBT y 4,6-Me₂-DBT, del feed modelo, además, por efectos comparativos la actividad del catalizador de referencia NM3S sobre este mismo sustrato. El precursor MoO₃, fue sulfurado siguiendo la metodología detallada en la sección VIII.1.5.4.

La mayor actividad del catalizador MoO₃ (Cat-III- MoO₃) sulfurado, se observó a 360°C con una desulfuración total de ca. 60%. A mayores temperaturas se observa una importante desactivación, como consecuencia probablemente de la pérdida de fase activa y/o sinterización completa del material, dada su baja área superficial.

A pesar de la baja área superficial de esta catalizador (1.30 m²/g), la actividad relativa de desulfuración es bastante alta, con una alta selectividad a la desulfuración del DBT comparado al alquildibenzotiofeno, 4,6-Me₂-DBT. Nuevamente, se observa una tendencia, quizás menos marcada por la baja actividad del catalizador, similar en la actividad hacia la hidrogenación y la sulfuración de los sulfuros mas refractarios. En los

productos se observó la formación de una cantidad importante de sustratos sulfurados secundarios.

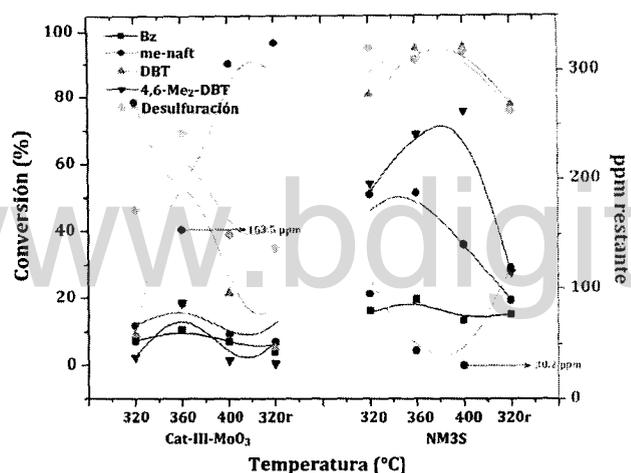


Figura 27. Actividad catalítica del MoO_3 sulfurado. Comparación con catalizador de referencia NM3S. Condiciones de reacción: relación $M_G/M_L = 5$, $p(\text{H}_2) = 40$ bar y $\text{LHSV} \cong 90 \text{ h}^{-1}$, temperatura de reacción 400°C .

VIII.2.2.2.7. Conclusiones preliminares

Los sulfuros de molibdeno sintetizados en presencia del solvente orgánico etilenglicol presentan un área superficial mayor que las reportadas en la literatura usando otros solventes ($82.95 \text{ m}^2/\text{g}$) [34]. Esta misma síntesis en presencia del surfactante CTAB, por efecto de descomposición térmica en condiciones de reducción pirolítica (N_2 como gas reductor) permite mejorar considerablemente el área superficial de estos catalizadores manteniendo sensiblemente la relación S/Mo , con la salvedad de que la cantidad de carbón pirolítico en la matriz del catalizador es relativamente alta (hasta 18%), que varía dependiendo de la condiciones de síntesis, tales como la concentración del surfactante, tiempo de calcinación, temperatura de calcinación. Todas estas variaciones implican cambios morfológicos y topotáticos que pueden cambiar la actividad final del catalizador, en unas condiciones dadas de la reacción catalítica en el reactor de lecho fijo de alta presión: relación $M_G/M_L = 5$, $p(\text{H}_2) = 40$ bar y $\text{LHSV} \cong 90 \text{ h}^{-1}$, temperatura de reacción.

La HDS del feed modelo, sobre los catalizadores Cat-I- MoS_2 y Cat-I-1.3- MoS_xC_y (este último preparado en presencia del surfactante) mostró que ambos sistemas ofrecen una

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

alta actividad relativa, comparado al catalizador de referencia. Sin embargo, el catalizador MoS_xC_y de mayor área superficial ofrece mayor actividad y reproducibilidad de los resultados, al momento del re-uso del catalizador. Esto sugiere que estos materiales catalizadores, sintetizados en presencia del surfactante CTAB, son más estables y menos susceptibles a la desactivación.

El cambio de área superficial, determinado por la formación del carbono pirolítico donde se dispersa el sulfuro, es posible controlarlo con la concentración del surfactante, durante la síntesis del catalizador. La adición del surfactante, genera nanoestructuras laminares donde el sulfuro es disperso con altas áreas superficiales. La actividad de HDS, en general, mejora sensiblemente con el aumento del área superficial hasta que la relación de la fase metálica es Mo:CTAB 1:0.45; favoreciéndose en todos los casos la hidrodesulfuración del sustrato menos impedido, DBT. El tiempo de calcinación de los catalizadores, determina enormemente la morfología de catalizador. Para tiempos > 4h de calcinación, se generan nanoestructuras laminares por efecto de la exfoliación de los sistemas apilados de las losas de MoS_2 . Probablemente a tiempos más largos de calcinación ocurre un proceso de sinterización, que disminuye sensiblemente el área superficial y en consecuencia la actividad catalítica de estos sulfuros laminares. Estos dos fenómenos explican los cambios en la actividad de HDS de los sulfuros más refractarios. La temperatura de calcinación, muestra un efecto similar sobre el área superficial, pues a altas temperaturas de calcinación es probable un efecto en la disminución del área superficial por sinterización del catalizador, que trae como consecuencia la disminución en la actividad catalítica en el proceso de HDS.

En todos los casos es posible observar, tal como ya ha sido comentado, la presencia de un alto contenido de fase carbónica en el catalizador, en el que esta embebido el sulfuro de molibdeno. La extracción con solventes, es una vía factible para eliminar el carbón no reactivo, en la fase MoS_xC_y . La disminución de la fase carbónica no reactiva, a través de esta vía, conduce a un sensible aumento en el área superficial, que durante el proceso de extracción permite modificar la estructura para formar nanopartículas > 100 nm. Estos cambios morfológicos modifican la actividad y estabilidad del sulfuro de molibdeno

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

sintetizado en presencia del surfactante. Es probable, que el despojo de esta fase carbónica, promueva la sinterización y/o disminución de la estabilidad intrínseca del material.

La presencia de la fase carbónica, permite estabilizar a los catalizadores, aun en las condiciones reductoras, durante el proceso catalítico, con un ligero cambio en el área superficial del catalizador, que conduce a variación de la actividad.

Las condiciones de síntesis, donde se observó la mayor actividad catalítica fueron: relación Mo:CTAB 1:0.45, temperatura de reflujo 160°C, 1000 rpm/min, 1h de homogenización, 0.1 mL de HClO₄, 24h de reacción, 24h de secado en estufa a 100°C, calcinación a 450°C en corriente de N₂, rampa de calentamiento de 5°C/min, durante 4h.

La evaluación de la actividad y selectividad en la hidrosulfuración de los sustratos organosulfurados más refractarios, DBT y 4,6-Me₂-DBT, presentes en el feed modelo, siempre apuntó favoreciendo al sustrato menos impedido estéricamente DBT > 4,6-Me₂-DBT. Al mismo tiempo, el estudio de la hidrogenación de los sustratos aromáticos presentes en el feed mostró una tendencia similar, donde un aumento en la capacidad de hidrogenación del catalizador conduce a un aumento en la HDS del sustrato sulfurado más refractario. Este hecho, sugiere que la vía más probable, para la catálisis de dichos sustratos ocurre a través de la previa hidrogenación de los anillos, HYD, sin descartar la vía de desulfuración directa, DDS (hidrogenólisis). La ruta HYD involucra la adsorción de los compuestos de sulfuro sobre las losas de MoS₂, a través de los electrones π de los anillos aromáticos. Esto es seguido por la hidrogenación de los anillos aromáticos y entonces ocurre el rompimiento del enlace carbono-azufre para completar la desulfuración.

Como nota importante, conviene señalar, que ninguno de los catalizadores sintetizados de MoS_xCy, permitieron lograr HDS profundo, con actividades donde el contenido restante de sulfuro fue ligeramente mayor que 100 ppmw de S.

VIII.2.2.3. Pruebas Catalíticas con sulfuros bimetálicos NiMoS_xC_y y CoMoS_xC_y en la hidrodesulfuración de un feed modelo.

La Tabla 11, resume los catalizadores y las condiciones experimentales usadas para evaluar la actividad y selectividad de las reacciones catalíticas.

Los catalizadores tipo NiMo y CoMo, no soportados, fueron comparados de acuerdo a su composición (evaluación del efecto sinérgico por efecto de la % de Ni y la relación Pr/(Pr+Mo), S_{BET} y estabilidad térmica.

Los resultados en la sección anterior, demostraron que la reactividad del sulfuro de molibdeno, en la reacción de hidrodesulfuración de un feed modelo, tiene una actividad relativamente alta, comparado al catalizador de referencia, bajo las condiciones, antes indicadas.

En la Tabla 9, es posible observa un importante cambio de actividad catalítica de los catalizadores promovidos (320°C, 3h TOS), con respecto al sulfuro de molibdeno, sintetizado en presencia del etilenglicol y el mismo obtenido en presencia del surfactante CTAB. La actividad relativa de estos dos catalizadores varía considerablemente, como consecuencia de las diferencias morfológicas del material y del área superficial, comparado al catalizador de referencia NM3S. Cuando estos materiales son sintetizados en presencia de los metales promotores Ni y Co, los cambios en la actividad son sustanciales, tanto en la hidrogenación de los aromáticos presentes, como en la hidrodesulfuración de los sustratos sulfurados, del feed modelo.

Estos cambios de actividad son consecuencia del S_{BET} , la naturaleza y composición de los promotores. Es por esta razón, que para este Trabajo Doctoral, se sintetizaron catalizadores variando la relación Pr/(Pr+Mo) con respecto al níquel como promotor, con el fin de mejorar la eficiencia del catalizador en la reacción de HDS.

Por otro lado se evaluó la estabilidad de los catalizadores con la temperatura de reacción catalítica y temperatura de calcinación de los catalizadores.

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

Tabla 11. Pruebas catalíticas con sulfuro de molibdeno, promovidos por la presencia de Co y Ni. Descripción de las condiciones experimentales.

Catalizador	$\frac{Pr}{(Pr + Mo)}$	Temperatura de calcinación (°C)	S_{BET} (m ² /g)	Temperatura de reacción catalítica (°C)	Carbón (%)
<i>NiMo</i>					
Cat-IV-1- NiMoS ₄	0.43		43.87	320	0.01
				360	
				400	
Cat-V-1.1-NiMoS _x C _y	0.26	450	154.60	320	18.71
				360	
				400	
Cat-V-1.2-NiMoS _x C _y	0.33		153.98		19.56
Cat-V-1.3-NiMoS _x C _y	0.38		155.53		18.23
Cat-V-1.4-NiMoS _x C _y	0.50		152.67		17.89
Cat-V-1.5-NiMoS _x C _y	0.26	550	117.32	360	17.37
Cat-V-1.6-NiMoS _x C _y	0.27	700	95.45		16.96
Cat-V-1.7-NiMoS _x C _y	0.28	1000	83.28		15.22
Cat-VI-1-NiMoS _x C _y †	0.27	450	8.89	320	0.18
				360	
				400	
<i>CoMo</i>					
Cat-VII-1-CoMoS ₄	0.43		13.62	320	0.02
				360	
				400	
Cat-VIII-1-CoMoS _x C _y	0.29	450	151.23	320	18.54
				360	
				400	
Cat-IX-1-CoMoS _x C _y †	0.27			320	0.13
				360	
				400	

† Precursor sujeto a extracción con mezcla de solventes EtOH:HCl 7:1

En todos los casos se hizo seguimiento de la conversión de los sulfuros más refractarios DBT y 4,6-Me₂-DBT y del los aromáticos Bz y me-naft.

Condiciones de reacción: relación M_G/M_L = 5, 3h, p_{H₂} = 40 bar y LHSV ≅ 90 h⁻¹, la masa del catalizador pesada se ajustó para el valor de LHSV

En los casos donde se estudio las tres temperaturas de reacción (320, 360 400), se hizo nueva reacción a 320°C (r) para evaluar la desactivación del catalizador

VIII.2.2.3.1. Comparación de la actividad catalítica de los sulfuros tipo NiMoS_x

En la Figura 28, se muestra la actividad de los catalizadores Cat-IV-NiMoS₄ y el catalizador Cat-V-1.1-NiMoS_xC_y, ambos catalizadores bimetalicos no soportados; el primero es sintetizado en presencia de etilenglicol y el segundo en presencia del surfactante CTAB (usando como co-surfactante al etilenglicol). Ambos catalizadores fueron calcinados a 450°C, en corriente de N₂.

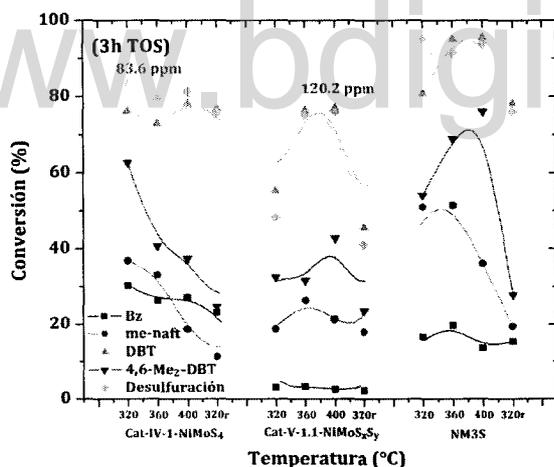


Figura 28. Actividad catalítica de los sulfuros bimetalicos de molibdeno tipo NiMoS sintetizados en presencia de etilenglicol (Cat-IV-1-NiMoS₄) y el surfactante CTAB (Cat-V-1.1-NiMoS_xC_y). Comparación con el catalizador comercial de referencia NM3S. *Condiciones de reacción:* relación M_G/M_L = 5, 3h, p_{H₂} = 40 bar y LHSV ≈ 90 h⁻¹, la masa del catalizador pesada se ajustó para el valor de LHSV, 3h TOS.

El catalizador Cat-IV-NiMoS₄, muestra una actividad relativamente alta, a 320°C, comparado con el catalizador de referencia. Para temperaturas mayores, el catalizador sufre una importante desactivación, disminuyendo su actividad en al menos un 30%, a 400°C. La reacción repetida a 320°C, muestra una muy baja reproducibilidad de los resultados. Es importante destacar, la selectividad del catalizador a 320°C, para la desulfuración del sulfuro mas refractario, 4,6-Me₂-DBT, con una conversión de 62.61%, mayor ligeramente que el catalizador de referencia, en las mismas condiciones (54.08%). Probablemente, la desactivación es consecuencia de la sinterización del material y/o la disminución de la fase activa del catalizador. La desulfuración total del feed, al igual que los

sulfuros más refractarios, disminuye progresivamente con la temperatura de reacción. La mayor desulfuración ocurrió a 320°C, con la persistencia de 83.6 ppmw de azufre en el feed. Por otro lado, al igual que con el sulfuro de molibdeno, se observó, que la HDS del 4,6-Me₂-DBT, tiene un comportamiento similar a la hidrogenación del me-naft.

El catalizador Cat-V-1.1-NiMo_xC_y, sintetizado en presencia del surfactante CTAB, mostro una actividad relativamente menor al Cat-IV-NiMoS₄. La actividad en general, fue consistente con el aumento de la temperatura de reacción, en la hidrogenación de los aromáticos y la HDS de los sulfuros más refractarios. No se observó una desactivación marcada, puesto que los resultados fueron bastantes coherentes con los obtenidos a 320°C (r). Nuevamente la hidrogenación del me-naft es relativamente comparable con la reactividad del 4,6-Me₂-DBT. La desulfuración total observó un máximo a 400°C (3h TOS) de 75.95% de actividad (120.2 ppmw restante de S).

Los cambios de actividad y selectividad, no pueden ser atribuidos exclusivamente al área superficial de ambos materiales. El catalizador Cat-IV-NiMoS₄ es un sólido amorfo policristalino, constituido por diversas fases (NiMo₂S₄, MoS₂ y NiS_x) (XRD, Figura 34, sección VII.1.3.9), cuya morfología es de pequeñas partículas, un tanto asimétricas (con diversos tamaños) (TEM, Figura 25, sección VII.2.9) y de baja área superficial, que estructuralmente está conformado por pequeños sólidos micros-estructurados, que son consecuencia de lozas apiladas de MoS₂, decoradas con átomos de Ni decorando los bordes. La actividad catalítica de este material depende fuertemente del orden del apilamiento de dichas lozas y de la estabilidad térmica del mismo. Como ya observamos para el sulfuro de molibdeno, este material sinteriza bajo las condiciones reductoras y de temperatura, reduciendo rápidamente su actividad. Por otro lado, el catalizador Cat-V-1.1-NiMo_xC_y, es un material híbrido con diversas fases (XRD, Figura 62, sección VII.4.1.1.) (NiMoS₄, Ni₂S₃, MoS₂), amorfo policristalino, de alta área superficial, conformado esencialmente por estructura tipo trazo y/o tubulenos (consecuencia de plegamientos regulares de las nanolaminas), de alta estabilidad térmica (Figura 64, sección VII.4.1.3.). Dicho catalizador esta embebido en una matriz de carbón pirolítico, consecuencia de la descomposición térmica, durante el proceso de calcinación en atmosfera de N₂. Esta matriz determina no solamente la estabilidad, sino que además determina la morfología laminar del sulfuro y en

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

consecuencia su actividad catalítica. La formación de las nanoláminas ofrece una importante disposición de fracturas donde la presencia del átomo promotor de Ni, favorece el aumento de actividad relativa y la estabilidad intrínseca del sulfuro embebido en la matriz, permite mantener su actividad, a pesar de las severas condiciones reductoras durante el proceso de hidrotratamiento.

VIII.2.2.3.2. Efecto sinérgico

La influencia de la composición se optimizó por comparación de la actividad de los catalizadores, mostrados en la Tabla 11, que presentan diferente relación Ni/(Ni+Mo) (diversos %Ni) (Anexo 3, Cap. VIII), con áreas relativamente parecidas. Para comparar el efecto de la composición de los catalizadores no minimizamos la actividad en términos del área superficial, puesto que los valores S_{BET} obtenidos no cambian sensiblemente. Dado que los valores de conversión en algunos casos pueden ser altos para altas temperaturas, fijamos las conversiones para una temperatura de 360°C y 3h TOS. Para un valor de LHSV de 90 h⁻¹, solo la conversión de me-naft y 4,6-Me₂-DBT, permiten hacer tal comparación. El resto de los sulfuros muestran altas conversiones cercanas al 100% y las olefinas presentes en el feed, son casi por completo hidrogenadas a sus correspondientes parafinas, aun a temperaturas más bajas de reacción. Cuando nos enfocamos en la conversión de me-naft (hidrogenación de un anillo aromático) y 4,6-Me₂-DBT (HDS vía hidrogenación de un anillo aromático, ruta HYD), para todos los catalizadores usados, tienen tendencias similares a los obtenidos para el catalizador de referencia NM3S. Nuestros catalizadores presentan actividad en cuanto a la hidrogenación más pobre que el catalizador NM3S. En lo que concierne al DBT, las actividades suelen ser también menos activa, aun cuando más cercanas ha dicho catalizador de referencia. Conviene destacar que los catalizadores probados en la reacción catalítica poseen menor S_{BET} que el catalizador NM3S. A pesar de esta diferencia, lo que se desea corroborar es el efecto del aumento de la concentración del Ni en la mejora de la eficiencia de la reacción de HDS con el feed modelo, para los catalizadores sintetizados.

En la Figura 15 (Tabla 6) (del presente capítulo), se observó, la importancia de la concentración de Ni, en los compuestos NiMo₂S₄ bulk sulfurados (sintetizados en presencia

del solvente etilenglicol) donde se verificaba el aumento de eficiencia en la catálisis para maximizar la conversión de los compuestos sulfurados, conduciendo de esta manera a la actividad catalítica más alta. Esta misma información nos permitió especular sobre la vía más probable que sigue esta reacción catalítica, para estos catalizadores, basado en el seguimiento de los productos de hidrogenación y desulfuración parcial, obtenidos durante la reacción y bajo la premisa de los mecanismos propuestos por Houalla *et al.*, [2].

La hipótesis propuesta para explicar este fenómeno es que los sulfuros con mas alto contenido de Ni, que tienen la más alta proporción de la fase NiMo_2S_4 , es el catalizador con mayor actividad. Está bien establecido que los sitios activos de la fase NiMo_2S_4 son los MoS_2 [54, 55], mientras que el Ni tiene un efecto promotor. Un exceso de Ni cubrirá la superficie del MoS_2 y puede reducir la accesibilidad de los compuestos de azufre a los sitios activos. En el Anexo 3 (capítulo VIII), se muestra un difractograma y una Tabla con el análisis elemental respectivo, correspondiente a los catalizadores sintetizados con diversas relaciones $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo})$, y es posible observar el cambio de las fases presentes con dicha relación molar. La adición progresiva del Ni muestra la presencia de los picos de difracción correspondientes a la fase NiMo_2S_4 (PDF 00-030-0847) donde el pico de difracción que muestra una mayor la evolución (apreciable) es $2\theta = 26.09^\circ$ correspondiente al plano (003). En la medida que es aumentada la relación Ni/Mo , este pico tiende a aumentar, por lo que un seguimiento del mismo nos puede dar idea cual es la relación donde se tiene mayor concentración del sulfuro bimetalico más activo. Por otro lado, la adición progresiva permite formar otras fases importantes: a. NiS_2 (PDF 00-001-1286), $2\theta = 30.20^\circ, 35.02^\circ, 46.10, 54.46$ y Ni_3S_4 (PDF 000-014-0357) = $29.02^\circ, 31.15^\circ, 37.92^\circ, 50.02^\circ$ y 49.96° . Estas últimas fases, tienen actividad catalítica, pero considerablemente menos activas que el sulfuro NiMo_2S_4 , por lo que el exceso de esta fase suele desactivar al catalizador, comparado a la actividad del sulfuro bimetalico.

Un rápido análisis del XRD, sugiere que donde se observa mayor concentración del sulfuro bimetalico NiMo_2S_4 es cuando la relación $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo}) = 0.38$ (14.58% Ni). Para concentraciones superiores, se tienen una concentración similar del sulfuro bimetalico, pero con una alta concentración de los sulfuros de níquel, pues es posible observar en el difractograma, un aumento considerable en los picos característicos de estas dos fases. El

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

análisis de la actividad, efectivamente corrobora nuestra propuesta, tal como se muestra más adelante.

La Tabla 12 y la Figura 29, muestra cómo cambia la actividad catalítica del sulfuro bimetalico con el aumento en la relación Ni/(Ni+Mo), comparado con los sulfuros metálicos de Ni y Mo, además del catalizador NM3S. El efecto de la adición del Ni (efecto sinérgico), sobre el sulfuro de molibdeno híbrido, es similar al observado con los clásicos catalizadores bulk y soportados de molibdeno.

Tabla 12. Efecto en la actividad catalítica del aumento de la relación Ni/(Ni+Mo) para el catalizador NiMoS_xC_y preparado en presencia del surfactante CTAB. Comparación con el catalizador NM3S.

	Conversión (%)						
	MoS _x C _y	NiMoS _x C _y			NiS _x C _y	NM3S†	
Ni/(Mo+Ni)	0.00 ⁽ⁱ⁾	0.26 ⁽ⁱⁱ⁾	0.33 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.38 ^(iv)	0.50 ^(v)	1.00 ^(vi)	0.37
DBT(%)	29.43	76.32	78.81	82.53	80.81	9.87	94.98
4,6-Me ₂ -DBT(%)	9.82	31.65	40.02	47.36	43.26	1.52	68.94
Bz(%)	1.90	3.27	4.09	4.58	3.26	0.50	19.66
me-naft(%)	17.43	26.32	29.21	36.89	30.09	3.02	51.37
desulfuración total(%)	76.42	75.18	79.96	85.72	80.67	36.45	91.30
ppm restantes	234.35	124.11	100.20	71.40	95.00	317.80	43.49
Relación DBT/4,6-Me ₂ -DBT	3.00	2.41	1.97	1.74	1.87	6.49	1.38

Condiciones de reacción: relación M_C/M_L = 5, 3h, p_{H₂} = 40 bar y LHSV ≅ 90 h⁻¹, la masa del catalizador pesada se ajustó para el valor de LHSV, 3h TOS, 360°C.

(i) Cat-II-1.3-MoS_xC_y, (ii) Cat-V-1.1-MoS_xC_y, (iii) Cat-V-1.2-MoS_xC_y, (iv) Cat-V-1.3-MoS_xC_y, (v) Cat-V-1.3-MoS_xC_y, (vi) NiS_xC_y (43.8% Ni, 26.37%S, 19.83%C).

† Catalizador de referencia.

La actividad catalítica de los catalizadores híbridos NiMoS_xC_y, para todas las relaciones Ni/(Ni+Mo), muestra menos actividad que el catalizador de referencia soportado NM3S. La figura 29(A) y 29(B) muestran un máximo de actividad cuando la relación es aproximadamente a 0.4 (región sombreada para ambas figuras), que corresponde a la relación Ni/(Ni+Mo) = 0.38. La actividad de HDS fue de 82.53% y 47.36% de conversión de DBT y 4,6-Me₂-DBT, respectivamente. En paralelo la hidrogenación de los compuestos aromáticos del feed, tuvo una actividad de 4.58% y 36.89% de conversión de Bz y me-naft, respectivamente. Nuevamente el comportamiento en la hidrogenación del me-naft es similar a la desulfuración del sulfuro más refractario del feed. Para valores Ni/(Ni+Mo) >

0.38, se observa una desactivación del catalizador en ambas reacciones de hidrogenación de los aromáticos e HDS de los sulfuros mas refractarios. Este resultado, prueba la propuesta de que el catalizador más activo, es aquel que posee mayor proporción de la fase NiMo_2S_4 .

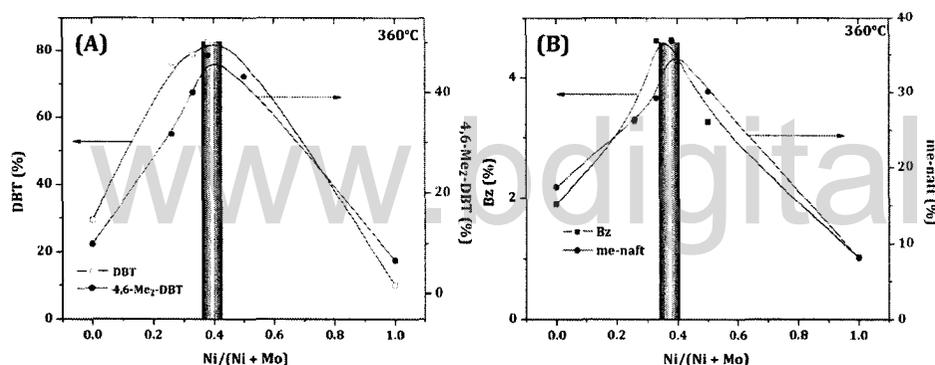


Figura 29. Efecto sinérgico por la promoción del Ni en el sulfuro de molibdeno. *Condiciones de reacción:* relación $M_C/M_L = 5$, 3h, $p\text{H}_2 = 40$ bar y $\text{LHSV} \cong 90 \text{ h}^{-1}$, la masa del catalizador pesada se ajustó para el valor de LHSV , 3h TOS, 360°C

Selectividad.

Para todas las relaciones $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo})$, se observó que la relación $\text{DBT}/4,6\text{-Me}_2\text{-DBT} > 1$, lo que sugiere una mayor selectividad de los catalizadores a la desulfuración del DBT que al sulfuro mas refractario. Por otro lado, la disminución progresiva de este valor $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo})$, con el aumento del contenido de Ni, está también directamente correlacionado con la actividad del catalizador en la hidrogenación de me-naft, es decir, que la capacidad de hidrogenación del catalizador determina grandemente la capacidad hidrodesulfuración del sustrato alquilsustituido por la vía HYD previa hidrogenación del mismo. La dificultad en transformar las moléculas alquilsustituidas del DBT, como ya se ha comentado, se debe al impedimento estérico de los grupos alquil que están cerca del átomo de azufre impidiendo su interacción con el sitio activo. Si la adsorción del dialquil-DBT ocurre vía los enlaces π , la eliminación del átomo de azufre es más complicada en este tipo de moléculas, por lo que es necesario una previa hidrogenación de uno de los anillos aromáticos y el rompimiento del enlace C-S para completar la reacción.

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

Efectivamente se logró mejorar la eficiencia de catalizador, cuando la relación de $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo}) = 0.38$, observándose un máximo de desulfuración de 85.72% (ca. 72 ppmw restantes), para 3h TOS y 360°C.

VIII.2.2.3.3. Efecto de la temperatura de calcinación

La Figura 30, muestra la dependencia de la actividad catalítica del sulfuro bimetálico NiMoS_xC_y , con la temperatura de calcinación del catalizador; además del efecto del cambio de área, que ocurre por efecto de la calcinación.

La calcinación del catalizador a altas temperaturas en corriente de N_2 , permite que ocurra una mayor reducción de la fase carbónica, que conduce a una disminución del carbón pirolítico y en consecuencia del área superficial, S_{BET} , tal como puede verse en la Tabla 20 (capítulo VII). El XRD de los materiales catalizadores muestra la evolución estructural del material con la temperatura, observándose una pérdida progresiva de la fase NiMo_2S_4 a los sulfuros monometálicos respectivos, con la persistencia de una menor concentración del sulfuro bimetálico. Este hecho es consistente, con lo observado a través de espectroscopía RAMAN.

Lo antes expuesto es coherente con la disminución progresiva de la actividad catalítica en función de la temperatura, observado en la Figura 30. Se obtiene una mayor concentración de la fase NiMo_2S_4 , cuando las temperaturas de calcinación fue de 450° y 550°C (pico de difracción $2\theta = 26.09^\circ$). Para temperaturas mayores, dicha fase es disminuida, quizás por un efecto de difusión. De hecho a 1000°C, es posible observa la aparición del pico de difracción cerca de $2\theta = 14^\circ$, correspondiente al plano (002), que suele no estar presente en los materiales laminares. Al alta temperaturas, la agregación del catalizador, la pérdida de la fase de carbón pirolítico, junto con la descomposición parcial del sulfuro bimetálico conduce a la parcial desactivación del catalizador, hasta en un 10% de actividad catalítica.

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

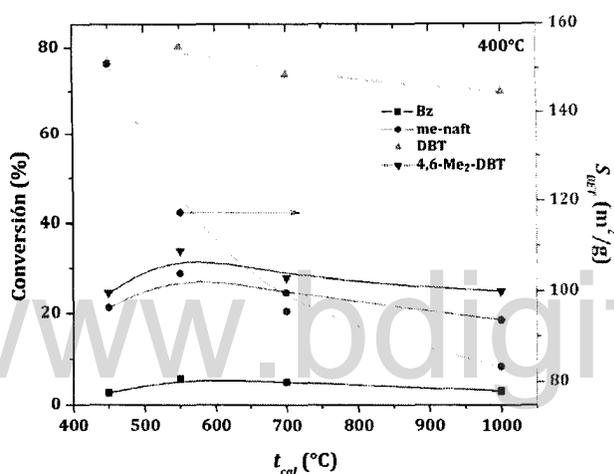


Figura 30. Efecto de la temperatura de calcinación, t_{cal} , en la actividad catalítica del sulfuro bimetálico NiMoS_xC_y. Efecto del cambio de área superficial en la actividad. Condiciones de reacción: relación $M_G/M_L = 5$, 3h TOS, $p_{H_2} = 40$ bar y $LHSV \cong 90$ h⁻¹, la masa del catalizador pesada se ajustó para el valor de LHSV, 400°C

Los cambios morfológicos ocurridos no cambian significativamente la selectividad de los catalizadores, probablemente como consecuencia de la persistencia, de una parte importante de la fase activa.

La actividad catalítica del material calcinado a 450°C, con respecto al calcinado a 550°C, fue menor, a pesar de que el área superficial del primero fue mayor. Aun cuando no está del todo clara la razón de esta diferencia de actividad, es probable que la concentración de la fase carbónica producto de la descomposición termal no ha sido completa aun a 450°C; y a temperaturas mayores resulta más factible. Kelty et al., [56] sugiere la formación de materiales híbridos constituida por una fase del sulfuro metálico embebido en la fase carbónica que es relativamente estable bajo condiciones de catálisis, que es susceptible a sufrir algunos cambios hasta producir un nuevo material que así denomina estados catalíticamente estables, que son los que realmente permiten que ocurra la reacción catalítica. Es probable, que aun a 450°C de calcinación, el estado catalíticamente estable se obtenga con una mayor TOS en condiciones reductoras., o por efecto del algún ajuste estructural que desconocemos.

VIII.2.2.3.4. Efecto de la disminución la fase carbónica no reactiva

Al igual que parar el catalizador MoS_xC_y preparado en presencia del surfactante CTAB, se realizó la extracción con una mezcla de solventes EtOH:HCl 7:1, observándose una disminución, tal como se esperaba, del ca. 3% C, con respecto al material de partida. En el análisis por RAMAN es posible verificar tal disminución, en la región entre $1000\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$. Esta disminución del %C, trajo consigo además un aumento en el área superficial de ca. del 6% ($163.80\text{ m}^2/\text{g}$) (ver anexo 4, capítulo VIII).

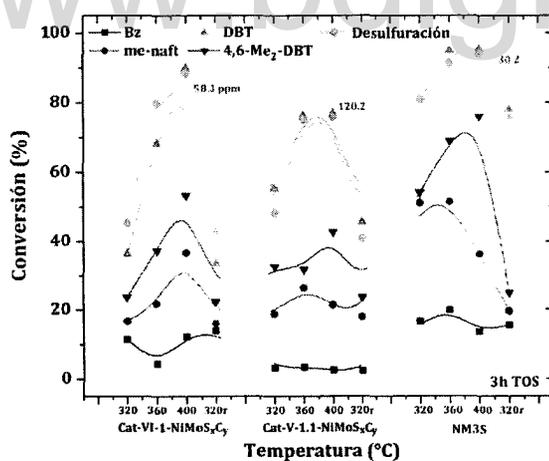


Figura 32. Comparación de la actividad catalítica del sulfuro bimetalico NiMoS_xC_y sujeto a extracción con mezcla de solventes con su homologo y el catalizador de referencia NM3S. *Condiciones de reacción:* relación $M_G/M_L = 5$, $p_{\text{H}_2} = 40\text{ bar}$ y $\text{LHSV} \cong 90\text{ h}^{-1}$, la masa del catalizador pesada se ajustó para el valor de LHSV, 360°C . La relación $\text{Pr}/(\text{Pr}+\text{Mo})$ de los catalizadores es: $\text{Cat-VI-1-NiMoS}_x\text{C}_y = 0.28$, $\text{Cat-V-1.1-NiMoS}_x\text{C}_y = 0.26$

Este nuevo material obtenido es amorfo y policristalino, tal como puede verse en el XRD de dicho anexo. Los análisis TEM demuestran que durante el proceso se observó un cambio importante en la morfología: desde estructuras laminares a conformar partículas de tamaño considerable, con la presencia de pequeños cubos del sulfuro bimetalico. Este cambio morfológico, por efecto de la disminución del carbón no reactivo, permitió no solo aumentar el área superficial efectiva del catalizador, sino que además la fase del sulfuro bimetalico superficial, presenta ventajas texturales, puesto que queda más expuesta, que el

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

compuesto análogo de partida. El análisis RAMAN, demuestra este hecho, la fase del sulfuro es posible apreciarla, con las 3 señales típicas del sulfuro de molibdeno E_2 , E_{2g} y A_g , con un desplazamiento de ca. de 50 cm^{-1} , acompañado de un ligero ensanchamiento de las bandas, que son consecuencia de los cambios de coordinación del sulfuro y de la diversidad de coordinación, respectivamente. Las variaciones de actividad catalítica de los dos sulfuros bimetalicos, comparados, son consecuencia de estas variables.

En la Figura 32, se muestra la actividad de los catalizadores Cat-VI-1-NiMoS_xC_y (sujeto a extracción de solventes) y Cat-V-1.1-NiMoS_xC_y, además del catalizador de referencia NM3S.

El catalizador sujeto a extracción con solventes efectivamente muestra una mayor actividad y menor desactivación que su homologo, con una reproducibilidad de los resultados bastante aceptable, en la reacción repetida a 320°C. La desulfuración a 3h TOS y 400°C, presento una desulfuración total de 88.35% (58.3 ppmw de S, restante), bastante cercana a la del catalizador de referencia. En cuanto a la selectividad, este catalizador modificado por extracción mostro una mayor conversión para el sulfuro mas refractario, con una conversión 53.95% del 4,6-Me₂-DBT (3h TOS y 400°C), cerca de 10% mayor que el Cat-V-1.1-NiMoS_xC_y.

La hidrogenación del me-naft, mostró una tendencia similar a la observada por la HDS del 4,6-Me₂-DBT. Es importante señalar que para este catalizador, el efecto de desactivación a 360°C, con respecto a 320°C, no se observó, quizás como consecuencia de la extracción del carbón no reactivo presente aun en la muestra, por efecto de la extracción.

VIII.2.2.3.5. Influencia de la naturaleza del promotor.

Basado en la experiencia de síntesis con los catalizadores de NiMoS_xC_y, se obtuvieron bajo las mismas condiciones, los catalizadores CoMoS_xC_y, homólogos, sintetizados en presencia de etilenglicol (Cat-VII-CoMoS₄), en la presencia del surfactante (Cat-VIII-1-CoMoS_xC_y) y sujeto este último a extracción con mezcla de solventes (Cat-IX-1-CoMoS_xC_y), aun cuando los catalizadores basados en CoMo son preferidos para HDS y no para HDS-profunda. Nuevamente nos vamos a centrar en la hidrogenación del me-naft y 4,6-Me₂-DBT.

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

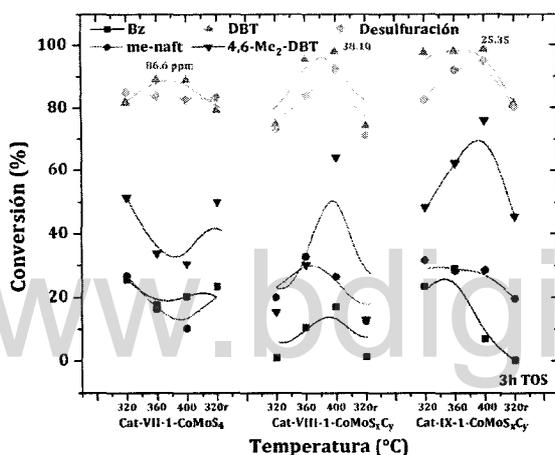


Figura 33. Comparación de la actividad catalítica de los sulfuro bimetálico tipo CoMo. Condiciones de reacción: relación $M_C/M_L = 5$, $p_{H_2} = 40$ bar y $LHSV \cong 90$ h⁻¹, la masa del catalizador pesada se ajustó para el valor de LHSV.

La relación Pr/(Pr+Mo) de los catalizadores es: Cat-VII-1-CoMoS₄ = 0.43, Cat-VIII-1-CoMoS_xC_y = 0.29, Cat-IX-1-CoMoS_xC_y = 0.27

Contrario a lo que hemos observado con los sulfuros sintetizados en presencia de etilenglicol, el catalizador Cat-VII-1-CoMoS₄, ofrece una alta actividad y una baja desactivación, pues la reproducibilidad con la reacción repetida a 320°C, es adecuada. La conversión de me-naft fue ligeramente baja, aun, que en el benceno, pero la tendencia de hidrogenación de este sustrato, es muy similar a la observada en la HDS del sulfuro mas refractario. Comparado a los demás catalizadores mostrados en la Figura 33, este catalizador resulto ser el menos eficiente en la desulfuración del feed, con un % de desulfuración optimo de 82% (400°C y 3h TOS) (86 ppmw de S sin convertir). Por otro lado, los catalizadores sintetizados en presencia del surfactante CTAB, muestran actividades similares, ambos dentro del rango HDS profunda con desulfurización menor a 50 ppmw, 38.1 y 25.35 ppmw restantes, del Cat-VIII-1-CoMoS_xC_y y Cat-IX-1-CoMoS_xC_y, respectivamente. Esta diferencia de actividades, entre estos últimos dos catalizadores es consecuencia de las diferencias de área superficial (ver Anexo 5, capítulo VIII). Sin duda, los cambios en la morfología del catalizador sujeto a extracción, son significativos. El análisis TEM, muestra una fase amorfa policristalina, constituida de fibras nanométricas muy

dispersas. Esta variación, permite una mejor interacción entre los sustratos presentes en el feed y el catalizador, mejorando la eficiencia del mismo.

En cuanto a los compuestos de azufre, nuestros catalizadores presentan actividades relativamente altas comparadas al catalizador de referencia y todos son más eficientes sobre la HDS del DBT en comparación con 4,6-Me₂-DBT. La conversión, para el catalizador más activo (Cat-IX-1-CoMoS_xC_y), muestra un máximo, de 76.11% comparable a la observada para el catalizador de referencia NM3S.

Al comparar la actividad, con los catalizadores sulfurados tipo NiMo, los catalizadores tipo CoMo fueron más activos. Este resultado nos sorprendió. Como ya se ha descrito anteriormente, la HDS del DBT ocurre principalmente a través de la vía de desulfuración directa (DDS) [57] (entre un 80-90%) y esta vía es favorecida por catalizadores tipo "CoMo". Por otro lado, el HDS del 4,6-Me₂-DBT, sigue preferiblemente la vía de hidrogenación previa del sustrato (HYD), y puesto que la actividad de hidrogenación de los catalizadores CoMo es más baja, es menos susceptible obtener altas actividades de desulfuración para este sustrato comparado a un catalizador con mayor capacidad de hidrogenación, tal como uno tipo NiMo. Aun cuando parezca contradictorio, este resultado, usando este tipo de feed, ha sido observado en el ITQ [58]. Según Theodet *et al.*, este cambio de selectividad, puede ser debido al hecho de que la hidrogenación de compuestos aromáticos (benceno y naftaleno) está en competencia con HDS a través de HYD. Por lo tanto, su presencia disminuye la eficiencia de "NiMo" hacia HDS. Como "CoMo" tiene menor actividad hacia la hidrogenación, todos sus sitios activos están disponibles para HDS a través de DDS e incluso si esta vía es menos eficiente en relación 4,6-Me₂-DBT, "CoMo" parece ser un mejor catalizador hacia nuestra aplicación en nuestras condiciones experimentales específicas.

Este análisis comparativo de actividades de HDS para un feed más cercano al real, nos permite destacar los diferentes comportamientos de los catalizadores sulfurados de NiMo y CoMo, para esta reacción. Los catalizadores con Ni como promotor, son susceptibles a dos caminos probables de reacción, con energías similares, la hidrogenación de aromáticos y olefinas y la hidrodeshidrosulfuración de los sustratos presentes a través de la vía de hidrogenación previa, HYD.

VIII.2.2.3.6. Conclusiones Preliminares

Todos los catalizadores sintetizados en presencia del surfactante CTAB por efecto de descomposición térmica, fue probada su actividad catalítica en un reactor de lecho fijo de alta presión en la reacción de HDS y comparada su actividad con un catalizador de referencia comercial (NM3S). Para que el resultado se adecuara mucho más a la realidad de una refinería, se diseñó un alimento (feed) modelo, que estaba constituido de los diferentes tipos de moléculas encontradas en las fracciones de petróleo (parafinas, olefinas, aromáticos y sulfurados, en ausencia de compuestos nitrogenados) que demostró, a través de un análisis comparativo de las reactividades que la actividad catalítica, con respecto a otro feed denominado "parafínico" (constituido de solo los sulfuros mas refractarios usados como referencia, DBT y 4,6-Me₂-DBT), una sensible disminución en la actividad. Este sensible cambio es consecuencia del así denominado "el efecto matriz", que ocurre fruto de la competencia de los sustratos (en el feed) por los sitios activos del catalizador.

Nuestros catalizadores mostraron, en casi todos los casos, menor actividad para la reacción de HDS, para los sustratos más refractarios, con respecto al catalizador de referencia. La hidrodesulfuración de los sulfuros menos refractarios (tiofeno, me-tiofeno, benzotiofeno), en general, se observaron actividades con conversiones altas hasta del 100% (3h TOS, 360°C). Por otro, lado la hidrogenación de aromáticos, de nuestros catalizadores fue menor al comparar con el catalizador de referencia, pero se observó la misma tendencia de dicho catalizador, con los aromáticos usados como referencia (me-naft y Bz). La hidrogenación del me-naft estuvo relacionada a una mejora en la desulfuración del 4,6-Me₂-DBT, la cual ocurre preferiblemente a través de la hidrogenación de uno de los anillos aromáticos.

Una propiedad relevante de nuestros catalizadores, es que a pesar de tener una sensible disminución de actividad relativa al catalizador de referencia, para la hidrogenación de aromáticos presentes en el feed, es posible mejorar el número de cetanos del feed durante el proceso de HDS.

Otras característica relevante de nuestros catalizadores sintetizados en presencia del surfactante CTAB, es que sus densidades son relativamente bajas, para un catalizador de

másico clásico, por lo que es posible para un volumen fijo de lecho catalítico, utilizar mayor cantidad del catalizador y así mejorar la conversión, en las mismas condiciones de reacción.

Por lo antes expuesto, nuestros catalizadores, demostraron tener una actividad catalítica en la hidrogenación (mejorando índice de cetanos del feed) y en la desulfuración profunda (catalizadores promovidos NiMoS_xC_y y CoMoS_xC_y), bajo condiciones de temperatura y cantidad de H_2 bajas, con respecto a las usadas en refinerías.

El aumento del área superficial S_{BET} , conduce a un aumento en la actividad catalítica, pero no es relevante para la selectividad del catalizador en la hidrogenación y en la HDS del feed. El aumento del área superficial, consecuencia de la concentración del surfactante durante la síntesis del catalizador, observa un máximo cuando la relación Mo:CTAB es de 1:0.45 en masa. La fase carbónica por efecto de la descomposición térmica del surfactante disminuye ligeramente, con el tiempo de calcinación, esta disminución conlleva a una sensible disminución de la actividad catalítica. La presencia de la fase carbónica permite estabilizar a los catalizadores ante las severas condiciones del proceso de hidrotratamiento.

Por otro lado, por efecto del aumento en la temperatura de calcinación del catalizador ($t_{cal} > 450^\circ\text{C}$), ocurre una disminución del carbón no reactivo (CTAB que no ha descompuesto totalmente en la matriz carbónica), que permite “desenmascarar” las fases activas del sulfuro aumentando ligeramente su actividad. Para temperaturas mayores ($t_{cal} > 550^\circ\text{C}$) de calcinación se observa una disminución de la actividad, como consecuencia de la sinterización del catalizador.

Una disminución suave de la fase carbónica no reactiva, que permite su extracción, evitando la sinterización a altas temperatura, se realizó a través de una emulsión de la Atrane route, con un reflujo en una mezcla de solventes EtOH:HCl 7:1. Efectivamente, se observó una disminución del %C, en todos los catalizadores sujetos a esta experiencia, obteniendo nuevos materiales con mayor área superficial, que conduce a mayores actividades catalíticas. Sin embargo, los cambios morfológicos del catalizador durante el periodo de reflujo, resultó favorable, pues mejoró sustancialmente la actividad, comparado a los catalizadores homólogos (no sujetos a extracción) y con respecto al catalizador de referencia.

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

Es importante señalar el efecto de promoción observado por la presencia de Ni y Co, sobre el MoS₂ en la reacción de hidrogenación y HDS del feed. Efectivamente, el aumento progresivo de la concentración del Ni, favorece la actividad de hidrogenación del me-naft y la HDS del sulfuro mas refractario presente en el feed, por efecto de la hidrogenación de los anillos. Esta evidencia sugiere que la HDS del 4,6-Me₂-DBT ocurre a través de la ruta HYD preferentemente. El hecho de que la relación DBT/4,6-Me₂-DBT siempre fue > 1, sugiere una competencia entre la vía de DDS mayor que la vía HYD. Cuando la promoción ocurre con Co, que su reactividad hacia la hidrogenación es menor, se observó el mismo comportamiento, que con él Ni. Este cambio de selectividad, puede ser debido al hecho de que la hidrogenación de compuestos aromáticos (benceno y naftaleno) está en competencia con HDS a través de HYD. Por lo tanto, su presencia disminuye la eficiencia de "NiMo" hacia HDS. Como "CoMo" tiene menor actividad hacia la hidrogenación, todos sus sitios activos están disponibles para HDS a través de DDS e incluso si esta vía es menos eficiente en relación 4,6-Me₂-DBT, "CoMo" parece ser un mejor catalizador hacia nuestra aplicación en nuestra condiciones experimentales específicas.

VIII.3. Ensayos Catalíticos de oxidación de CO

Una selección de precursores catalíticos de sulfuros de metales de transición, y de nanopartículas soportadas de Au en diversos óxidos preparados en la sección VII.2.12, por el método del polirol, fueron probados para la reacción de oxidación de CO.

VIII.3.1. Descripción del reactor de oxidación de CO

Para algunos catalizadores seleccionados, que ofrezcan la mayor actividad en la reacción de CO, y para efectos comparativos se utilizó un reactor de lecho fijo de flujo tubular de acero inoxidable, con control manual, representado esquemáticamente en la Figura 34.

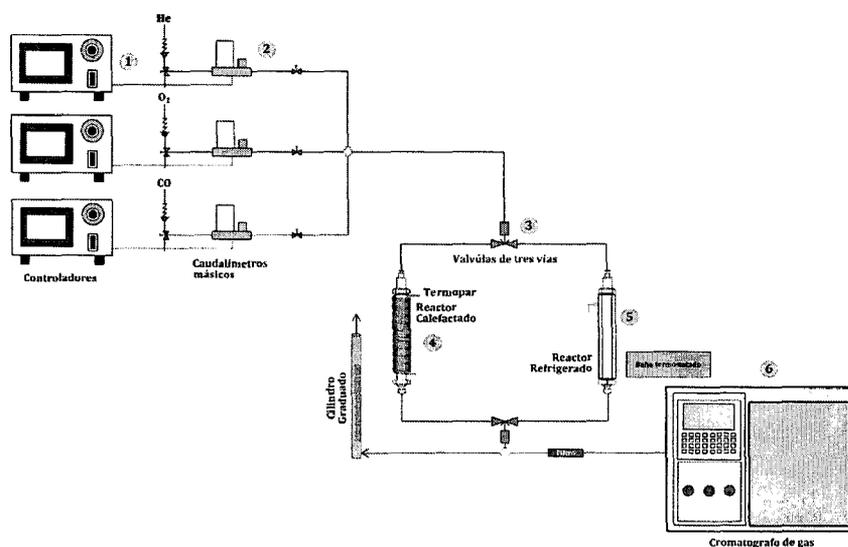


Figura 34. Esquema del reactor de lecho fijo de alta presión para oxidación de CO

La presión, temperaturas, flujos (gas) y las válvulas pueden ser controladas manualmente, de manera que el sistema ofrece una gran flexibilidad de acción mientras se opera.

La reacción ocurre por la adición controlada, a través de caudalímetros másicos con controladores (1 y 2). Una llave de tres vías permite usar el reactor en reacciones a

temperaturas $T > 25^{\circ}\text{C}$ (4) y temperaturas $T < 25^{\circ}\text{C}$ (5). El reactor (4), está dotado de manta calefactora con un termopar y controlador de temperatura. El reactor (5) posee un baño termostataado y controlador de temperatura que permite disminuir la temperatura del reactor hasta -35°C . Los reactores son de 9 mm de diámetro interno de cuarzo, diseñado y construido por el Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC. Los productos de reacción son analizados en un cromatógrafo de gas.

VIII.3.1.1. Características del cromatógrafo de gas

El cromatógrafo de gases que se utilizó es un sistema continuo automatizado VARIAN-Micro GC (CP2003) equipado con un detector TCD. Dos columnas fueron usadas en paralelo: una columna Molsieve 5Å (Ar como gas de arrastre) para cuantificar H_2 , O_2 y CO y una columna poraPLOT Q (He como gas de arrastre) para cuantificar CO_2 . La actividad catalítica para la oxidación de CO con O_2 , fue evaluada por el porcentaje de conversión de CO a CO_2 . La data en la actividad catalítica fue medida cuando la reacción alcanzó el estado estacionario después de 30 min.

VIII.3.2. Procedimiento experimental para las reacciones de oxidación de CO en reactor de lecho fijo a presión atmosférica

Esta parte se refiere a los trabajos preliminares que se tiene que hacer antes de comenzar los ensayos con los catalizadores, a partir de la preparación del lecho catalítico y los parámetros experimentales considerados en nuestro plan experimental.

VIII.3.2.1. Preparación del lecho catalítico

Las reacciones de oxidación de CO se llevarón a cabo en un reactor de lecho fijo de flujo descendente tubular. La medición precisa de la actividad catalítica de los materiales estudiados sólo posible si los catalizadores están conformados de manera adecuada. El polvo del precursor del catalizador debe ser triturado, peletizado y se tamiza en partículas de un tamaño óptimo. Los gránulos se preparon usando una granuladora-prensa en 3,5 ton por 1 min, condiciones que no afectan de manera significativa el área de superficie

específica. Las pastillas se trituraron y se tamizaron para obtener partículas con un tamaño comprendido entre 0,250 m y 0,425 micras.

La cantidad deseada (~ 100 mg) del precursor catalítico se mezcló con el carburo de silicio (SiC Carborundum) hasta 2 mL para formar el lecho catalítico. El SiC es inerte frente a la reacción de HDS y por lo tanto no interfiere con los resultados de la conversión. El reactor se llena con un poco de lana de vidrio antes de introducir en el lecho catalítico a fin de que las partículas del catalizador sean retenidas y permanezcan en el reactor. Los precursores catalíticos fueron previamente secados durante 12h en corriente de N₂ a 100°C.

VIII.3.3. Alimento para catálisis (Feed)

En el ensayo de actividad catalítica de los precursores (nanopartículas soportadas y bulk de Au, con diversas cargas metálicas) se usa un caudal de 200 mL/min constituido por 1% de CO, 2% de O₂ y balance de N₂ y He en masa. Los caudales establecidos son de 20.7, 40.6 y 149.3 mL/min de monóxido de carbono, aire y helio, respectivamente. El WHSV es de cerca 39 h⁻¹, para todas las reacciones realizadas.

VIII.3.3.1. Análisis de los productos por cromatografía de gas

En el cromatograma, el área bajo un pico es proporcional a la cantidad de un analito. Al integrar matemáticamente su área, la concentración de un analito en la muestra original puede ser determinada. Con la TCD, la concentración en peso de los compuestos detectados se obtiene directamente. A pesar de esta propuesta, se realizó un ajuste de respuesta para el TCD y se observó, por balance de masa y patrones internos, los factores de respuesta, con tendencia lineal: 0.86841 (CO₂), 1.05523 (O₂), 1.22501 (CO) y N₂ como referencia.

VIII.3.4. Apuntes bibliográficos

Un entendimiento completo de la relación entre la estructura y la actividad es uno de los más importantes logros de los estudios de la ciencia de la superficie en catalizadores heterogéneos. Los catalizadores nanoestructurados han atraído rápidamente la atención, debido a su potencial aplicabilidad en varias reacciones industriales y de interés ambiental [59, 60]. Las nanopartículas soportadas de Au, han sido ampliamente investigadas en los

últimos años y muchos de estos estudios se han enfocado en la inusual actividad a baja temperatura en la reacción de oxidación de CO [60, 61]. Las nanopartículas metálicas en bulk y/o soportadas sobre óxidos metálicos, son de mucho interés por sus propiedades catalíticas [62]. Las mismas cubren un rango intermedio entre un régimen atómico/molecular y los sistemas metálicos [63]. Gracias a los recientes avances en preparación y caracterización de nanopartículas, hay un gran interés en estudiar la reactividad química y sus efectos del tamaño [64]. El oro en bloque es un metal noble, sin embargo, Haruta y Date [65] descubrieron que catalizadores de oro en escala nano, bien dispersos, son extremadamente activos para oxidación de CO. Se ha encontrado que la actividad catalítica del oro es marcadamente sensible al *tamaño de partícula*, al *método de preparación* [66] y a la *naturaleza del soporte* [67, 68]. El tamaño óptimo, para tener tal actividad, de los nanocatalizadores de Au es de cerca de 3 a 5 nm [69, 70]. Sin embargo, a pesar de tan importantes esfuerzos orientados a entender tan extraordinarias características catalíticas de las nanopartículas de oro, el origen de la sensibilidad estructural de la oxidación de CO en presencia de nanopartículas de Au a bajas temperaturas no ha sido del todo revelado. Diferentes posibles factores se han sugerido, incluyendo el tamaño de los clusters de Au, el estado de oxidación del oro, la naturaleza del material de soporte (estado y estructura), la interface Au/soporte, el método de preparación. El rendimiento catalítico ha sido correlacionado con los efectos electrónicos (efecto del tamaño cuántico, estado de oxidación), estructural y soporte (defectos, perímetro de la interface), pero no se ha alcanzado un consenso en que parámetro u efecto determina tal actividad [71, 72]. La sensacional actividad catalítica exhibida por el Au a tan bajas dimensiones [61] ha capturado la atención general en los catalizadores nanoestructurados, que ha promovido un importante aumento del número de artículos en este ámbito en toda la comunidad científica. En los últimos años, el tamaño de partícula de las Nano-Au ha venido a menos, en determinar una alta actividad catalítica en algunas reacciones, mientras que muchas propiedades de estos materiales nanoestructurados han tomado mayor relevancia. Recientemente Chen y Goodman [74] prepararon monocapas y bicapas de Au que cubrían completamente al óxido de titanio, con el fin de eliminar los efectos del soporte y forma de la partícula. Observaron que la actividad era determinada

por el tamaño pero no la forma, pero cuando el oro es usado como soporte de bicapas delgadas sobre TiO₂ no solamente mantiene su actividad para oxidación de CO sino que la mejora hasta en 45 veces más alta que los clásicos clusters soportados sobre óxido de titanio de alta área superficial. Por otro lado, adicional al tamaño de partícula de Au, el papel del estado de oxidación ha recibido gran atención desde que se propuso que las especies de oro oxidadas eran los sitios activos para la oxidación de CO en diferentes catalizadores de Au soportados [75, 76, 77, 78]. Especies de Au oxidadas fueron las responsables de una alta actividad catalítica en oxidación a baja temperatura de CO en una variedad de sistemas de Au soportados: oro soportado en TiO₂, TiO₂-ZrO₂, Fe₂O₃ y Al₂O₃ por el método de deposición [77, 78, 79], sobre Fe₂O₃ por coprecipitación [66] y sobre zeolita tipo Y por intercambio iónico [78]. El principal objetivo de esta investigación es obtener nuevos materiales con actividad catalítica, que reúnan de una u otra manera las condiciones antes mencionadas que determinan una alta actividad catalítica. Para este fin, el gran potencial de los catalizadores de Au, en forma de nanopartículas soportadas ofrece una amplia posibilidad de síntesis, que puede permitir obtener materiales altamente dispersos dentro de un rango de tamaño nanométrico, que permita tener aplicaciones en reacciones de oxidación de CO a temperatura ambiente, bajo condiciones sencillas de síntesis. Para lograr esto, varios métodos de preparación, han sido propuestos en la literatura, principalmente basados en la precipitación. La preparación de pequeñas partículas en el laboratorio no es fácil debido a que involucra el control de muchos parámetros experimentales, además de entender el modo de interacción de los precursores de Au con los óxidos inorgánicos. Una vía que resulta novedosa, es la preparación de un sulfuro de Au, en presencia del soporte y luego una reducción controlada del sulfuro, resulta en una técnica bastante "sencilla", donde muchos de estos factores no resultan tan relevantes como en otros métodos, muy usados. Quizás uno de los "inconvenientes" más importantes es la presencia del sulfuro, pero que resulta significativo, pues su presencia permite estabilizar a los materiales, tal como ocurre cuando las Nano-Au son estabilizadas por organotioles [80], según el método de Brust-Schiffrin: se realiza la síntesis por estabilización de dos fases, donde los ligandos tioles son fuertemente enlazados al oro debido al carácter *suave* de ambos Au y S. Por otro lado, en estas condiciones de síntesis, es probable la formación de

sulfuros del metal que permiten conformar materiales tipo core-shell donde la Nano- Au, son estabilizadas por una concha del sulfuro de AuxSy@Au. Estos efectos, permitirían que las Nano-Au sean más resistentes térmicamente, evitando el colapso de las mismas, por efecto de sinterización. Sin duda que la presencia del azufre en forma de sulfuro, S, en la superficie de las nanopartículas altera su actividad catalítica, básicamente de dos maneras: *a.* favoreciendo la existencia de distintos estados de oxidación que permitirían actividad en diversas reacciones, estabilizando las nanopartículas y *b.* desfavoreciendo, puesto que la presencia de dichos sulfuros envenenan al catalizador y disminuye su actividad catalítica.

VIII.3.5. Resultados de la pruebas catalíticas en la oxidación de CO a temperatura ambiente (29°C)

Se realizaron pruebas catalíticas en la oxidación de CO, en un micro-reactor de cuarzo de lecho fijo, con todos los materiales sintetizados a 29°C y se observó actividad sólo en las nanopartículas de oro soportadas en TiO₂. En los demás sistemas (Au/Al₂O₃ y Au/CeO₂), aún con diversas cargas metálicas de Au, no se observó ninguna actividad catalítica.

La Figura 35, muestra la actividad catalítica observada para el sistema Au/TiO₂ calcinado a 350°C en corriente de N₂, con diversas cargas de Au (5, 2 y 1%) y para los catalizadores sintetizados y calcinados a 350°C en corriente de H₂/N₂ 10/90 en volumen. El cambio en el protocolo de calcinación se hizo con el fin de eliminar cualquier traza de sulfuro de Au y lograr la reducción completa hasta Au(0). Dichos materiales fueron preparados usando la misma técnica previamente detallada.

Para los catalizadores de Au/TiO₂ calcinados en presencia de N₂, se observó mayor actividad, en el sistema con mayor carga metálica (Au 5% en peso), con una conversión de hasta 36% durante 1h a 29°C. Para este mismo catalizador, con carga metálica menor (2% en peso), se observó una disminución importante de la actividad en términos de conversión y en el tiempo, con comportamiento similar. Para los tres catalizadores, se observa actividad en los primeros 5 minutos, que disminuye lentamente. Los sistemas con menor carga metálica se observa actividad hasta cerca de 30 minutos de reacción, en las condiciones ya indicadas. Conviene destacar que cuando se compara la actividad en

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

oxidación de CO de las nanopartículas aquí (Au/TiO₂) sintetizadas, en sistemas de reacción similares (lecho fijo) [26], estas muestran actividades bastante menores, para tamaños de partículas en el mismo rango. En general, se observa actividades hasta del 90% de conversión aún a más bajas temperaturas.

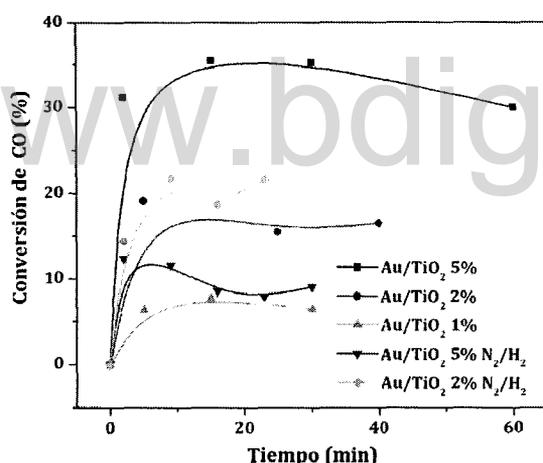


Figura 35. Actividad catalítica de Au/TiO₂ con diversas cargas metálicas. Se muestra la actividad de una serie de catalizadores sintetizados, calcinados en atmósfera de N₂ y una serie de catalizadores calcinados con una dilución 90/10 N₂/H₂. Condiciones de reacción: 29 °C y presión atmosférica en presencia de una mezcla de gases de 1% CO, 2% O₂ y balance de N₂ y He (200 mL/min), en un micro-reactor de lecho fijo con 100 mg de catalizador soportado.

La idea de usar una dilución N₂/H₂ durante el proceso de calcinación, busca, como se mencionó anteriormente, es reducir cualquier traza de sulfuro sobre la superficie de las Nano-Au y así evitar la desactivación temprana de las mismas. El espectro de XPS demuestra la presencia de oro con estado de oxidación 3+, probablemente como consecuencia de la presencia de Au₂S₃ (Figura 37). Se midió también la actividad catalítica de estos sistemas Au/TiO₂ H₂/N₂ con cargas metálicas de 5 y 2% en la reacción de oxidación de CO y se observó una conversión importante durante los primeros 5 min, con un progresivo decaimiento de la actividad hasta cerca de 30 min de reacción, que en el mejor de los casos fue una conversión de 23%. Es importante destacar, que contrariamente al sistema antes descrito, obtenido bajo calcinación solo en presencia de N₂, se observa mayor actividad en el sistema con menor carga metálica (2% en peso). Este último resultado, es

probablemente como consecuencia de la sinterización de las nanopartículas metálicas, obteniéndose nanopartículas con tamaño promedio mayor, cerca de 30 nm. Esta última característica se ve magnificada por efecto de la mayor concentración del metal y es posible observar agregación de partículas con tamaños de cerca de 100 nm.

La sinterización por la reducción de Au en presencia de H₂ es quizás la causa de la disminución de la actividad de oxidación de CO, con respecto al mismo catalizador calcinado con N₂.

VIII.3.5.1.1. Conclusiones Preliminares

La interacción de complejos en solución no acuosa (etilenglicol) de oro con iones sulfuro en presencia de soportes óxidos tal como Al₂O₃, TiO₂ y CeO₂, produce nanopartículas de oro y nanopartículas de sulfuros de oro, con una fuerte interacción con los soportes. Lo que indica que el ion sulfuro es un buen reductor de iones Au³⁺ a Au(0) y los posibles compuestos sulfurados que puedan ser formados suelen ser descompuestos en los procesos de calcinación en atmósfera de N₂.

Las nanopartículas de Au/TiO₂ con diversas cargas metálicas, sintetizadas a través del método precipitación en solventes no acuoso, es activo en la reacción de oxidación de CO a 29 °C y presión atmosférica. La actividad de dicho catalizador es susceptible al tamaño de partícula y su actividad queda determinada por la presencia de sulfuros en la superficie. El uso de una dilución de N₂:H₂, durante la calcinación, promueve la sinterización de las nanopartículas de oro, que se agregan en tamaños mayores y en consecuencia hay una pérdida importante de la actividad catalítica de este material en la oxidación de CO.

La presencia de azufre en la superficie de las nanopartículas de Au soportadas, desactiva al catalizador, inhibiendo, pero con un efecto de estabilización térmica para temperaturas mayores que las que usualmente estas descomponen, $T_{desc} > 200^{\circ}\text{C}$.

VIII.4. Referencias Bibliográficas

1. D.R. Kilanowski, H. Teeuwen, V.H.J. de Beer, B.C. Gates, G.C.A. Schuit, H. Kwart, *J. Catal.* 55 (1978) 129.
2. M. Houalla, D.H. Broderick, A.V. Sapre, N.K. Nag, V.H.J. de Beer, B.C. Gates, H. Kwart, *J. Catal.* 61 (1980) 523.
3. M.J. Girgis, B.C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 2021.
4. A. Ishihara, H. Tajima, T. Kabe, *Chem. Lett.* 4 (1992) 669.
5. T. Kabe, A. Ishihara, H. Tajima, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) 1577.
6. T. Kabe, A. Ishihara, Q. Zhang, *Appl. Catal. A* 97 (1993) L1.
7. V.L. Meille, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat, *Appl. Catal. A* 131 (1995) 143.
8. X.L. Ma, K. Sakanishi, I. Mochida, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 2487.
9. H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, *Hydrotreatment Catalysts*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (1996).
10. V.L. Meille, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat, *J. Catal.* 170 (1997) 29.
11. T. Kabe, A. Ishihara, W. Qian, *Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation*, Kodansha, Tokyo, Wiley-VCH, Weinheim, (1999).
12. F. Bataille, J.L. Lemberon, P. Michaud, G. Perot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breyse, S. Kasztelan, *J. Catal.* 191 (2000) 409.
14. S.K. Ihm, S.J. Moon, H.J. Choi, *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 1147.
15. M. Nagai, T. Kabe, *J. Jpn. Petrol. Inst.* 23 (1980) 82.
16. G.H. Singhal, R.L. Espino, J.E. Sobel, *J. Catal.* 67 (1981) 446.
17. M. Vrinat, L. De Mourgues, *J. Chim. Phys. Chim. Biol.* 79 (1982) 45.
18. E. Olguin Orozco, M. Vrinat, *Appl. Catal. A: General* 170 (1998) 195
19. L.S. Byskov, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, *J. Catal.* 187 (1999) 109.
20. H. Schweiger, P. Raybaud, H. Toulhoat, *J. Catal.* 212 (2002) 33.
21. S. Helveg, J.V. Lauritsen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, B.S. Clausen, H. Topsøe and F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 951.
22. J.V. Lauritsen, S. Helveg, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, B.S. Clausen, H. Topsøe, and F. Besenbacher, *J. Catal.* 197 (2001) 1.

23. J. Mijoin, G. Perot, F. Bataille, J.L. Lemberon, M. Breysse, S. Kasztelan, *Catal. Lett.* 71 (2001) 139.
24. D.D. Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida, *Adv. Catal.*, 42 (1998) 345.
25. X.L. Ma, K. Sakanishi, T. Isoda, I. Mochida, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 748.
26. Frye, C. G. and Mosby, J. F. Kinetics of hydrodesulfurization. *Chemical Engineering Progress* 1967. vol. 63, 66
27. Cheskis, S., Atar, E., and Amirav, A. Pulsed-flame photometer: a novel gas chromatography detector. *Analytical Chemistry* 1993. vol. 65, no. 5, 539
28. Atar, E., Cheskis, S., and Amirav, A. Pulsed flame - a novel concept for molecular detection. *Analytical Chemistry* 1991. vol. 63, no. 18, 2061
29. Schulz, H., Böhringer, W., Waller, P., and Ousmanov, F. Gas oil deep hydrodesulfurization: refractory compounds and retarded kinetics. *Catalysis Today* 1999. vol. 49, no. 1-3, 87
30. Farwell, S. O. and Barinaga, C. L. Sulfur-selective detection with the fpd: current enigmas, practical usage, and future directions. *Journal of Chromatographic Science* 1986. vol. 24, 483
31. Schulz, H., Böhringer, W., Ousmanov, F., and Waller, P. Refractory sulfur compounds in gas oils. *Fuel Processing Technology* 1999. vol. 61, no. 1-2, 5
32. H. Nikolaj, M. Broson, H. Topsøe, *Catalysis Letters*, 65 (2000) 169-174
33. Varga Z, Hancsó J. *Petroleum and Coal*, Vol 45, 3-4, 135-141
34. T. A. Pecoraro, R.R. Chianelli, Hydrodesulfuration catalysis by transition metal sulfides, *Journal of Catalysis*, 67 (1981), 430-445
- 35.0 Bernard, J., Oudar, J., Barbouth, N., Margot, E., and Berthie, Y. *Srff. Sci.*, 88, L35-L41.
36. Topsøe, H., Clausen, B.S., Candia, R., Wivel C. and Morup, S. (1981) *J. Catal.*, 68, 433
37. Oyama, S. T., Gott, T., Zhao, H., and Lee, Y. K. Transition metal phosphide hydroprocessing catalysts: A review. *Catalysis Today* 2009. vol. 143, no. 1-2, 94 .
International Symposium on Catalysis for Clean Energy and Sustainable Chemistry, on occasion of the 60th birthday of Prof. Jose L.G. Fierro
38. A. Muller et al., *J. Chem. Sci.* 406 (1985) 1715.
39. J. Grimblot, *Catal. Today* 41 (1998) 111.

40. J. Miciukiewicz *Appl. Catal.* 49 (1989) 247.
41. R. Prins, V.H.J. de Beer, G.A. Somorjai, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 31 (1989) 1.
42. R. Candia, O. Sorensen, J. Villandsen, N. Topsøe, B.S. Clausen, H. Topsøe, *Bull. Soc. Chim Belg.* 93 (1984) 763.
43. E. Furimsky, F.E. Massoth, *Catal. Today* 52 (1999) 381.
44. J. van Dorn, J.A. Moulijn, G. Djega-Mariadassou, *Appl. Catal.* 63 (1990) 77.
45. N. Yueqin, Z. Jingling, Z. Yan, W. Jifeng, in: B. Delmon, G.F. Froment (Eds.), *Catalyst Deactivation*, Elsevier, Amsterdam (1994).
46. Y. Yokoyama, N. Ishikawa, K. Nakanishi, K. Satoh, A. Nishijima, H. Shimada, N. Matsubayashi, M. Nomura, *Catal. Today* 29 (1996) 261.
47. H. Makishima, Y. Tanaka, Y. Kato, S. Kure, H. Shimada, N. Matsubayashi, A. Nishijima, M. Nomura, *Catal. Today* 29 (1996) 267.
48. Arribas, M. A. and Martínez, A. The influence of zeolite acidity for the coupled hydrogenation and ring opening of 1-methylnaphthalene on pt/usy catalysts. *Applied Catalysis A: General* 2002. vol. 230, no. 1-2, 203
49. Arribas, M., Corma, A., Díaz-Cabañas, M., and Martínez, A. Hydrogenation and ring opening of tetralin over bifunctional catalysts based on the new itq-21 zeolite. *Applied Catalysis A: General* 2004. vol. 273, no. 1-2, 277
50. Leglise, J., van Gestel, J. N. M., Finot, L., Duchet, J. C., and Dubois, J. L. "Kinetics of sulfur model molecules competing with H₂S as a tool for evaluating the HDS activities of commercial CoMo/Al₂O₃ catalysts." *Catalysis Today* 1998. vol. 45, no. 1-4, 347
51. Farag, H., Sakanishi, K., Kouzu, M., Matsumura, A., Sugimoto, Y., and Saito, I. "Investigation of the influence of H₂S on hydrodesulfurization of dibenzothiophene over a bulk MoS₂ catalyst." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2003. vol. 42, no. 2, 306
52. Farag, H., Sakanishi, K., Mochida, I., and Whitehurst, D. D. "Kinetic analyses and inhibition by naphthalene and H₂S in hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT) over CoMo-based carbon catalyst." *Energy & Fuels* 1999. vol. 13, no. 2, 449

53. Sakanishi, K., Nagamatsu, T., Mochida, I., and Whitehurst, D. D. "Hydrodesulfurization kinetics and mechanism of 4,6-dimethyldibenzothiophene over NiMo catalyst supported on carbon." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2000. vol. 155, no. 1-2, 101
54. Ho, T. C. "Hydrodenitrogenation catalysis." *Catalysis Reviews: Science and Engineering* 1988. vol. 30, no. 1, 117
55. Prins, R., De Beer, V. H. J., and Somorjai, G. A. "Structure and function of the catalyst and the promoter in CoMo hydrodesulfurization catalysts." *Catalysis Reviews: Science and Engineering* 1989. vol. 31, no. 1, 1
56. Kelty SP, Berhault G, Chianelli RR, *Applied Catalysis A: General*, 2007; 322: 9
57. Vanrysselberghe, V. and Froment, G. F. "Hydrodesulfurization of dibenzothiophene on a CoMo/Al₂O₃ catalyst: Reaction network and kinetics." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1996. vol. 35, no. 10, 3311
58. M. Theodet, New generation of bulk catalyst precursors for hydrodesulfurization synthesized in supercritical fluids, Tesis Doctoral, 2010.
59. Bond GC, Thompson DT, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1999; (41): 319
60. Haruta M, Tsubota S, Kobayashi T, Kageyama H, Genet MJ, Delmon B, *J. Catal.* 1993; 144: 175
61. Haruta M, Yamada N, Kobayashi T, Lijima S, *J. Catal.* 1989; 115: 301
62. Ponc V, Bond GC, "Catalysis by Metals and Alloys". En: Ponc V, Bond GC (eds.), *Catalysis by Metals and Alloys*. Amsterdam (Holanda): Elsevier, 1996, p. 175.
63. Zhou B, Hermans S, Somorjai GA, En: Somorjai GA (Ed.), *Nanotechnology in Catalysis*, vols. 1-2, New York (EEUA): Kluwer Academic, Plenum Publishers, 2004, p. 240
64. Haruta M, *Catal. Today* 1997; 36: 153.
65. Haruta M, Date M, *Appl. Catal. A: Gen.* 2001; 222: 427.
66. Liu H, Kozlov AI, Kozlova AP, Shido T, Asakura K, Y Iwasawa, *J. Catal.* 1999; 185: 252.
67. Schubert MM, Hackenberg S, van Veen AC, Muhler M, Plazak V, Behm RJ, *J. Catal.* 2001; 197: 113
68. Wolf A, Schüth F, *Appl. Catal. A: Gen.* 2002; 226: 1.
69. Valden M, Lai X, Goodman DW, *Science* 1998; 281: 1647
70. Jia K, Haraki JN, Kondo K, Domen K, Tamaru F, *J. Phys. Chem. B* 2000; 104: 11153.

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

71. M. Valden, X. Lai, D.W. Goodman, Science 281 (1998) 1647
72. Guzzi L, Petö G, Beck A, Frey K, Geszti O, Molnar G, Daróczy C, J. Am. Chem. Soc. 2003; 125: 4332
74. Chen MS, Goodman DW, Science 2004; 306: 252
75. Minico S, Scire S, Crisafulli C, Visco AM, Galvagno S, Catal. Lett. 1997; 47; 273
76. Kang Y-M, Wan B -Z, Appl. Catal. 1995; 128: 53
77. Park ED, Lee JS, J. Catal. 1999; 186: 1
78. Boyd D, Golunski S, Hearne GR, Magadzu T, Mallick K, Raphulu MC, Venugopal A, Scurrrell MS, Appl. Catal., A 2005; 292: 76
79. Guzman J, Gates B, J. Am. Chem. Soc., 2004; 126: 2673
80. Love JC, Estroff LA, Kriebel JK, Nuzzo RG, Whitesides GM, Chem. Rev. 2005; 105: 1103

www.bdigital.ula.ve

www.bdigital.ula.ve

Cap. IX Conclusiones

ULA-ITQ-UPV-CSIC

Juan-C. Díaz, PhD



IX. Conclusiones

La comunidad científica y tecnológica se ha avocado a la investigación, en la producción de combustibles con ultra-bajo contenido de azufre, como consecuencia de las importantes regulaciones de las Agencias Ambientales para el control de las emisiones móviles de escape, a nivel internacional. Cumplir con estas especificaciones representa un desafío operacional y económico importante para la industria de refinación de petróleo.

Es por ello necesario generar tecnologías que permitan lograr desulfuración profunda (< 10 wppm) a través de modificaciones en los catalizadores y no en las unidades de refinación que resultan mucho más costosas a nivel de re-ingeniería. La actividad de los catalizadores debe aumentarse, al menos, en un orden de 30% a la de los catalizadores actualmente usados en el mercado. Algunos compuestos de azufre refractarios, tales como alquildibenzotiofenos son difíciles de eliminar en condiciones convencionales de desulfuración y, por tanto, su hidrodesulfuración (HDS) representa un difícil reto. El objetivo entonces es desarrollar una nueva generación de catalizadores para lograr HDS profundas (contenido de S < 50 ppmw).

Este proyecto pretendía proponer la síntesis de nuevos materiales con estas características, es decir, actividades mayores, en un 30%, a las observadas por los actuales catalizadores que hoy día hay en el mercado internacional. Los catalizadores actuales, que ofrecen una alta área superficial ($S_{BET} > 200$ m²/g) suelen estar soportados sobre óxidos metálicos, donde la fase activa esta diluida además, en muchos casos, tener una fuerte interacción, que disminuye su actividad. Por otro lado los catalizadores no soportados, tienen áreas superficiales muy bajas ($S_{BET} < 50$ m²/g) que ofrecen una mayor actividad pero esta deficiencia, baja de manera considerable su actividad, con respecto a los primeros. Es por ello que nuestro proyecto, basado en la síntesis de catalizadores no soportados del tipo TMS, busca obtener una vía novedosa o no, que permita mejorar el área superficial efectiva, manteniendo la actividad de estos catalizadores, acompañado de una estabilidad relativa, para las severas condiciones a las que se expone un catalizador en la reacción de HDS.

El primer objetivo general propuesto para esta Tesis Doctoral fue diseñar, sintetizar y caracterizar nuevos materiales nanoestructurados de sulfuros de metales de transición con alta área superficial S_{BET} , y estabilidad térmica, a través del método modificado del

CONCLUSIONES

poliol y en presencia de surfactantes. Para tal fin, se sintetizó en primer lugar, una serie de sulfuros de metales de transición (Re, Ru, Rh, Mo, Au, Co, Ni, W y bimetálicos NiMo y CoMo) en presencia del solvente etilenglicol. El protocolo de síntesis fue ajustado, de manera tal que, controlando las variables más relevantes de reacción (temperatura de reacción, precursores, velocidad de adición de los sustratos, temperatura de calcinación, tiempo de calcinación, solvente, entre otros), fuese posible aumentar las áreas superficiales de los TMS. Es por ello, que se estableció un control muy ajustado de la velocidad de adición y la concentración de los precursores, a elevada temperatura, que permite evitar la sobresaturación de la solución y en consecuencia obtener suspensiones coloidales, susceptibles a formar nanopartículas del respectivo TMS. La idea del uso del etilenglicol como solvente, es estabilizar al coloide (tal como una micro-emulsión reversa), de manera que, una vez ocurra el tratamiento térmico, sea formado un material nanoestructurado.

Efectivamente, la adición controlada de los precursores, a una temperatura de 160°C, durante 4h, en presencia del solvente etilenglicol, permitió obtener sulfuros coloidales, que por efecto de la calcinación en corriente de N₂, forman sulfuros amorfos microestructurados, con áreas superficiales superiores a las reportadas en la bibliografía, con síntesis similares. Las evidencias permiten concluir, que el sulfuro coloidal formado, durante el protocolo de calcinación no es estabilizado, y colapsa, formando partículas micrométricas, similares a los bulk clásicos de baja área superficial.

Particularmente, para el sulfuro de molibdeno, MoS₂, el área específica fue el doble de la reportada (82.95 m²/g). En cuanto a sus propiedades, estos materiales sufren agregación durante el protocolo de calcinación, que conduce a la formación de partículas en escala micrométrica. La estructura de estos sulfuros es de losas apiladas, estructuralmente muy amorfas.

Bajo este protocolo se hizo extensiva la síntesis a los materiales bimetálicos, tipo NiMo y CoMo, obteniéndose las fases mixtas NiMo₂S₄ (además de NiS_x y MoS₂)(PDF 00-021-1273) y CoMo₂S₄ (CoS, MoS₂) (PDF 00-016-0439), con áreas superficiales relativamente bajas, 44.29 y 12.05 m²/g, respectivamente. En ninguno de los casos, por este protocolo de síntesis fue posible mejorar el área superficial, $S_{BET} > 100 \text{ m}^2/\text{g}$.

CONCLUSIONES

Fue necesario, una vez formado los coloides de los sulfuros metálicos, la estabilización de los mismos, a través de la adición de un agente surfactante, con el fin de que sea formada una micro-emulsión reversa que permita estructurar un pozo interno, como nanoreactor cerrado para la producción de la nanopartícula deseada.

Algunos autores de larga trayectoria (P. Afanasiev y RR. Chianelli), realizaron síntesis de sulfuros metálicos, con alta área superficial, por tratamiento hidrotermal, con extraordinarios resultados; obteniendo áreas superficiales superiores a los 150 m²/g.

Basados en esta experiencia y ajustados a la propuesta de la síntesis del poliol, se adicionó durante la precipitación del sulfuro el surfactante CTAB. La precipitación del sulfuro en esta matriz, genera una micro-emulsión "estabilizada", y su posterior descomposición térmica, en corriente de N₂ a altas temperaturas, permite obtener sulfuros de metales de transición embebidos en la matriz carbónica, de alta área superficial. Las evidencias sugieren que el agente surfactante, favorece la exfoliación de las losas formadas por el apilamiento de las capas S-Mo-S en la dirección [001] del sulfuro, generando en consecuencias estructuras laminares (con apilamientos muy bajos), con una característica relevante ya reportada, como es la desaparición de pico de difracción (002), para este tipo de estructuras. Aun cuando está en discusión en la comunidad científica, no está claro si las pequeñas losas del sulfuro están soportadas sobre la matriz carbónica (generada por la descomposición del surfactante), o incorporadas dentro de la matriz carbónica (formando parte de la red carbónica) y/o ambos. Las evidencias sugieren, que la estructura de la fase carbónica esta comprometida por la presencia del MoS₂. Este cambio, altera el ambiente químico de ambos sistemas, consecuencia de la integración del sulfuro a la red carbónica, y/o por efecto de la deposición de las nano-laminas sobre el carbón. Es probable, que bajo las condiciones de reacción ocurra una pronunciada carburización del sulfuro que puede inducir a una segregación de fases, permitiendo la formación de un carburo y/o un sistema híbrido con una estequiometría del tipo MoS_{2-x}Cy, que esta fuertemente determinada por la concentración del surfactante, la concentración del precursor metálico y la temperatura de calcinación. El catalizador no soportado, es mas bien una entidad sulfocarburo, ubicada principalmente en los bordes, mientras que una estructura mayor (sulfuro del metal) se conserva. Esto podría explicar la estabilidad térmica, de este tipo de materiales. De hecho se

CONCLUSIONES

observó una proporcionalidad directa entre la cantidad inicial de azufre y la cantidad final de carbono presente en la fase estabilizada, para una temperatura determinada.

Por otro lado, la presencia del agente surfactante, en el precipitado inicial, durante su descomposición térmica, genera sorprendentes cambios en la morfología del sulfuro, inducida por el agente tensoactivo, confirmada por las imágenes TEM. De acuerdo con los datos de difracción de rayos X, los sólidos preparados sin tensoactivo, consistieron de pilas entre al menos 5-10 lozas de MoS_2 , mientras que solo una hoja de sulfuro, podría conformar, al sintetizado en presencia del surfactante. Este cambio va acompañado de una disminución en el tamaño de partícula, que conducen a un incremento en la dispersión de la fase activa.

La concentración crítica del surfactante donde se obtuvo un máximo de área superficial (ca. de $204 \text{ m}^2/\text{g}$), fue de Mo:CTAB 1:0.45 en peso (material calcinado en corriente de N_2 , durante 4h). Esta concentración (bajo las condiciones de síntesis y calcinación ya comentadas), permite que ocurra un fenómeno denominado spoge-like, que conduce a un aumento del volumen considerable del catalizador, para una masa determinada, como consecuencia de la descomposición térmica del mismo, con una $t_{cal} \gg T_g$ (glass transition). Este valor de t_{cal} , debe ajustarse de acuerdo a la concentración del sulfuro en la matriz carbónica. Las estequiometrias de los catalizadores, varían, dependiendo de la concentración de la fase carbónica y toman la forma de $\text{MoS}_{2-x}\text{C}_y$, $\text{NiMoS}_{2-x}\text{C}_y$ y $\text{CoMoS}_{2-x}\text{C}_y$.

El área superficial específica de los sulfuros nanoestructurados depende de la temperatura de calcinación del material. A altas temperaturas, ocurre un proceso de sinterización, que conduce a un aumento en la cristalinidad de los materiales, que permite a una disminución del área superficial. El aumento de la temperatura de calcinación, suscita un proceso difusional de las fases presentes en los sistemas bimetálicos, enriqueciendo a las fases de los sulfuros monometálicos, que lo conforman.

El proceso de reflujo con una mezcla de solventes EtOH:HCl permite la extracción del surfactante no reactivo presente en la fase carbónica, Este exceso de carbón "enmascara" a la fase metálica y se ocluye en la superficie carbónica, por lo que su eliminación permite aumentar el área superficial efectiva del sulfuro carbónico. Dada la baja estabilidad

CONCLUSIONES

morfológica de las estructuras tipo trazo, durante el reflujo ocurre un rearrreglo estructural, que conduce a la formación de nanopartículas de los respectivos sulfuros.

Por lo antes expuesto, fue posible obtener sulfuros nanoestructurados no soportados, de alta área superficial, estables térmicamente, donde es posible controlar la estequiometría y su contenido carbónico, controlando las condiciones de reacción.

El segundo gran objetivo de este proyecto, fue probar la eficiencia de nuestros catalizadores en las reacciones de HDS-profundo.

Para que el resultado se adecuara mucho más a la realidad de una refinería, se diseñó un alimento modelo, que estaba constituido de los diferentes tipos de moléculas encontradas en las fracciones de petróleo (parafinas, olefinas, aromáticos y sulfurados, en ausencia de compuestos nitrogenados) que demostró, a través de un análisis comparativo, que la actividad catalítica, con respecto a otro feed denominado "parafínico" (constituido de solo los sulfuros más refractarios usados como referencia, DBT y 4,6-Me₂-DBT), una sensible disminución en la actividad. Este cambio es consecuencia del así denominado "efecto matriz", que ocurre fruto de la competencia de los sustratos (en el feed) por los sitios activos del catalizador.

Para los catalizadores TMS de baja área superficial ($S_{BET} < 100 \text{ m}^2/\text{g}$), su actividad catalítica fue determinada en un reactor tipo Batch y comparadas con el catalizador de referencia.

A pesar de la baja área superficial de estos materiales, ofrecieron una actividad, relativamente alta, comparada al catalizador de referencia. La variación en actividad, en la HDS de los sustratos, fue consecuencia de un efecto electrónico. Los sulfuros de metales de transición del grupo VI y VII son relativamente inactivos, con respecto a los sulfuros del grupo VIII, tales como el Ru y Rh. Los catalizadores de sulfuros metálicos más activos son los que tienen un máximo de carácter *d*, según lo establecido por Pauling.

La actividad, en general, para los sulfuros tipo bulk, de metales de transición no está correlacionada directamente del todo con el área superficial, aun para valores por debajo de $100 \text{ m}^2/\text{g}$, puesto que la actividad absoluta en función del área superficial causa alguna incertidumbre a la hora de precisar la forma de las curvas de actividad.

CONCLUSIONES

La adición de promotores a los catalizadores de sulfuros de molibdeno no soportados no solo cambia la actividad catalítica, sino que además cambia la morfología del sulfuro de molibdeno base, MoS₂.

El incremento en la actividad de los sistemas catalíticos evaluados (NiMo₂S₄ y CoMo₂S₄) en la HDS del DBT y 4,6-Me₂-DBT implica que habría un incremento en la cantidad de sitios activos, CUS, cuando la relación molar de los promotores es de 0.43. Por lo tanto, el incremento en la actividad catalítica estará relacionado con un incremento en la dispersión de las láminas de MoS₂ y/o con un incremento en la decoración de estas láminas y/o una combinación de ambas.

La "rápida" desactivación de los catalizadores de hidrotratamiento es provocada, probablemente, por la acumulación de coque en la superficie del soporte que de manera progresiva bloquea las láminas de MoS₂ y en consecuencia el progresivo envenenamiento del catalizador, acompañado además de una importante disminución en el área superficial, producto de las severas condiciones de reacción de HDS.

Por otro lado, para los sulfuros metálicos sintetizados en presencia del surfactante, de alta área superficial ($S_{BET} > 100 \text{ m}^2/\text{g}$), su actividad catalítica fue determinada en un reactor de lecho fijo de alta presión y comparadas con el catalizador de referencia.

Nuestros catalizadores mostraron, en casi todos los casos, menor actividad para la reacción de HDS, para los sustratos más refractarios, con respecto al catalizador de referencia. La hidrodesulfuración de los sulfuros menos refractarios (tiofeno, me-tiofeno, benzotiofeno), en general, se observaron actividades con conversiones altas, hasta del 100%. La hidrogenación de aromáticos, de nuestros catalizadores fue menor al comparar con el catalizador de referencia, pero se observó la misma tendencia de dicho catalizador, con los aromáticos usados como referencia (me-naft y Bz). La hidrogenación del me-naft estuvo relacionada a una mejora en la desulfuración del 4,6-Me₂-DBT, la cual ocurre preferiblemente a través de la hidrogenación de uno de los anillos aromáticos.

Una propiedad relevante de nuestros catalizadores, es que a pesar de tener una sensible disminución de actividad relativa al catalizador de referencia, para la hidrogenación de aromáticos presentes en el feed, es posible mejorar el número de cetanos del feed durante el proceso de HDS.

CONCLUSIONES

Una característica importante de nuestros catalizadores sintetizados en presencia del surfactante CTAB, es que sus densidades son relativamente bajas, para un catalizador de másico clásico, por lo que es posible para un volumen fijo de lecho catalítico, utilizar mayor cantidad del catalizador y así mejorar la conversión, en las mismas condiciones de reacción.

El aumento del área superficial S_{BET} , conduce a un aumento sensible en la actividad catalítica, pero no es relevante para la selectividad del catalizador en la hidrogenación y en la HDS del feed.

El aumento del área superficial S_{BET} , conduce a un aumento sensible en la actividad catalítica, pero no es relevante para la selectividad del catalizador en la hidrogenación y en la HDS del feed. La eliminación del exceso del surfactante CTAB, desenmascara al sulfuro carbónico del metal, aumentando su área superficial efectiva y expone una cantidad mayor de sitios activos, lo que permite un aumento relativo de su actividad en la reacción de HDS.

Es importante señalar el efecto de promoción observado por la presencia de Ni y Co, sobre el MoS_2 en la reacción de hidrogenación y HDS del feed. Efectivamente, el aumento progresivo de la concentración del Ni, favorece la actividad de hidrogenación del me-naft y la HDS del sulfuro mas refractario presente en el feed, por efecto de la hidrogenación de los anillos.

El estudio de los catalizadores sulfurados promete ser una ruta que permita mejorar el entendimiento y contribuir al desarrollo de mejores catalizadores de hidrotratamiento. La preparación de catalizadores por descomposición térmica en presencia de un surfactante es particularmente interesante, pues este método provee de catalizadores altamente activos los cuales no requieren el paso de sulfidación.

En cuanto a las nanopartículas de Au, la interacción de complejos en solución no acuosa (etilenglicol) de oro con iones sulfuro en presencia de soportes óxidos tal como Al_2O_3 , TiO_2 y CeO_2 , produce nanopartículas de oro y nanopartículas de sulfuros de oro, con una fuerte interacción con los soportes. Lo que indica que el ion sulfuro es un buen reductor de iones Au^{3+} a $Au(0)$ y los posibles compuestos sulfurados que puedan ser formados suelen ser descompuestos en los procesos de calcinación en atmosfera de N_2 .

CONCLUSIONES

Las nanopartículas de Au/TiO₂ con diversas cargas metálicas, sintetizadas a través del método precipitación en solventes no acuoso, es activo en la reacción de oxidación de CO a 29 °C y presión atmosférica. La actividad de dicho catalizador es susceptible al tamaño de partícula y su actividad queda determinada por la presencia de sulfuros en la superficie.

www.bdigital.ula.ve

www.bdigital.ula.ve

www.bdigital.ula.ve

www.bdigital.ula.ve

www.bdigital.ula.ve

Cap. X Anexos

ULA-ITQ-UPV-CSIC

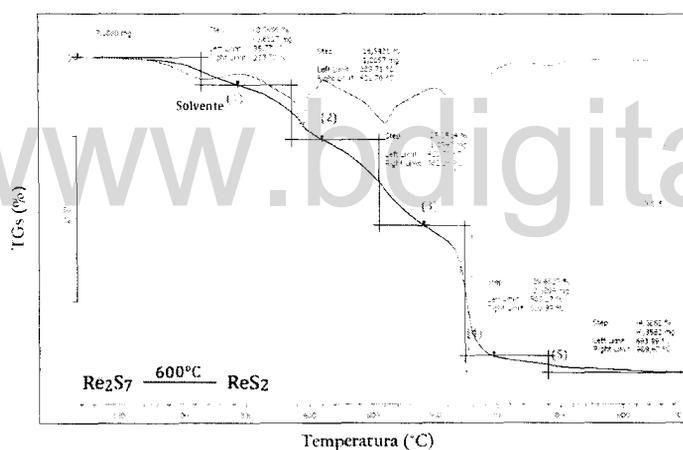
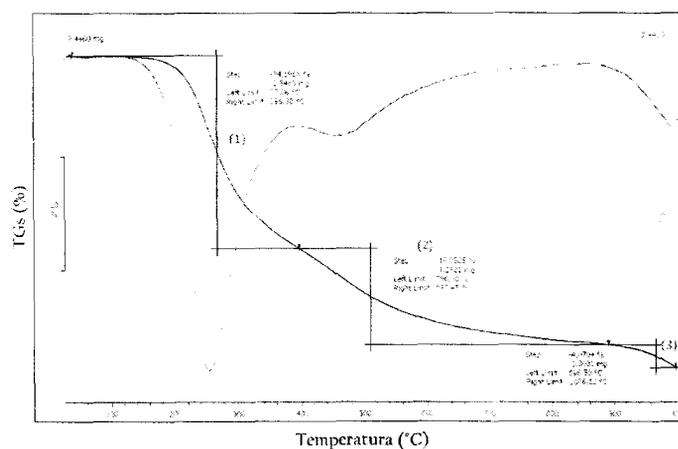
Juan-C. Díaz, PhD



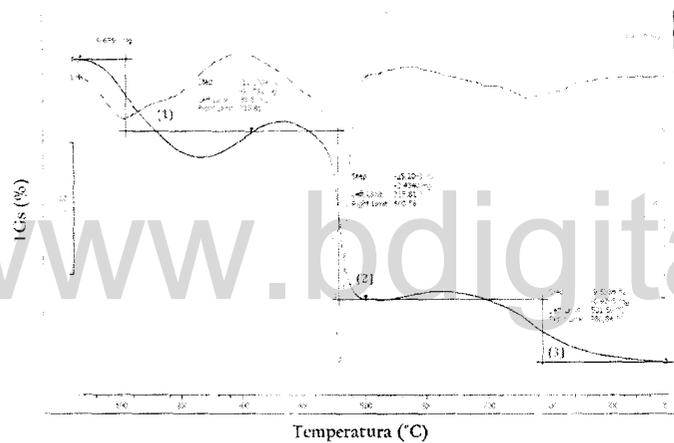
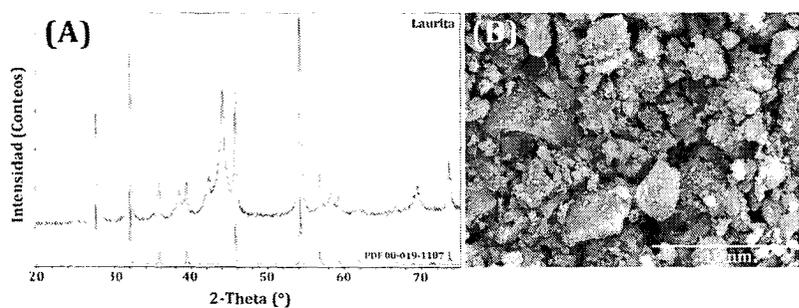
X. Anexos

Capítulo VII.

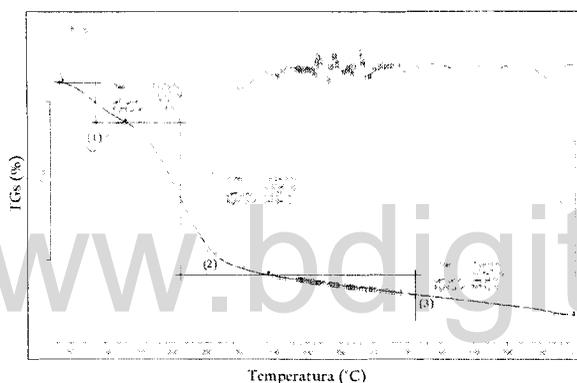
Anexo 1. Caracterización de Sulfuro de Renio

TGA-DTG del sulfuro de renio calcinado a 200°C/4h en corriente de N₂TGA-DTG del sulfuro de renio calcinado a 400°C/4h en corriente de N₂

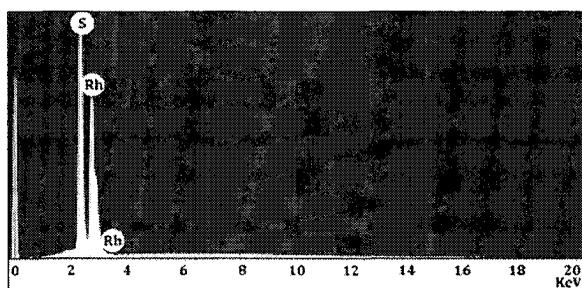
Anexo 2. Caracterización del sulfuro de Rutenio

TGA-DTG del sulfuro de rutenio calcinado a 400°C/4h en corriente de N₂Difracción de rayos X, indexados con el patrón PDF 00-019-1107, parte superior derecha y, micrografía SEM de los polvos frescos de RuS₂ después del proceso de calcinación a 400°C/4h/N₂.

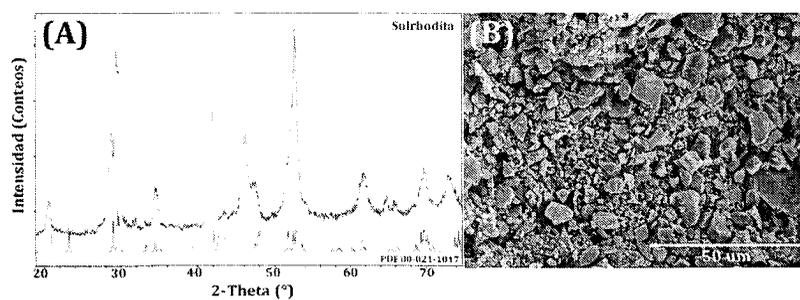
Anexo 3. Caracterización del sulfuro de Rutenio



TGA-DTG del sulfuro de rutenio calcinado a 400°C/4h en corriente de N₂

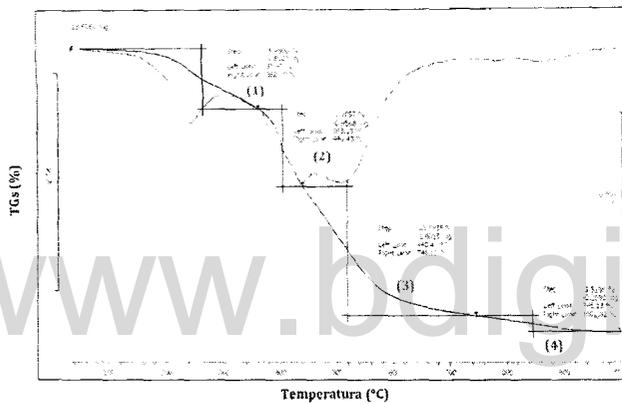


Análisis EDX del sulfuro de rodio.

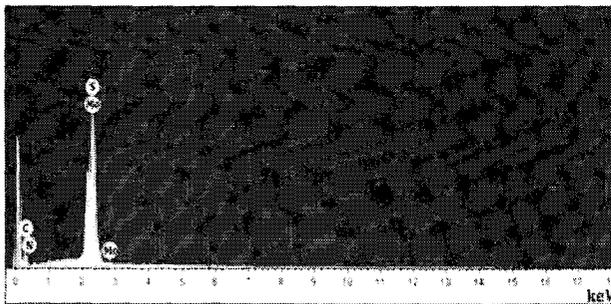


(A) XRD del sulfuro de rodio (se muestra el PDF, para efectos comparativos). (B) micrográficas SEM de los polvos frescas, calcinados a 450°C/4h en corriente de N₂

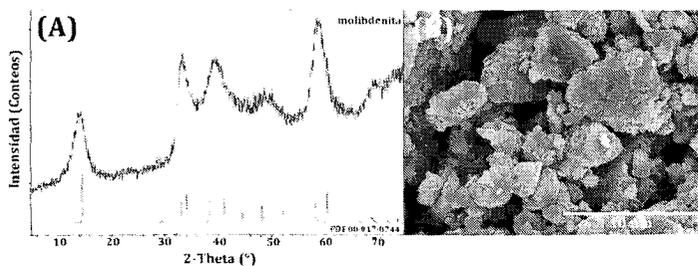
Anexo 4. Caracterización del sulfuro de molibdeno



TGA-DTG del sulfuro de molibdeno calcinado a 110°C/4h en corriente de N₂.

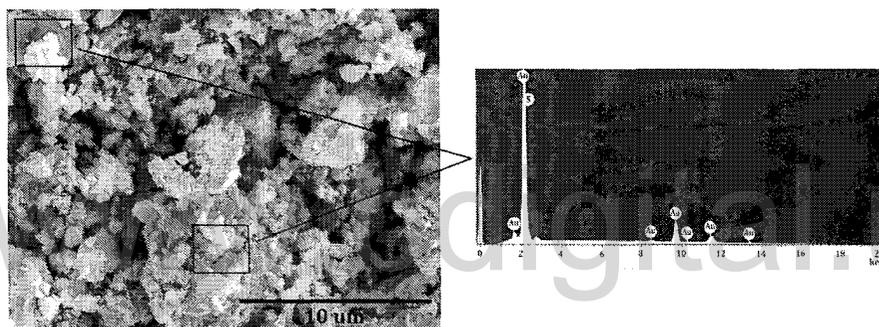


EDX del material calcinado (recuadro superior derecho)

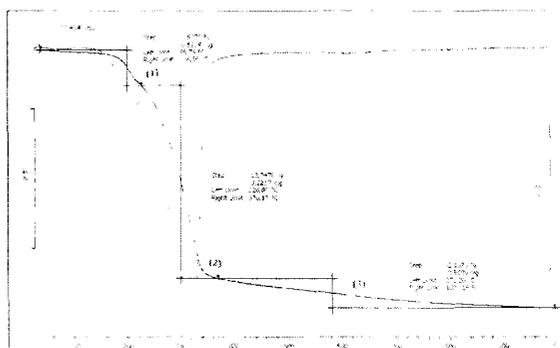


(A) Patrón XRD del sulfuro de molibdeno y (B) SEM de los polvos frescos calcinados a 450°C/4h en corriente de N₂

Anexo 5. Caracterización del sulfuro de oro

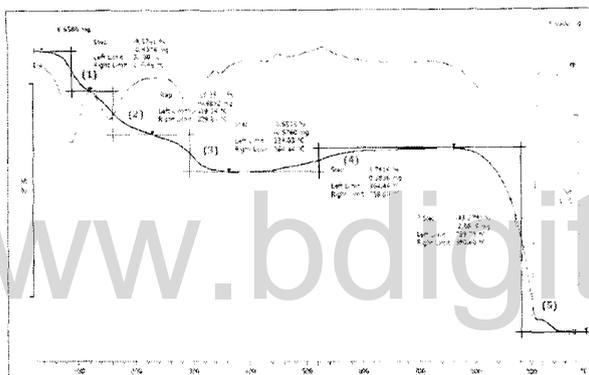


Análisis SEM-EDX de los polvos frescos de sulfuro de oro, sintetizados por el método del poliol. Material calcinado a 180°C/N₂ durante 3 horas y media,

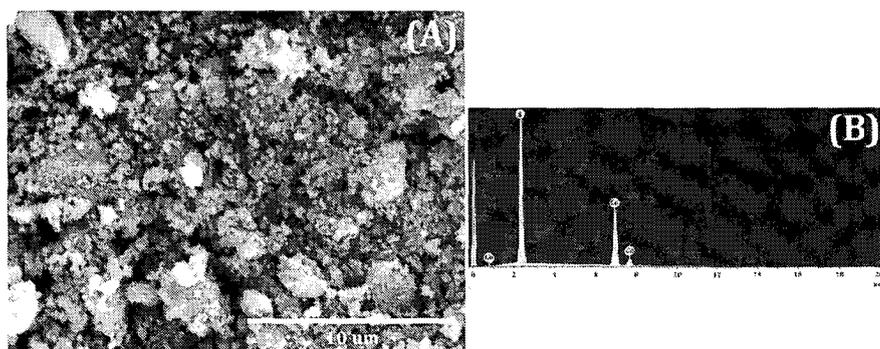


TGA-DTG del sulfuro de oro seco a 100°C/3½h en corriente de N₂

Anexo 6. Caracterización del sulfuro de Cobalto

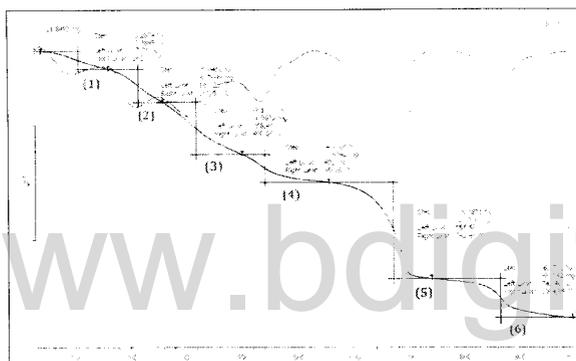
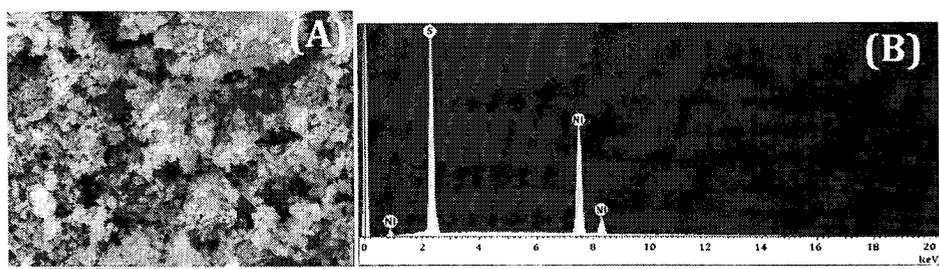


TGA-DTG del sulfuro de cobalto seco a 100°C/4h. Análisis EDX del material calcinado a 450°C/4h

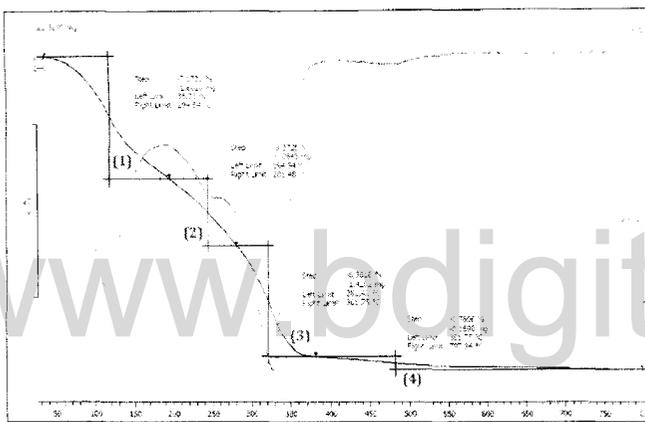


Análisis SEM-EDX de los polvos frescos de sulfuro de cobalto, sintetizados por el método del poliol. Material calcinado a 450°C/N₂ durante 4 h.

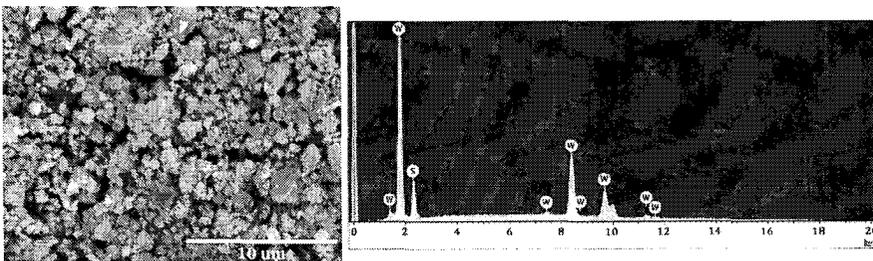
Anexo 7. Caracterización del sulfuro de Níquel

Análisis TG-DTG en presencia de N_2 , del sulfuro de níquel calcinado a $100\text{ °C}/4\text{h}/N_2$.Análisis SEM-EDX del sulfuro de níquel calcinado en presencia de N_2 , calcinado a $450\text{ °C}/4\text{h}/N_2$.

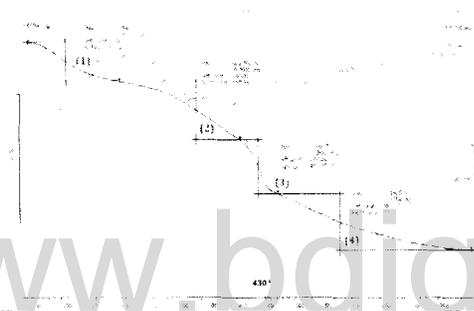
Anexo 8. Caracterización del sulfuro de tungsteno



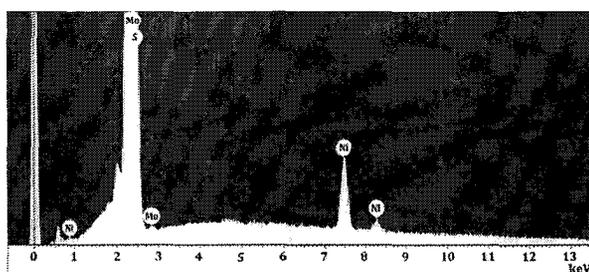
Análisis TG-DTG en presencia de N₂, del sulfuro de tungsteno calcinado a 100 °C/4h/N₂.



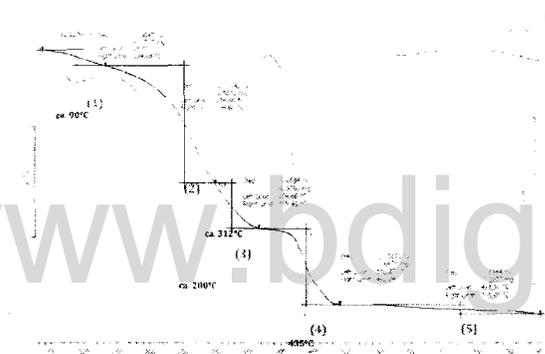
Análisis SEM-EDX del sólido calcinado a 450°C/4h/N₂

Anexo 9. Caracterización del sulfuro bimetalico NiMo_2S_4 

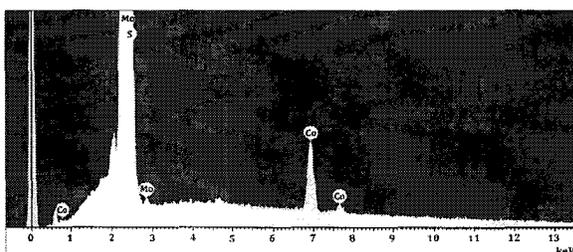
Análisis TG-DTG en presencia de N_2 , del sulfuro bimetalico de NiMoS_x calcinado a $100^\circ\text{C}/4\text{h}/\text{N}_2$.



Análisis SEM-EDX del sólido calcinado a $450^\circ\text{C}/4\text{h}/\text{N}_2$

Anexo 10. Caracterización del sulfuro bimetálico CoMo_2S_4 

Análisis TG-DTG en presencia de N_2 , del sulfuro bimetálico de CoMo_xS_4 calcinado a 100°C/4h/ N_2 .



Análisis SEM-EDX del sólido calcinado a 450°C/4h/ N_2 .

Capítulo VIII

Anexo 1. Ficha técnica usada para el seguimiento de cada reacción en el reactor de lecho fijo de alta presión.

Reacciones de HDS en Microreactor de Lecho Fijo							
Condiciones de Reacción:		Fecha: 24/08/2010					
Catalizador							
Nombre del Catalizador =		NiMo_CTAB					
masa del catalizador (mg) =		64 ± 1		Feedstock de reacción			
Volumen de Catalizador (mL)		0.06 ± 0.01		LHSV (h ⁻¹)	90.17		
Volumen CSI > 0.6 (mL)		1.54 ± 0.01		WHSV (h ⁻¹)	68.55		
densidad del catalizador, ρ_{cat} (g/mL)		0.96		τ (h)	0.0146		
				τ (min)	0.8753		
(p _{cat} se tomo para muestra pastillada entre tamices con tamaño de partícula entre 0.2 y 0.4 mm)							
Tratamiento del catalizador (Sulfuración)							
Caudal de CS ₂ /NC ₁₀ (mL/min)		0.225			Feedstock de sulfuración		
Temperatura de sulfuración (°C)		400			LHSV (h ⁻¹)	202.880	
Caudal de H ₂ (mL/min)		50			WHSV (h ⁻¹)	157.781	
Presión del reactor (bar)		1.0132			τ (h)	0.006	
densidad del feedstock, ρ_{feed} (g/mL)		0.748 ± 0.01			τ (min)	0.380	
Caudal del Feedstock (μL/min)		225	mL/h (feed)	g/h	vol/h	Vtotal	
Tiempo de sulfuración (h)		6	13.5	10.10	13.5	81	
gramos de CS ₂ totales		1.51					
Caudal de H ₂ (mL/min)		50	Consigna	1.6			
Temperatura del reactor (°C)		400					
Presión (atm)		1					
Temperatura del Pre calentador (°C)		200					
Reactor							
Temperatura del reactor (°C)		320					
Temperatura del Pre calentador (°C)		200					
Presión del Reactor (bar)		40 ± 1					
Caudal de H ₂ (mL/min)		67	Consigna	3.2			
Feedstock							
Feedstock usado =		jcd002					
densidad feedstock, ρ (g/mL)		0.7312		T (°C) 320			
Presión del Feedstock (bar)		50 ± 1		g/h			
Caudal del Feedstock (μL/min)		100		4.39			
Tiempo de reacción (h)		3					
Tiempo de inicio:							
Balance de masa							
Tiempo	masa (g)				hora de recolección		nombre de muestra (cromatografía)
	obtenida	esperada	diferencia	%	(h)	(min)	
1	2.313	4.387	2.0742	47.3		60	NiMo_CTAB_1h_320
2	4.037	4.387	0.3502	8.0		60	NiMo_CTAB_1h_320
3	4.329	4.387	0.0582	1.3		60	NiMo_CTAB_1h_320

Anexo 2. XRD de la serie Ni/(Mo+Ni) en los sistemas bulk sintetizados en presencia de etilenglicol.

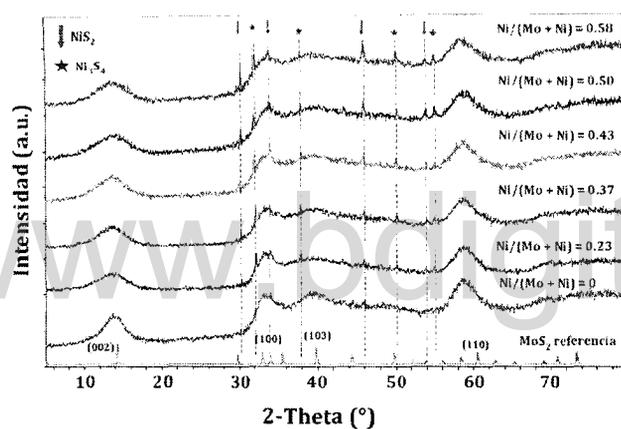
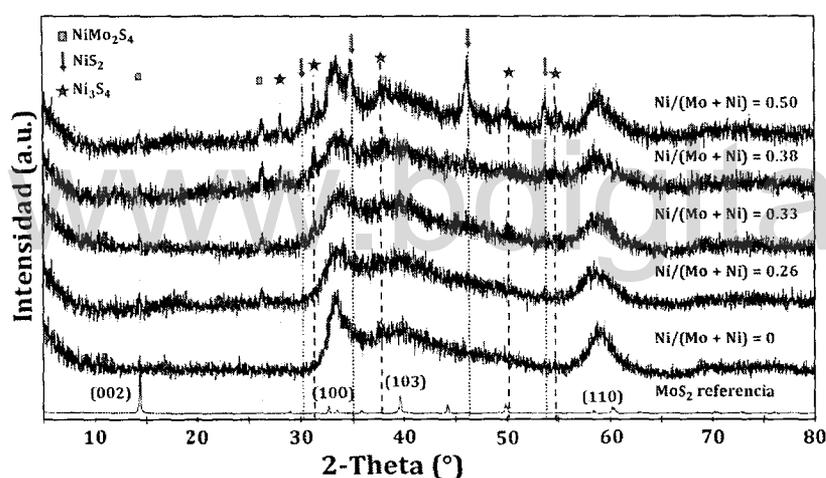


Tabla. Propiedades fisicoquímicas de los sulfuros bimetalicos NiMo₂S₄ preparados en presencia del solvente etilenglicol, variando la relación molar Ni/(Ni+Mo)

Propiedades							
AQ (ICP)(%)		EA (CHNS) (%)		Relación molar S/Mo	Relación en masa Ni/Mo	Relación Ni/(Ni+Mo)	Área SBET (m ² /g)
Mo	Ni	S	N				
44.10	6.87	49.03	0.01	3.33	0.16	0.20	44.29
40.00	11.88	48.12	0.02	3.60	0.30	0.33	43.99
34.60	15.95	49.45	0.05	4.28	0.46	0.43	43.87
33.35	20.31	46.34	0.03	4.16	0.61	0.50	41.28
28.80	22.07	49.13	0.05	5.10	0.77	0.56	39.27

Condiciones de reacción (síntesis): Precursores metálicos/50 ml etilenglicol, masa Li₂S, 1000 rpm/min, 1h de homogenización, 0.1 mL de HClO₄, 4h de reacción, 24h de secado en estufa a 100°C, calcinación a 450°C en corriente de N₂, rampa de calentamiento, 5°C/min.

Anexo 3. XRD de la serie Ni/(Mo+Ni) en los sistemas sintetizados en presencia del surfactante CTAB y el solvente etilenglicol.



Propiedades

AQ (ICP)(%)		EA (CHNS) (%)			Ni/Mo	Relación Ni/(Ni+Mo)	Tamaño del cristal (nm)	Área SBET (m ² /g)
Mo	Ni	S	C	N				
43.19	9.44	18.41	18.71	0.97	0.22	0.26	8.1	154.60
38.85	11.82	19.54	19.56	0.95	0.30	0.33	9.7	153.98
38.90	14.58	18.12	18.23	0.89	0.37	0.38	8.9	155.23
33.00	20.83	17.98	17.89	1.02	0.63	0.51	10.2	152.67

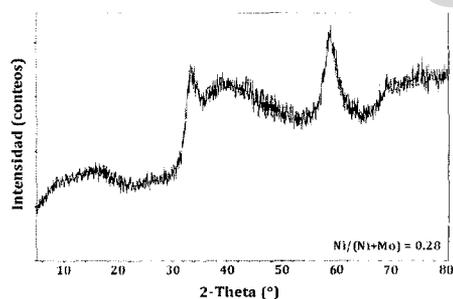
Condiciones de reacción (síntesis): Precursores metálicos/50 ml etilenglicol, masa Li₂S, 1000 rpm/min, 1h de homogenización, 0.1 mL de HClO₄, 24h de reacción, 24h de secado en estufa a 100°C, calcinación a 450°C en corriente de N₂, rampa de calentamiento, 5°C/min.

Anexo 4. Propiedades Físicas del NiMoSxCy sujeto a extracción con mezcla de solventes

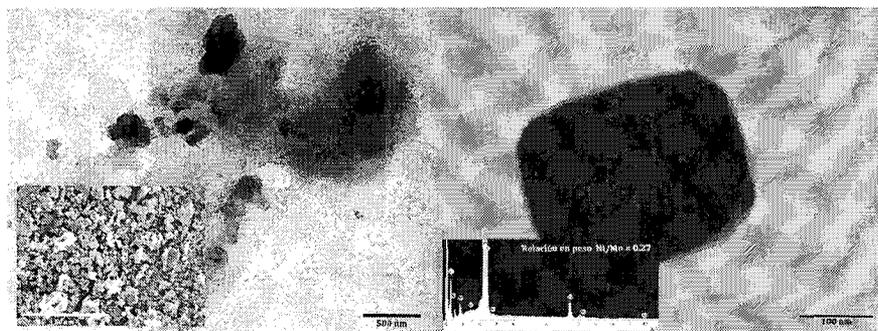
Sulfuro Bimetálico NiMo	AQ (ICP)(%)		EA (CHNS) (%)			Propiedades				
	Mo	Ni	S	C	N	Relación molar Ni/Mo	Tamaño del cristal (nm)(§)	Área S_{BET} (m^2/g)	$\frac{Ni}{Ni+Mo}$	Estequiometria mas probable
NiMoSxCy	47.09	10.47	17.28	15.36	0.52	0.36	11.1(0.5)	163.80	0.27	Mo _{2.75} NiS ₃ C _{7.17}

Condiciones de síntesis: Precursores metálicos (masa de MoCl₅ = 3.3578 g y masa de NiCl₂·6H₂O = 1.7661 g, 50 mL etilenglicol, masa Li₂S (1.5870 g) + 40 mL de etilenglicol + 10 mL H₂O + CTAB (2.1260 g), temperatura de reflujo 160°C, 1000 rpm/min, 1h de homogenización, 0.1 mL de HClO₄, 24h de reacción, 24h de secado en estufa a 100°C, extracción con mezcla de solventes EtOH:HCl 7:1, nuevamente secado 24h en estufa, calcinación a 450°C, en corriente de N₂, rampa de calentamiento de 5°C/min. La velocidad de adición de los sustratos se estableció en 50 μ L/min.

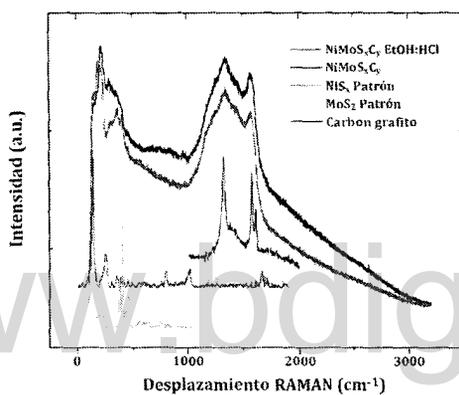
§ Se realizó el ajuste usando el software MDI Jade (FWHM curve) basado en la ecuación de Debye-Scherrer



XRD del NiMoSxCy sujeto a extracción con solventes



Micrografías TEM del NiMoSxCy sujeto a extracción con solventes



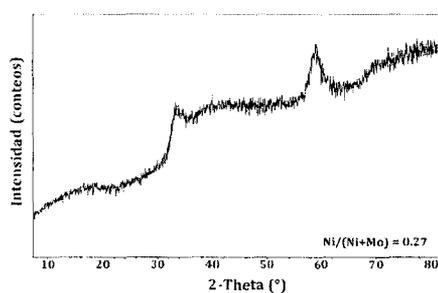
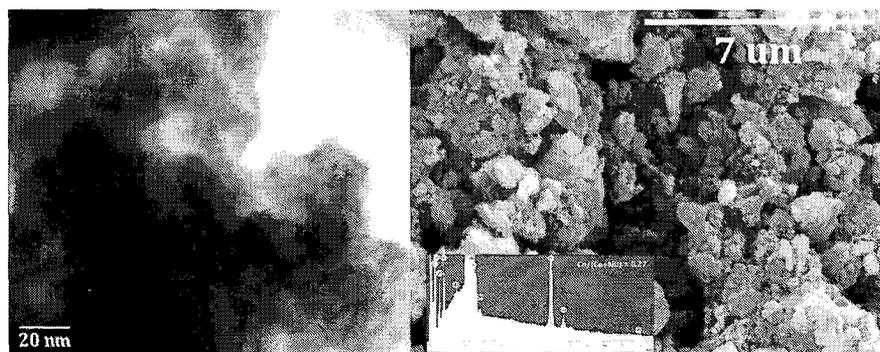
RAMAN del NiMoS_xC_y sujeto a extracción con solventes (Comparación con material homologo, sin extracción)

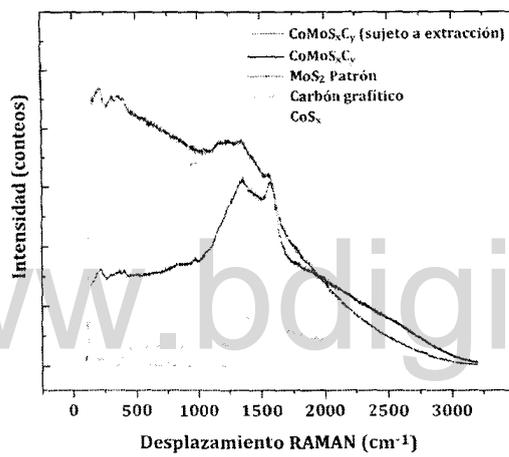
Anexo 5. Propiedades Físicas del CoMoS_xC_y sujeto a extracción con mezcla de solventes

Sulfuro Bimetálico NiMo	AQ (ICP)(%)		EA (CHNS) (%)			Propiedades				
	Mo	Co	S	C	N	Relación molar Co/Mo	Tamaño del cristal (nm)(§)	Área S _{BET} (m ² /g)	$\frac{Ni}{Ni+Mo}$	Estequiometria mas probable
NiMoS _x C _y	44.3 g	9.83	18.99	16.90	0.62	0.36	11.1	196.93	0.27	Mo _{2.77} CoS _{3.54} C _{0.43}

Condiciones de síntesis: Precursores metálicos (masa de MoCl₅ = 3.3578 g y masa de CoCl₂·6H₂O = 1.7661 g, 50 mL etilenglicol, masa Li₂S (1.5870 g) + 40 mL de etilenglicol + 10 mL H₂O + CTAB (2.1260 g), temperatura de reflujo 160°C, 1000 rpm/min, 1h de homogenización, 0.1 mL de HClO₄, 24h de reacción, 24h de secado en estufa a 100°C, extracción con mezcla de solventes EtOH:HCl 7:1, nuevamente secado 24h en estufa, calcinación a 450°C, en corriente de N₂, rampa de calentamiento de 5°C/min. La velocidad de adición de los sustratos se estableció en 50 µL/min.

§ Se realizó el ajuste usando el software MDI Jade (FWHM curve) basado en la ecuación de Debye-Scherrer

XRD del CoMoS_xC_y sujeto a extracción con solventesMicrografías TEM y SEM del CoMoS_xC_y sujeto a extracción con solventes



RAMAN del CoMoS_xC_y sujeto a extracción con solventes (Comparación con material homólogo, sin extracción)

www.bdigital.ula.ve

Cap. XI. Publicaciones

ULA-ITQ-UPV-CSIC

Juan-C. Díaz, PhD



XI. Publicaciones

Se anexan las publicaciones obtenidas, producto de la investigación desarrollada durante la Tesis Doctoral (2).

1. SÍNTESIS DE SULFUROS NANOESTRUCTURADOS BIMETÁLICOS DEL TIPO NiMoS_xC_y EN PRESENCIA DE AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA Y SU ACTIVIDAD EN REACCIONES DE HDS, *Rev. LatinAm. Metal. Mat.*, 2012, 32 (2): 277-291

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

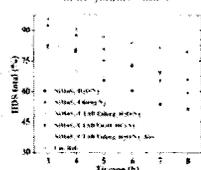
Artículo Regular
www.lamablog

SÍNTESIS DE SULFUROS NANOESTRUCTURADOS BIMETÁLICOS DEL TIPO NiMoS_xC_y EN PRESENCIA DE AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA Y SU ACTIVIDAD EN REACCIONES DE HDS

Juan C. Díaz¹, Bernardo Fontal², Cristina Martínez², Avellino Corniar

1. Laboratorio de Organometálicos, Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, La Hechicera, Código Postal 5101 Mérida, Venezuela
2. Departamento de Catalizadores, Procesos Catalíticos y Reactores Químicos, Instituto de Tecnología Química, ITQ, Universidad Politécnica de Valencia-CSIC, Avda. de los Naranjos s/n, Código Postal 46022, Valencia, España

* e-mail: juand@ula.ve



RESUMEN

Con la vista puesta en la reducción de azufre en diesel fueron sintetizados catalizadores bimetalicos NiMo sulfuros soportados y en bulk usando agentes directores de estructura. Dichos materiales fueron modificados durante el protocolo de calcinación con el fin de obtener sistemas nanoestructurados. Todos los catalizadores fueron caracterizados usando diversas técnicas: análisis elemental, análisis químico, microscopía de transmisión, microscopía de barrido, isotermas adsorción-desorción de N₂, difracción de rayos-X, espectroscopía de fotoelectrones, dynamic light scattering y RAMAN. La presencia de CTAB como agente director de estructura permitió obtener materiales nanoestructurados con tamaños de partículas entre 5 y 50 nm. Los materiales producidos son s NiMoS_x de alta área superficial que cuando son sujetos a una oxidación "stave" permite obtener nanoestructuras con un mínimo de superoxidación. La actividad catalítica de todos los sistemas en la reacción de HDS fue determinada en un reactor de lecho fijo a tres temperaturas: 320, 360 y 400 °C, 40 bar de presión de H₂, WHSV = 0.9 h⁻¹ y 3h de reacción. El alimento para la reacción de HDS se preparó considerando el efecto matriz de manera que estaba constituido por parafinas (60%), olefinas (30%), hidrocarburos aromáticos (10%) sulfurados (470 ppm). Estos últimos constituidos por sulfuros muy refractarios presentes en el diesel tal como DBI (100 ppm) y 4.6-DMDBI (300 ppm). Todos los materiales sintetizados presentaron actividad en la reacción de HDS (400 °C, 3h), alcanzándose altas conversiones, pero favoreciendo al sustituir menos reactivo DBI.

Palabras clave: sulfuros nanoestructurados, HDS, CTAB, NiMoS_x.

NANOSTRUCTURED SULFIDE SYNTHESIS TYPE BIMETALLIC NiMoS_xC_y IN THE PRESENCE OF STRUCTURE DIRECTING AGENTS AND THEIR ACTIVITY IN HDS

Recibido: 15-07-2011 Revisado: 13-09-2011
Aceptado: 19-10-2011 Publicado: 01-11-2011

277

ISSN: 0255-6957 (ISSN: 2244-7113)
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2012, 32 (2): 277-291

2. Síntesis de Nano-Au soportados en óxidos metálicos y su actividad catalítica en reacciones de oxidación de CO, *Rev. LatinAm. Metal. Mat.*, 2013, 33 (1): 43-53

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

www.revistas.ula.ve

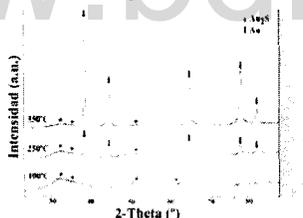
SÍNTESIS DE NANO-AU SOPORTADOS EN ÓXIDOS METÁLICOS Y SU ACTIVIDAD CATALÍTICA EN REACCIONES DE OXIDACIÓN DE CO

Juan C. Díez¹*, Bernardo Fornal¹, Diego Combita², Cristina Martínez², Avelino Cornejo²

1: Grupo de Organometálicos, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Código Postal 5101, Mérida, Venezuela

2: Departamento de Catalizadores, Procesos Catalíticos y Reactores Químicos, Instituto de Tecnología Química, ITQ, Universidad Politécnica de Valencia-CSIC, Avda. de los Naranjos s/n, Código Postal 46022, Valencia, España

* e-mail: juand@ula.ve



RESUMEN

Nanopartículas de Au, Nano-Au, fueron preparadas sobre diversos soportes y usadas como catalizadores para oxidación de CO. La síntesis de Nano-Au, soportadas sobre TiO₂, CeO₂ y γ-Al₂O₃, se realizó por precipitación en medio acuoso de HAuCl₄ utilizando en una suspensión 1:5 óxido/metálico y un mínimo volumen de HClO₄. Todos los sistemas nanoestructurados fueron caracterizados por TEM, XPS, XRD, AF, ICP y UV-Visible. Las imágenes TEM confirmaron la formación de Nano-Au soportado, para todos los soportes. El análisis de la distribución de tamaño de partícula sugiere distintas dispersiones, siendo Au/Al₂O₃ (r=3,45 nm) la que muestra una menor dispersión. A través de XRD se determinó la presencia de Au soportado, comparando con un patrón XRD y se estimó el tamaño de cristal con la ecuación de Debye-Scherrer. El análisis del espectro UV-Visible muestra una banda de absorción característica cerca de 520 nm, debido a la resonancia de plasmón en todos los sistemas sintetizados y no se observó una tendencia clara entre el tamaño de partícula y el desplazamiento en la absorbancia de dichas bandas. El análisis de XPS mostró dos señales, con ligeros desplazamientos en la energía de enlace, debidas a las transiciones Au4f_{7/2} y Au4f_{5/2} que indica la presencia de Au(0) y Au⁺ como Au₂S₃. La actividad catalítica de las Nano-Au en reacciones de oxidación de CO se realizó en un reactor de lecho fijo a baja temperatura observándose solo conversión con Au/TiO₂ de hasta un 36%.

Palabras Claves: Nanopartículas, oxidación CO, síntesis, caracterización

SYNTHESIS NANO-Au SUPPORTED IN OXIDES METALLIC AND CATALYTIC ACTIVITY IN OXIDATION REACTION OF CO

Recibido: 06-09-2011 | Revisado: 15-11-2011
Aceptado: 18-11-2011 | Publicado: 19-11-2011

43

ISSN: 0255-6952 | ISSN: 2244-7413
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2013, 33(1), 43-53

www.bdigital.ula.ve