

Síntesis de sulfuros de metales de transición no soportados y su actividad catalítica en la reacción de HDS profunda

Synthesis of metal sulfides unsupported transition and their catalytic activity in the reaction of deep-HDS

Díaz Juan-C.^{1,*}, Fonta Bernardo^{1,2}, Fonseca Yuraima², Martínez Cristina³, Corma Avelino³

¹ Laboratorio de Química Aplicada, Departamento de Biología y Química, Núcleo Universitario Rafael Rangel, Universidad de Los Andes, Trujillo, Venezuela

² Laboratorio de Organometálicos, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela

³ 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

*juand@ula.ve

Resumen

Sulfuros de metales de transición no soportados fueron sintetizados usando el método del polirol, controlando algunas variables relevantes durante el protocolo de síntesis, con el fin de aumentar el área superficial y mejorar la actividad catalítica en la reacción de hidrodesulfuración profunda. El control ajustado de la velocidad de adición de los sustratos, y la temperatura de reflujo, usando como solvente etilenglicol, permitió mejorar el área superficial del sulfuro de molibdeno, aun cuando para los demás metales no se observaron los cambios en área superficial esperados. Se obtuvieron sulfuros de metales de transición de los grupos VIb, VIIb y VIII, y sistemas bimetálicos NiMoSx y CoMoSx, con el fin de observar el efecto sinérgico en la reacción catalítica de HDS. La actividad catalítica de sulfuros sintetizados, en un reactor tipo Batch, demostró que el catalizador más activo es el sulfuro de renio y los sulfuros bimetálicos, usando como precursores Ni y Co sobre el sulfuro de molibdeno. Se observó un efecto sinérgico por la presencia de estos metales, que modifica no solo la actividad en la reacción de hidrodesulfuración, sino además la selectividad, en función del metal promotor.

Palabras clave: Sulfuros de metales de transición, hidrodesulfuración profunda, efecto sinérgico, catalizador no soportado

Abstract

Metal sulfides unsupported transition were synthesized using polyol method, some relevant variable for controlling the synthesis protocol, in order to increase the surface area and improve the catalytic activity in the reaction of deep hydrodesulfurization. Adjusted the speed of controlling addition of the substrates and the reflux temperature, using ethylene glycol as solvent, improved the surface area molybdenum sulfide, even if for other metals were not observed changes in surface area desired. Transition metal sulfides of VIb, VIIb and VIII groups, and bimetallic systems NiMoSx and CoMoSx were obtained; for the purpose of observe the synergistic effect in catalytic HDS. The catalytic activity of sulfides synthesized in a type batch-reactor, showed that the most active catalyst is rhenium sulfide and bimetallic sulphides, using as precursors Ni and Co on molybdenum sulfide. A synergistic effect by the presence of these metals, modifying not only the activity in the hydrodesulphurization reaction, but also the selectivity, depending on the promoter metal is observed.

Keywords: Transition metal sulfides, deep hydrodesulphurization, synergistic effect, unsupported catalyst

1 Introducción

El petróleo y los combustibles fósiles constituyen más del 70% de las fuentes de energía primaria, hecho que involucra apreciables problemas de contaminación (Choi K.H y col., 2003). Uno de ellos es la generación de emisiones sul-

furosas a la atmósfera, ya que el petróleo tiene una fracción relativamente pesada que contiene una gran cantidad de compuestos azufrados y nitrogenados. Debido a los problemas de contaminación, la ciudadanía demanda a los gobiernos medidas cada vez más estrictas para abatir los niveles de las emisiones contaminantes. Estas demandas populares han provocado que los cuerpos legislativos emitan normas y

leyes que fijan las cantidades de compuestos precursores de los contaminantes en niveles cada vez más bajos en los combustibles. Por ejemplo, recientemente a nivel mundial se han emitido legislaciones que regulan los niveles de contenido de azufre en el diésel: para el año 2013 el contenido de azufre debía ser reducido un orden de magnitud (de 500 a 10 wppm, aproximadamente) (Parlamento Europeo 1998).

Esta situación obliga a los productores de combustible a modificar las actuales tecnologías de remoción de estos compuestos. Muchas de las empresas y centros de investigación más importantes del mundo, realizan estudios en la búsqueda de nuevos catalizadores que permita llevar a cabo el hidrotratamiento, para producir combustibles con muy bajo contenido de azufre (< 10 wppm de azufre), y así ajustarse a las exigencias de las distintas Agencias de Protección Ambiental (Comisión Europea 1998). Este trabajo de investigación, propone alternativas en el diseño de nuevos catalizadores nanoestructurados para obtener combustible diésel con un contenido de azufre acorde a los nuevos estándares internacionales. Para ello es necesario generar tecnologías que permitan lograr desulfuración profunda, aumentando su actividad cerca del 30% con respecto a los catalizadores actualmente usados en el mercado internacional. Una de las principales dificultades a la que se enfrenta el proceso de hidrotratamiento catalítico es la variable complejidad de las corrientes de alimentación a tratar y la falta de conocimiento sobre la naturaleza de los compuestos que están presentes. Los crudos se encuentran conformados, principalmente, por hidrocarburos, que dependiendo de su origen, pueden contener cantidades importantes de heteroátomos. La hidrodesulfuración profunda de los combustibles implica que más y más de los compuestos sulfurados, menos reactivos, puedan ser convertidos (Girgis y col., 1991). Así, principalmente, la HDS-profunda implica la conversión de los compuestos más refractarios tales como benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT) y sus alquilderivados. El carácter altamente refractario de estos compuestos automáticamente implica la presencia de un catalizador para que ocurra la reacción de HDS. Cualquier catalizador que presenta actividad en hidrogenación podría ser un catalizador potencial para HDS, en cierta medida. Sin embargo, los sulfuros de metales del grupo VIB (cromo, molibdeno y tungsteno) son particularmente activos para la desulfuración, especialmente cuando es promovida con metales del grupo VIII (cobalto y níquel) (Anderson y col., 1996).

Hay numerosas publicaciones en la literatura relacionada con las propiedades físicas y químicas de los sulfuros de metales de transición no soportados (TMS, siglas en inglés). Además de los estudios de caracterización, el rendimiento de reacción de una gran variedad de mono-, bi-materiales y multi-metálicos en las reacciones de diferentes ensayos, ha sido realizados (Eijsbouts y col., 2007). Los estudios de reactividad identificaron varios materiales no soportados con una mayor actividad y/o selectividad que los tradicionales Ni/Co-Mo/W/ γ -Al₂O₃ soportados (Hermann y col., 2000). Estudios con compuestos modelo han indicado

que sulfuros de metales de transición másicos (bulk) tienden a ser más selectivos en la hidrogenación que los catalizadores soportados. Las altas actividades reportadas de varios tipos de catalizadores no-soportados pueden tener diversos orígenes. La población de sitios activos es mucho más grande en los catalizadores no soportados y la ausencia total de las interacciones metal/soporte hacen que los sulfuros no soportados tengan una alta actividad intrínseca. Varios metales nobles (en particular Ru, Rh, Os e Ir) también tienen muy altas actividades intrínsecas en reacciones de hidrotratamiento (Harris y col., 1986).

Una oportunidad para incrementar la actividad de catalizadores de HDS surge en la posibilidad de incrementar su área superficial, S_{BET} y/o mejorar la relación de la concentración de los metales promotores que permita un efecto sinérgico. Este trabajo de investigación propone una vía novedosa para sintetizar TMS para permitir obtener altas áreas S_{BET} , basándose en la síntesis de nanoestructuras por el método de soluciones, particularmente en el método del poliol modificado. Por otro lado, busca evaluar el efecto de promoción o sinérgico, en sistemas bimetalicos, con la presencia de níquel y cobalto, sobre el catalizador no soportado, sulfuro de molibdeno.

2 Parte Experimental

2.1 Métodos de Caracterización

La composición metálica de los materiales sintetizados se determinó por ICP-OES en un equipo *Varian 715-ES*. El análisis elemental, EA, se determinó en un analizador elemental *Fisons EA1108 CHN-S-O*, empleando sulfanilamida (referencia). Las isoterms de adsorción-desorción de N₂, S_{BET} , se registraron a -196°C en un equipo *Micromeritics ASAP 2000*. La superficie específica, S_{BET} , se calculó utilizando el modelo Brunauer-Emmet-Teller (BET). Las microscopías de transmisión electrónicas, TEM y difracción de electrones de área seleccionada (SAED), se realizaron en un microscopio *Philips CM 300 FEG system 100 kV*. Las distribuciones de tamaño de partícula se obtuvieron a partir de la medida directa de 100-200 nanopartículas sobre diferentes micrografías. El tamaño promedio de partícula se calculó como media ponderada por superficie. Los difractogramas de rayos X, se adquirieron a temperatura ambiente, en un difractor *Phillips X Pert*, empleando radiación monocromática correspondiente a la línea K α -Cu. Los análisis de distribución de tamaño de partícula a través de DLS (*Dinamic Light Scatering*) se realizaron en un equipo *Zetasizer Malver Instrument Nano Series 2S* (solución entre 5-8 wppm, 40 mL, en presencia Tripton X-100 al 20% peso).

2.2 Síntesis de los Catalizadores

Todos los cloruros metálicos fueron grado reactivo (Aldrich) y fueron usados directamente. El sulfuro de litio, Li₂S, almacenado a 5°C, se usó directamente (Aldrich). El

etilenglicol fue usado directamente sin previa purificación (Aldrich). El ácido perclórico, HClO_4 (70%) fue usado directamente, sin previa purificación (Merck). Se sintetizó una serie de catalizadores bimetalicos del tipo NiMoS_x y CoMoS_x , por co-precipitación de cloruros de los metales (MoCl_5 , $\text{NiCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, respectivamente) en presencia de exceso de Li_2S .

2.2.1. Arreglo experimental de síntesis

El sistema experimental para este trabajo de investigación, está basado en el método usado por Chianelli y Pecoraro (Pecoraro y col., 1981), bajo algunas modificaciones relevantes, tales como la velocidad de adición de los sustratos, temperatura de síntesis, entre otros.

2.2.2. Síntesis típica

En una síntesis típica el precursor(es) metálico(s) y de azufre, son disueltos en disoluciones distintas en un volumen del glicol y son trasvasados a jeringas de vidrio (la disolución contiene la concentración necesaria de metal(es) para conseguir la composición metálica deseada). A través de bombas perfusoras y cánulas de teflón, las disoluciones se añaden simultáneamente (500-1000 rpm/min, aparato de reflujo, temperatura ambiente y presión atmosférica). El programa de calentamiento seguido fue de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta la temperatura deseada de 160°C por 4h. Una vez que el material llega a temperatura ambiente, se añade una solución de ácido perclórico, HClO_4 al 70%, para coagular el coloide y evitar la peptización y poder aislarlo. La mezcla es separada a través de centrifugación de alta velocidad (25.000 rpm/min, 20°C) y el material sólido es lavado con varias porciones de 100 mL de ácido acético, HAc , al 12% y luego con varias porciones de agua desionizada, hasta que el pH es neutro, en un equipo de filtración al vacío. El sólido es secado en estufa a 100°C durante 24h y luego calcinado en un reactor tubular con fritas de cuarzo a 450°C en corriente de N_2 (50 mL/min) y presión atmosférica, durante 4h, con un programa de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, presión de 1 atm. El sólido seco es triturado y almacenado para su posterior caracterización y uso como precursor catalítico.

2.3. Actividad Catalítica y Análisis de Muestras

2.3.1. Alimento para la Catálisis

En este trabajo, para tomar en cuenta el “efecto matriz”, se trabajó con un alimento modelo, para observar HDS-profundo (no se agregaron los compuestos de nitrógenos en este material de alimentación). La composición del alimento modelo se describe en la Tabla 1, con los sustratos característicos ($\rho = 0.72 \text{ g/cm}^3$, masa molar media = 121.87 g/mol): 60% en peso de parafinas (hidrocarburos saturados - heptanos y dodecano), 30% en peso de olefinas (hidrocarburos insaturados - hexeno y octeno), y 10% en peso de hidro-

carburos aromáticos (metil-naftaleno, benceno y tolueno). En cuanto al contenido de azufre, la concentración total a utilizar es de 500 wppm en peso y puesto que el 4,6-Me2-DBT es el compuesto de azufre más refractario en condiciones de HDS, tiene una contribución importante en esta cantidad (100 wppm en peso de azufre como 4,6-Me2-DBT).

Tabla 1. Composición química del alimento modelo

| Sustrato | Compuestos | | | [Conc] |
|------------|-----------------|--------------------------------------|----------------------------------|--------|
| | Nombre | Formula | Pto. Ebull. ($^\circ\text{C}$) | |
| Parafinas | Heptano | C_7H_{16} | 99 | 30% * |
| | Dodecano | $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ | 216 | 30% * |
| Olefinas | 1-hexeno | C_6H_{12} | 63 | 15% * |
| | 1-Octeno | C_8H_{16} | 123 | 15% * |
| Aromáticos | 1-metil-Naf | $\text{C}_{11}\text{H}_{10}$ | 218 | 5% * |
| | Benceno | C_6H_6 | 80 | 3% * |
| | Tolueno | C_7H_8 | 110 | 2% * |
| Sulfurados | Tiofeno | $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ | 84 | 100 ** |
| | 2-Me-Tiof | $\text{C}_5\text{H}_6\text{S}$ | 113 | 100 ** |
| | 3-MeI-BT | $\text{C}_9\text{H}_8\text{S}$ | 119 | 100 ** |
| | DBT | $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}$ | 333 | 100 ** |
| | 4,6-dimetil-DBT | $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{S}$ | 340 | 100 ** |

* Porcentaje en peso

** wppm de azufre

2.3.2. Experimento típico de catálisis, reactor tipo Batch

En una reacción típica de HDS, se colocan 80 mg del precursor catalítico, sin sulfurar, previamente calcinado junto con el alimento preparado (5 mL) (sin solvente de dilución), en una camisa de vidrio. La agitación se fijó en 1600 rpm. La temperatura de reacción se fijó en 400°C , 40 bares H_2 y 6h de reacción, en un micro-reactor Parr Instrument de 25 mL, serie 4596. Una vez los reactivos se encuentran en el reactor, el sistema se purga con N_2 (99.999%) y la temperatura se eleva en atmosfera inerte hasta alcanzar la temperatura de reacción (400°C) en agitación continua. Al introducir hidrógeno (40 bar) se inicia la reacción. La presión total se controla 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.

2.3.3. Análisis Cromatográficos

Los productos de la reacción, se analizaron cuantitativamente por cromatografía en fase gaseosa (HP 5890, CG-FID) con una columna capilar de silicón (HP- 5.5 %PhM-silicón con espesor de $0.88 \mu\text{m}$, $30\text{m} \times 0.53 \text{ mm}$). La variación de temperatura fue de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ desde 100 hasta 160°C y después a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 260°C . Los diferentes intermedios y productos de reacción fueron identificados por análisis de CG acoplada a espectrometría de masas (CG-MS), dibenzotiofeno (DBT), 4,6-Me₂-DBT (4,6-

dimetildibenzotiofeno), tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), ciclohexilbenceno (CHB), biciclohexano (BCH), bifenil (BP), 12-hidrodimetildibenzotiofeno (12-DMDBT), metilciclohexiltolueno (MCHT), dimetilbiciclohexano (DMBCH), 3,3'-dimetilbifenil (3,3'-DMBP). La relación de hidrogenación directa (HYD) con desulfuración directa (DDS), HYD/DDS, para el sustrato DBT es definida como (THDBT+CHB+BCH)/BP; y la relación HYD/DDS para el 4,6-Me₂-DBT es definida como (12-DMDBT+MCHT+DMBCH)/3,3'-DMBP.

3 Resultados y Discusión

A través del método del polirol, se hicieron ajustes a la propuesta de Chianelli y col., (Pecoraro y col., 1981) con el fin de sintetizar diversos sulfuros de metales de transición, TMS, con algunas variaciones, tal como la velocidad de adición de los reactantes, temperatura de reacción, protocolo de calcinación, entre otras.

3.1. Precursor de sulfuro

Dado que en general, los sulfuros de metales de transición, en particular el MoS₂, son compuestos laminares conformados por losas “conectadas” por solo interacciones del tipo van der Waals, el MoS₂ puede alojar “intra-laminas” entre sus capas. A pesar de esto, el MoS₂ evita la intercalación directa excepto para el litio. Este elemento favorece la intercalación de diversas especies tales como naftaleno, aminas, polímeros, entre otros. La intercalación química en el MoS₂ ha sido revisada (Kosidowski y col., 1998); este proceso se denomina exfoliación. En general la exfoliación y el esquema de re-apilamiento implica en primer lugar la interacción del sulfuro del metal con un precursor de litio, que permite la intercalación de litio (probablemente como Li⁰), entre la losa de MoS₂, luego el material intercalado en presencia de un oxidante (alcohol, agua, entre otros), oxidado al litio, que genera hidrógeno y permite obtener losas de sulfuro exfoliadas, generando monocapas del mismo. El uso del sulfuro de litio como promotor contribuye a la exfoliación durante el proceso de calcinación. Basado en esta premisa, para efecto de la preparación de los sulfuros se estableció como precursor de sulfuro, al sulfuro de Li, Li₂S.

3.2 Sulfuros de metales de transición (TMS) no soportados

Basados en el protocolo de síntesis mostrado en la sección 2.2., se sintetizaron sulfuros monometálicos de Re, Au, Ru, Mo, Ni, W, Co y Rh y los sistemas bimetálicos NiMo₂S₄ y CoMo₂S₄. Todos los sulfuros fueron caracterizados por diversas técnicas. Los análisis TG se realizaron a todos los sulfuros excepto a los sulfuros de molibdeno mono y bimetálicos por problemas de sublimación del material a altas temperaturas. Los análisis de TG, permitieron ratificar las estequiometrias obtenidas por análisis químico y elemental. En la Tabla 2 y 3, se muestran los resultados más

relevantes de las propiedades físicas y caracterización de dichos materiales.

Los sulfuros de metales de transición sintetizados, son en general materiales amorfos, pobremente cristalinos, que en su forma coloidal tienen tamaños de partículas en la escala nanométrica.

Tabla 2. Estequiometría y rendimiento de la síntesis de los sulfuros de metales de transición y sulfuros de fases mixtas

| Estequiometría obtenida* | Relación Pr/Mo* | Pr/(Pr + Mo) (†) | Rendimiento (%) |
|----------------------------------|-----------------|------------------|-----------------|
| Sulfuro Metálico | | | |
| Re ₂ S ₇ | --- | --- | 68.71 |
| RuS ₂ | --- | ---- | 54.54 |
| Rh ₂ S ₃ | --- | --- | 96.03 |
| MoS ₂ | --- | --- | 71.20 |
| Au ₂ S | --- | --- | 23.21 |
| CoS | --- | --- | 10.20 |
| NiS ₂ | --- | --- | 81.45 |
| WS ₂ | --- | --- | 42.40 |
| Sulfuro Bimetálico | | | |
| NiMo ₂ S ₄ | 0.37 | 0.23 | 76.90 |
| CoMo ₂ S ₄ | 0.33 | 0.25 | 80.55 |

(†) Relación atómica = $Pr/(Pr + Mo)$

(*) Fórmula empírica calculada, basado en el análisis químico y elemental

(x) Relación en masa

Pr = Precursor

La relación preestablecida de Ni/Mo y Co/Mo para la síntesis fue de 0.48

Estos materiales sufren agregación durante el protocolo de calcinación, que conduce a un aumento considerable en el tamaño de las partículas hasta un orden micrométrico. Sus estequiometrias son variables, pero en general se ajustan, a las reportadas en la literatura para métodos similares, aun para la síntesis usando como solvente agua (Pecoraro y col., 1981). La síntesis para las fases mixtas forma compuestos con estequiometrias variables, sustentadas por las diversas evidencias. Este método de síntesis *no* permitió mejorar el área superficial, para los materiales análogos ya reportados. El sulfuro en el que se observó el mayor cambio en el área superficial, fue el de molibdeno, con 60 m²/g mayor a la reportada por Pecoraro (Pecoraro y col., 1981).

3.3. Actividad catalítica. HDS en reactor tipo Batch con TMS tipo bulk sintetizados en presencia de etilenglicol la como solvente.

Para todos los sulfuros metálicos y bimetálicos mostrados en la Tabla 2, fue probada su actividad catalítica en la reacción de HDS, en un reactor tipo Batch, siguiendo el procedimiento mostrado en la sección 2.3.2. La Figura 1, muestra el porcentaje de desulfuración de DBT, 4,6-Me₂-DBT y el resto de los sulfuros presentes en el alimento

Tabla 3. Propiedades Físicas de los sulfuros metálicos y bimetálicos fresco, sintetizados a través del método del poliol, usando como solvente etilenglicol, para los sólidos calcinados a 450°C en corriente de N₂, durante 4h.

| Fases | | | Tamaño | Tamaño | S _{BET} | Estructura |
|--|-------|--------------|--------|----------|---------------------|--|
| Estequiometría ^(*) | hkl | Indexado (†) | (nm)* | (nm) (‡) | (m ² /g) | |
| <i>Sulfuro Metálico</i> | | | | | | |
| ReS ₂ | (110) | 01-082-1379 | 16 | 13 | 6.34 | Capas amorfo |
| Re ₂ S ₇ | n.d. | 00-012-0659 | 29 | | | |
| RuS ₂ | (311) | 00-019-1107 | 56 | 89 | 35.64 | Laurita |
| Rh ₂ S ₃ | (420) | 00-021-1017 | 16 | >100 | 20.96 | |
| MoS ₂ | (101) | 00-017-0744 | 4 | 44 | 82.95 | Molibdenita |
| Au ₂ S | (111) | 01-085-1997 | 32 | 40 | 6.07 | Capas Core-shell Au ₂ S/Au ^(d) |
| CoS | (102) | 00-001-1279 | 23 | 36 | 26.87 | Amorfo |
| Co ₃ S ₄ | (220) | 00-042-1448 | 43 | | | |
| NiS _{1.19} | (102) | 00-002-1277 | 40 | | | |
| NiS ₂ | n.d. | 00-011-0099 | 38 | 31 | 17.09 | Millerita |
| NiS | n.d. | 00-012-0041 | 17 | | | Amorfo |
| W | (110) | 03-065-6453 | 37 | 59 | 54.82 | Amorfo |
| WS ₂ | (002) | 00-008-0237 | 46 | | | |
| <i>Sulfuro Bimetálico</i> | | | | | | |
| NiMo ₂ S ₄ ^(¥) | (102) | 00-021-1273 | 13 | | | |
| Mo ₆ Ni _{1.38} S ₈ ^(¥) | n.d. | 00-030-0847 | 17 | | | |
| Mo ₃ Ni _{0.7} S ₄ ^(¥) | n.d. | 01-071-0011 | 15 | >100 | 44.29 | Capas |
| Mo ₃ NiS ₄ ^(¥) | n.d. | 01-088-1802 | 11 | | | |
| Mo ₆ Ni _{1.38} S ₈ ^(¥) | n.d. | 03-065-3682 | 10 | | | |
| CoMo ₂ S ₄ ^(¥) | (101) | 00-021-0870 | 13 | >100 | 12.05 | Capas |

(*) Estequiometría obtenida a través de análisis XRD
 (*) Obtenido a través de la ecuación de Debye-Scherrer (Análisis XRD)
 (‡) Obtenido a través del histograma de distribución de tamaño de partículas a través de TEM
 (†) El análisis de los espectros XRD se realizó con el software *X'Pert Highscore Plus* y la base de datos corresponde a PDF 2004.
 (¥) Para este polimorfo bimetálico fue posible además indexar NiS_{1.19} (PDF 00-002-1279) y MoS₂ (PDF 00-009-0312)
 (d) Ref. Juan-C. Díaz y col.
 (†) Para este polimorfo bimetálico fue posible además indexar CoS (PDF 00-002-1279) y MoS₂ (PDF 00-009-0312)
 n.d. no determinado

modelo, para cada precursor catalítico y un catalizador de referencia comercial NM3S. A 400°C, se observó una alta actividad en la desulfuración, 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 wppm de S), incluyendo el catalizador de referencia comercial (restó 73 wppm de azufre) (Tabla 4). La máxima actividad, de los catalizadores sintetizados, correspondió, a los precursores bimetálicos NiMo₂S₄ y CoMo₂S₄, con concentración restante de sulfuros < 100 wppm del alimento modelo.

Análogo a la observación experimental realizada por Pecoraro y Chianelli, 1981, la variación de la actividad de HDS por gramo de catalizador con la posición periódica se muestra en la Figura 2. Además, en esta investigación se incluye la comparación con un catalizador de referencia y los sistemas mixtos obtenidos NiMo₂S₄ y CoMo₂S₄. Estos últimos fueron sintetizados con el objetivo de verificar la actividad catalítica por el efecto sinérgico. Se observó una curva tipo “Volcán” en función de la posición periódica del sulfuro metálico, con dos órdenes de magnitud menor de actividad, con respecto a la reportada en la bibliografía (Pecoraro y col., 1981), quizá como consecuencia del efecto matriz, y/o por efecto de la no sulfuración del precursor catalítico.

Conviene destacar que los sulfuros mixtos mostraron mayor actividad para ambos sustratos, que el sulfuro de rutenio, que fue el catalizador monometálico más activo. Se observó mayor selectividad al sustrato menos refractario, DBT. Los sulfuros metálicos de la primera columna ofrecen menor actividad que los de la segunda y tercera columna ($VI < VII < VIII_1, VIII_2$), pero mayor que los de la quinta y sexta columna ($VI > VIII_3, IB$), 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.

Cuando se normaliza con respecto al área superficial observada de cada catalizador (Figura 3), se observan algunos cambios en las curvas. Por ejemplo, el catalizador más activo de las fases monometálicas cambia de posición: ahora el sulfuro de renio es más activo que el RuS_2 y Rh_2S_3 , manteniéndose la tendencia con los demás sulfuros.

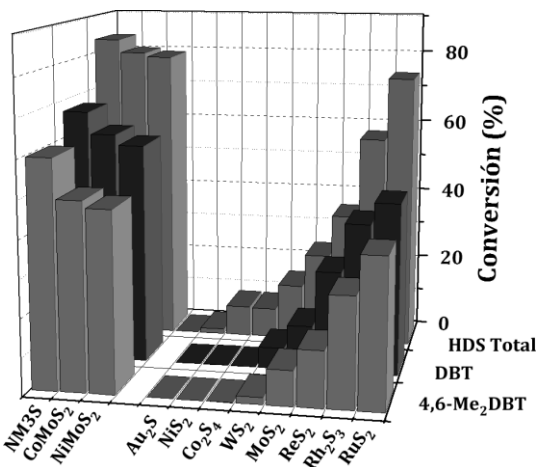


Fig. 1. HDS de un sustrato modelo, con los precursores catalíticos no soportados sintetizados a través del método del poliol y un catalizador de referencia NM3S, con fines comparativos (400°C, p(H₂) = 40 bar, 6h de reacción, 80 mg catalizador, 5 mL del alimento modelo)

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

| Precursor | Conversión (%) | | | | Restante (wppm) |
|------------------------------------|----------------|-------|--------------------------|--------------------|-----------------|
| | HDS total | DBT | 4,6-Me ₂ -DBT | Resto [‡] | |
| Metálico | | | | | |
| <i>RuS₂</i> | 74.32 | 45.60 | 38.89 | 100.00 | 116 |
| <i>Rh₂S₃</i> | 57.40 | 39.89 | 28.65 | 75.91 | 192 |
| <i>ReS₂</i> | 35.47 | 26.78 | 14.67 | 47.28 | 290 |
| <i>MoS₂</i> | 24.00 | 11.90 | 9.23 | 34.76 | 342 |

| | | | | | |
|---|-------|--------|-------|--------|-----|
| <i>WS₂</i> | 14.97 | 5.56 | 1.89 | 23.96 | 383 |
| <i>Co₂S₄</i> | 8.01 | 0.09 | 0.04 | 14.36 | 414 |
| <i>NiS₂</i> | 8.24 | 0.08 | 0.03 | 14.79 | 413 |
| <i>Au₂S</i> | 1.31 | <0.001 | 0.00 | 2.36 | 444 |
| Bimetálicos | | | | | |
| <i>NiMo₂S₄</i> [‡] | 79.08 | 58.53 | 47.36 | 100.00 | 94 |
| <i>CoMo₂S₄</i> [§] | 80.11 | 61.27 | 49.28 | 100.00 | 89 |
| <i>NM3S</i> | 83.75 | 67.13 | 59.78 | 100.00 | 73 |

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 alimento modelo

‡Resto se refiere al contenido en wppm de los sulfuros presentes en el alimento sin reaccionar

†Relación molar = $Pr/(Pr+Mo) = 0.43$

§Relación molar = $Pr/(Pr+Mo) = 0.43$

La síntesis de los sulfuros en solvente orgánicos produce materiales muy amorfos, pobremente cristalinos, que inducen un pequeño aumento en el área superficial, sin cambiar la actividad de los catalizadores con alguna tendencia clara.

La aparición de la curva tipo volcán descrita antes conduce a la aplicación del principio de Sabatier a los catalizadores TMS. Bernard (Bénard y col., 1979) 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, dado su carácter más blando, 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, que deja al metal coordinativamente insaturado y permite que siga ocurriendo el proceso catalítico, evitando la desactivación del catalizador. Es por ello que para los sulfuros del grupo VIII, se observa la mayor actividad.

3.4. Efecto Sinérgico – Efecto de la adición de Pr/Mo

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 RuS_2 y Rh_2S_3 son catalizadores más activos y estables. Estos, sin embargo, son muy costosos. Debido a esto, es preferible el uso de catalizadores basados Mo y W, para las reacciones de hidrodesulfuración.

La Tabla 5 muestra los efectos de la relación molar Ni/(Ni+Mo) sobre la actividad específica del catalizador no

soportado NiMo₂S₄. El principal propósito de esta experiencia era preparar catalizadores con alta actividad para convertir los sustratos sulfurados más refractarios tales como: 4,6-Me₂-DBT y DBT, que los catalizadores convencionales no son lo suficientemente activos para desulfurar eficientemente. La distribución de los productos presenta variaciones sensibles que se reflejan en la selectividad, y es posible sugerir el mecanismo para la reacción de HDS. Al mismo tiempo fue posible observar la distribución de productos de la HDS del DBT y 4,6-Me₂-DBT sobre los catalizadores MoS₂, NiMo₂S₄, CoMo₂S₄ y el catalizador comercial NM3S. Los valores de la actividad del NiS₂ fueron aproximados dadas los bajos porcentajes de conversión observados. Los resultados de la actividad catalítica (Tabla 5), indican que los catalizadores no soportados NiMo₂S₄, NiS₂ y MoS₂, presentan menor actividad que el catalizador de referencia soportado sobre 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 hidrodesulfuración directa. Estas relaciones indican también, que la vía HYD es la más favorecida, para la hidrodesulfuración de ambos sustratos.

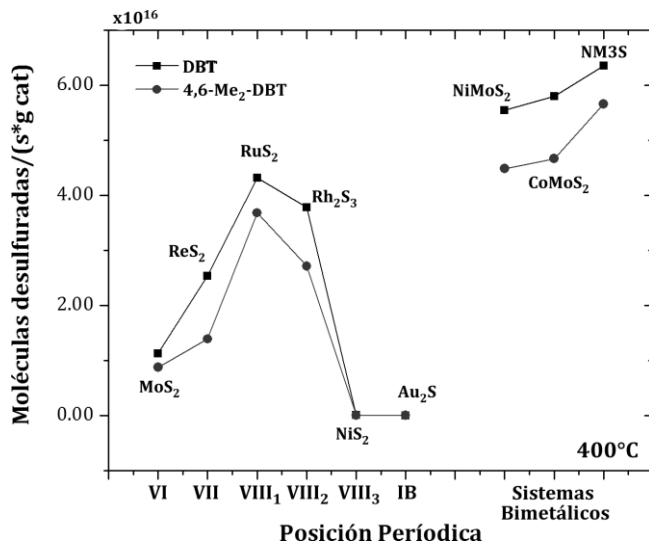


Fig. 2. Tendencia periódica para HDS de DBT y 4,6-Me₂-DBT/sxg de catalizador no soportados a 400°C. Condiciones de reacción: (Reactor tipo Batch, 400°C, p(H₂) = 40 bar de H₂, 6h de reacción, 80 mg catalizador (precursor sulfurado), 5 mL del alimento modelo)

La Figura 4, 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 está dentro del rango $Ni/(Ni+Mo) = 0.43 - 0.50$, con una alta conversión de DBT y 4,6-Me₂-DBT, 58.53 - 61.81% y 47.36 - 54.03%, respectivamente. Sin embargo, la conversión decrece cuando la relación es incrementada por encima de este valor. Este resultado sugiere que hay un significativo efecto sinérgico en la actividad catalítica del Ni sobre el Mo para ambos sustra-

tos DBT y 4,6-Me₂-DBT, comparado a la actividad de los sulfuros de níquel y molibdeno, en sus fases puras. La relación HYD/DDS > 1, para todos los catalizadores, (excepto el NiS₂) aun para la hidrodesulfuración de DBT, para el cual la vía HYD generalmente es predominante, dada su naturaleza hidrogenante. Esto también indica que el HDS del DBT y 4,6-Me₂-DBT, usando catalizadores del tipo MoS₂ y Ni-Mo₂S₄ principalmente toma la ruta de hidrogenación. 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 5. La relación HYD/DDS decrece significativamente cuando él 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 a la promoción de la vía DDS, aunque la vía HYD es la ruta principal.

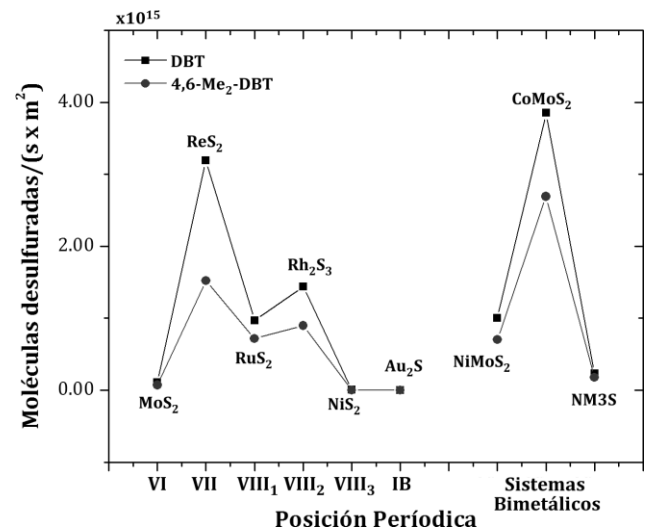


Fig. 3. Tendencia periódica para HDS de DBT y 4,6-Me₂-DBT/s x m² de catalizador no soportados a 400°C. Condiciones de reacción: (Reactor tipo Batch, 400°C, p(H₂) = 40 bar de H₂, 6h de reacción, 80 mg catalizador (precursor sulfurado), 5 mL del alimento modelo)

Para corroborar este efecto sinérgico con el sulfuro bimetálico en base a Co, se sintetizó un catalizador basado en molibdeno, tal como CoMo₂S₄ (relación Co/Mo = 0.43). Se observó que la fase bimetálica más activa es el sulfuro CoMo₂S₄, aun por encima del catalizador de referencia, con conversiones comparables al sulfuro de Renio. Cuando se compara la actividad absoluta (Figura 4) del sulfuro de molibdeno con los sistemas bimetálicos es posible corroborar un aumento relativamente pequeño para la actividad del NiMo₂S₄ y de cerca de cuatro veces con respecto al CoMo₂S₄, 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 (Nan-Yu-Topsøe y

col., 1982) (Efecto de promoción por decoración de átomos de Co). Topsøe y col., propone que los átomos de Co se enlazan en los bordes de las losas triangulares de MoS_2 , 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. Esta transformación morfológica se relaciona al parecer a una preferencia del Co sobre los bordes del MoS_2 . 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 H_2 a elevada temperatura y su eventual remoción en forma de H_2S . Se considera que estas vacantes aniónicas (sitios coordinativamente insaturados, (CUS) juegan un papel fundamental en los centros catalíticamente

activos; actualmente esta hipótesis se extiende ampliamente en la literatura (Topsøe y col., 1982).

3.4.1 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 5. La desulfuración directa 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- Me_2 -DBT. La segunda vía es la denominada hidrogenación, HYD, que involucra la adsorción de los compuestos sulfurados sobre las losas de MoS_2 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- Me_2 -DBT generalmente ocurre a través de la vía de HYD, puesto que la adsorción directa del de 4,6- Me_2 -DBT sobre los sitios activos está impedida por los dos grupos metilos de las posiciones 4,6.

Tabla 5. Efecto del Cambio en la Relación Molar Ni/(Ni+Mo) en la Selectividad de Desulfuración del sustrato modelo bajo los Catalizadores no soportados NiMo_2S_4

| Catalizador | MoS_2 | NiMo_2S_4 | | | | | NiS_2 | NM3S [†] |
|---|----------------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|----------------|-------------------|
| Ni/(Mo+Ni) | 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, $p(\text{H}_2) = 40$ bar de H_2 , 6h de reacción, 80 mg catalizador (precursor sulfurado), 5 mL del alimento modelo

[†]Catalizador comercial NM3S sulfurado soportado en alúmina, previamente sulfurado

[‡]HYD/DDS_{DBT} = (THDBT+CHB+BCH)/BP

[€]HYD/DDS_{4,6- Me_2 -DBT} = (THDMDBT+MCHT+DMBCH)/3,3'-DMBP

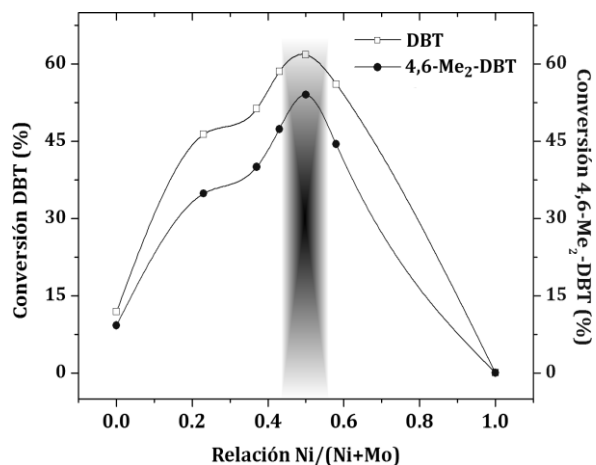


Fig. 4. Conversión de los sulfuros más refractarios DBT y 4,6-Me₂-DBT (Reactor tipo Batch, 400°C, p(H₂) = 40 bar de H₂, 6h de reacción, 80 mg catalizador (precursor sulfurado), 5 mL del alimento modelo).

Si el 4,6-Me₂-DBT es hidrogenado a tetrahydro o hexahydro 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, desulfurando así más fácilmente. Este argumento, sugiere, 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 5, donde los productos THDMDBT, MCHT y DMBCH, sufren un aumento en función de la relación $Ni/(Ni+Mo)$, aunque sin una tendencia muy clara. 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 y el camino de hidrogenación, para la desulfuración de los sustratos más refractarios (Tabla 6). Los resultados mostrados en la Tabla 6 (Figura 5) demuestran que los catalizadores $NiMo_2S_4$ y $CoMo_2S_4$ tienen mucha mayor selectividad que el MoS_2 .

La actividad del catalizador $CoMo_2S_4$ fue mucho más alta que la del catalizador $NiMo_2S_4$ para la hidrodessulfuración del 4,6-Me₂-DBT, pero casi la misma actividad en la hidrodessulfuración de DBT. Para el HDS del 4,6-Me₂-DBT

el promotor permite un incremento en la selectividad 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 6, 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 hidrodessulfuración 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 hidrodessulfuración 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).

4 Discusión de resultados

El efecto primario en la hidrodessulfuración 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 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, MoS_2 .

Tabla 6. Selectividad de los catalizadores no soportados MoS₂, NiMo₂S₄, CoMo₂S₄, en el sustrato modelo

| | Sustrato sulfurado | | | | | |
|---------|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| | DBT | | | 4,6-Me ₂ -DBT | | |
| | MoS ₂ | NiMo ₂ S ₄ | CoMo ₂ S ₄ | MoS ₂ | NiMo ₂ S ₄ | CoMo ₂ S ₄ |
| | Selectividad (%) | | | | | |
| 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 |

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 ali-
 mento modelo, relación molar óptima Pr/(Pr+Mo) = 0.43, para NiMo₂S₄ y CoMo₂S₄

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

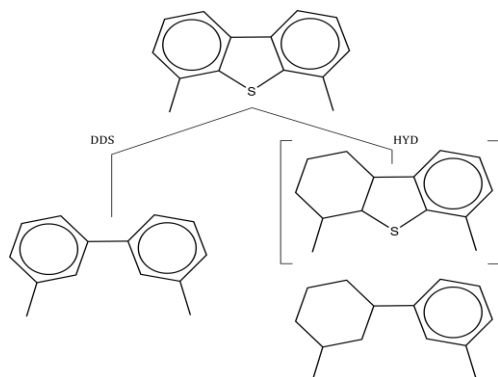


Fig. 5. Esquema resumido de la reacción para la hidrodesulfuración de 4,6-Me₂-DBT

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, la cual involucra el rompimiento directo del enlace C-S sin una hidrogenación anterior, donde ocurre una quimisorción 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 la cual involucra primero la hidrogenación de los anillos aromáticos, probablemente vía la adsorción del compuesto sulfurado sobre las losas apiladas de MoS₂ a través de los electrones π sobre los anillos aromáticos.

El último objetivo era 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 wppm), para los sulfuros de metales de transición, incluyendo a los sistemas bimetalicos, con conversiones cercana al 80% (remanente entre 89 y 94 wppm 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 más 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 Müller y col., (Topsøe y col., 1982). 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 (Topsøe y col., 1987). Por otra parte, la actividad de estos catalizadores ha sido relacionada con la dispersión y el número de apilamiento de las láminas de MoS₂ (Miciukiewicz y col., 1989). El número de apilamiento ha sido relacionado con dos tipos de fases, la fase "CoMoS-I" que se encuentra como una mono-lamina 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 investigación, esta última aproximación, es el comportamiento más parecido, por la ausencia del soporte (Candia 1984). Con base en las anteriores suposiciones, el incremento en la actividad

de los sistemas catalíticos evaluados (NiMo_2S_4 y CoMo_2S_4) 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 MoS_2 y/o con un incremento en la decoración de estas láminas y/o una combinación de ambas.

5 Conclusiones

Es posible sintetizar sulfuros de metales de transición y sulfuros bimetalicos en solución a través del método del poli-ol. Un control muy ajustado de la velocidad de adición y la concentración de los precursores, a elevada temperatura, permitió evitar la sobresaturación de la solución y en consecuencia obtener suspensiones coloidales de los sulfuros de metales de transición. Las evidencias sugieren, 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, MoS_2 , el área específica fue el doble de la reportada ($82.95 \text{ m}^2/\text{g}$). En ningún caso, por este protocolo de síntesis fue posible mejorar el área superficial, $S_{\text{BET}} > 100 \text{ m}^2/\text{g}$. Para los demás sulfuros metálicos, no fue posible aumentar el área superficial, aun bajo las mejores condiciones de síntesis, usadas para el sulfuro de molibdeno. A pesar de la baja área superficial de estos materiales, ofrecieron una actividad relativamente alta, con respecto al catalizador de referencia. Las diferencias de actividad en la reacción de HDS de los sustratos, fue consecuencia de un efecto electrónico, por las diferencias periódicas de los diversos compuestos sintetizados. 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. 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, MoS_2 . Por lo tanto, el incremento en la actividad catalítica estará relacionado con un aumento en la dispersión de las láminas de MoS_2 y/o con un incremento en la decoración de estas láminas o la combinación de ambas. Los catalizadores sintetizados, aun en las mejores condiciones de reacción, no permitieron obtener en ningún caso, hidrosulfuración profunda.

6 Agradecimientos

Los Autores Juan-C. Díaz, Yuraima Fonseca y Bernardo Fontal agradecen al CDCHTA-ULA, por financiamiento a través del proyecto de código NURR-C-552-12-08-B.

Los Autores Juan-C. Díaz, Yuraima Fonseca y Bernardo Fontal agradecen al Instituto de Tecnología Química y a

la Universidad Politécnica de Valencia-España, por su colaboración para el desarrollo del proyecto.

Referencias

- Anderson JR, Boudart M, 1996, Kinetics and mechanisms of model compound reactions, Ed. Springer-Verlag, Berlin, New York, Tokyo, pp 101
- Bénard J, Oudar J, Barbouth N, Margot E, Berthier Y, 1979, The thermodynamics of some metallic 2D sulphides, Surface Science, Vol. 88, No. 2–3, pp. L35-L41.
- Candia R, 1984, Active phase in sulfided $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst, Bull Soc Chim Belg, Vol. 93, No. 8-9, pp. 763-773
- Choi KH, Kunisada N, Korai Y, Mochida I, Nakano K, 2003, Facile ultra-deep desulfurization of gas oil through two-stage or -layer catalyst bed, Catal. Today., Vol. 86, No. 1-4, pp. 277-286
- Eijsbouts S, Mayo SW, Fujita K, 2007, Unsupported transition metal sulfide catalysts: From fundamentals to industrial application, Applied Catalysis A: General, Vol. 322, pp. 58-66
- Europeo Parlamento, 1998, Directiva 2009/30/EC. Diario Oficial de la Unión Europea. Comunidad Económica Europea.
- Girgis MJ, Gates BC, 1991, Reactivities, reaction networks, and kinetics in high pressures catalytic hydroprocessing, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 30, No. 9, pp. 2021–2058
- Hermann N, Brorson M, Topsøe H, 2000, Activities of unsupported second transition series metal sulfides for hydrodesulfurization of sterically hindered 4,6-dimethyldibenzothiophene and of unsubstituted dibenzothiophene, Catalysis Letters, Vol. 65, pp. 169-174
- Harris S, Chianelli RR, 1986, Catalysis by transition metal sulfides: A theoretical and experimental study of the relation between the synergic systems and the binary transition metal sulfides, Journal of Catalysis, Vol. 98, No. 1, pp. 17-31.
- Kosidowski L, Powell AV, 1998, Naphthalene Intercalation into Molybdenum Disulfide, Chem. Commun., pp. 2201-2202.
- Miciukiewicz J, Qader Q, Massoth FE, 1989, Studies of molybdena—alumina catalysts: XV. Effect of fluorine-modified alumina on catalyst properties, Applied Catalysis, Vol. 49, No. 2, pp. 247–257.
- Pecoraro TA, Chianelli RR, 1981, Hydrodesulfurization Catalysis by Transition Metal Sulfides, Journal Catalysis, Vol. 67, No. 2, pp. 430-445.
- Topsøe H, Clausen BS, Topsøe NY, Pedersen E, Niemann W, Müller A, Bögge H, Lengeler B, 1987, Inorganic cluster compounds as models for the structure of active sites in promoted hydrodesulphurization catalysts, J. Chem. Soc., Faraday Trans., Vol. 83, No. 1, pp. 2157-2167
- Topsøe NY, Topsøe H, 1982, NO chemisorption as a probe of the active precursors in Co-Mo/ Al_2O_3 catalyst, Journal of Catalysis, Vol. 77, No. 1, pp. 293-296.

Recibido: 28 de septiembre de 2015

Aceptado: 09 de junio de 2016

Díaz A. Juan-C.: Prof. Asociado e Investigador Núcleo Universitario Rafael Rangel, Universidad de Los Andes, Venezuela. Doctor en Química Aplicada

Fontal Bernardo: Prof. Titular Jubilado de La Universidad de Los Andes, Venezuela. Doctor en Química.
correo electronico:: fontal@ula.ve

Fonseca Yuraima: Prof. Agregado e Investigadora, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Organometálicos, Universidad de Los Andes. Dra. en Química Aplicada. Correo electronico: fonsy@ula.ve

Martínez Cristina: Investigadora del Instituto de Tecnología Química, Universidad Politécnica de Valencia, España. Dra. en Química Correo electronico: cmsanche@upvnet.upv.es

Corma Avelino: Investigador del Instituto de Tecnología Química, Universidad Politécnica de Valencia, España. Dr. en Química Correo electronico: acorma@itq.upv.es