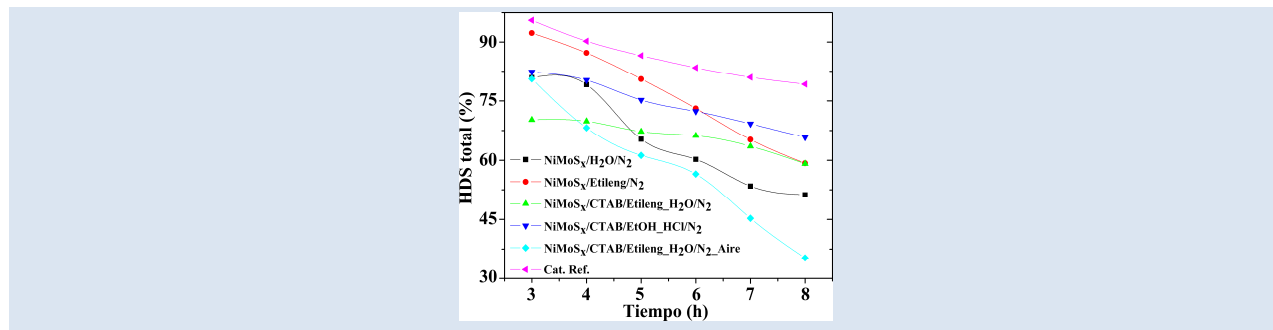


SÍNTESIS DE SULFUROS NANOESTRUCTURADOS BIMETÁLICOS DEL TIPO NiMoS_xC_y , EN PRESENCIA DE AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA Y SU ACTIVIDAD EN REACCIONES DE HDSJuan C. Díaz^{1*}, Bernardo Fontal¹, Cristina Martínez², Avelino Corma²

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 novedosos, 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, isothermas adsorción-desorción de N_2 , difracción de rayos-X, espectroscopía de fotoelectrones, dinamic 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 NiMoS_xC_y de alta área superficial, que cuando son sujetos a una oxidación “suave” permite obtener nanoestructuras con un mínimo de sinterización. La actividad catalítica de todos los sustratos 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 H_2 , WHSV = 39 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%) y sulfurados (470 ppm). Estos últimos constituidos por sulfuros muy refractarios presentes en el diesel tal como DBT (100 ppm) y 4,6-DMDBT (100 ppm). Todos los materiales sintetizados presentaron actividad en la reacción de HDS (400 °C, 3h), alcanzándose altas conversiones, pero favoreciendo al sustrato menos refractario DBT.

Palabras claves: sulfuros, nanoestructuras, HDS, CTAB, NiMoS_xC_y .

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

ABSTRACT

With a view to reducing the sulfur content in diesel fuels, were synthesized bimetallic catalysts novel NiMo catalysts, supported and unsupported, using structure-directing agents. The above mentioned materials were modified during the protocol of calcinations, in order to obtain nanostructured systems. All catalysts were characterized using several techniques CHNS-O, ICP-OES, TEM, SEM, EDX, N_2 adsorption-desorption isotherms (BET), XRD, XPS, DLS and RAMAN. The presences of CTAB, as structure-directing agents, lead to nanostructured materials, with size of particle between 5 y 50 nm. The produced materials are hybrid NiMoS_xC_y the high surface area, which when they are subject to a “soft” oxydation leads to obtain nanostructured with minimum of sinterization. The catalytic activity of all substrates in HDS’s reaction, was determined in a flow fixed bed reactor at three temperatures 320, 360 y 400 °C, 40 bar of pressures of H_2 , WHSV = 39 h^{-1} and 3h for reaction time. The feedstock for HDS’s reaction was prepared considering “the matrix effect”, so that is was constituted by paraffin’s (60%), olefins (30%), and aromatic hydrocarbons (10%), and sulfur compounds (470 ppm). These last compounds constituted by very refractory species present in the fuel diesel as DBT (100 ppm) and 4,6-DMDBT (100 ppm). All the synthesized materials presented activity in the HDS reaction of (400 °C, 3h), conversions being reaching high conversions, favoring the least refractory DBT substrates.

Keywords: sulfides, nanostructure, HDS, CTAB, NiMoS_xC_y .

1. INTRODUCCIÓN

La demanda de mayor calidad en combustibles principalmente determinado por combustibles con más baja concentración de azufre (diesel y gasolina), es creciente a raíz de las exigencias en salud pública y el uso de crudos pesados y ultrapesados en los procesos de refinamiento [1]. Tradicionalmente la eliminación de sulfuro de los derivados de petróleo ha sido llevada a cabo en un proceso de hidrodesulfuración, HDS, usando catalizadores soportados en alúmina de CoMoS_2 . Sin embargo, para satisfacer las, cada día, más exigentes restricciones ambientales, en el contenido de azufre de los combustibles, se están requiriendo catalizadores más activos en HDS en la industria [2]. De diversas maneras, los investigadores, están enfocando este problema, con el fin de minimizar la concentración de azufre, dando como resultado, una nueva generación de catalizadores en las que se destaca: el uso de nuevos soportes, otras vías de síntesis y un enfoque que ha venido con los años tomando fuerza, es el uso de materiales no soportados tales como los sistemas sulfurados, conocidos como los sulfuros de metales de transición (*Transitions Metal Sulfide*, TMS) [3]. Quizás sea Chianelli y colaboradores, el grupo que mayor información ha proporcionado en este tipo de materiales desde hace más de 30 años. Los catalizadores no soportados (bulk) se han preparado por diferentes métodos, incluyendo co-maceración [4], precipitación homogénea del sulfuro [5], descomposición de tiosales [6], síntesis en presencia de surfactantes [7], entre otros [8]. El aumento de actividad requerida para alcanzar las especificaciones en Europa y EEUA para el año 2010 es de cerca del 30%. La síntesis controlada de nanomateriales con la asistencia de surfactantes es un campo que se está desarrollando rápidamente. La selección del surfactante apropiado es un factor clave. La interacción entre el surfactante y el nanomaterial se sugiere que sea moderada, lo que permitiría una estabilización intermedia del material y en consecuencia una actividad relativa alta [9]. Afanasiev y colaboradores estudiaron el efecto de la adición del cloruro de cetil trimetil amonio, en la síntesis de MoS_2 , obteniendo materiales de una alta área superficial $210 \text{ m}^2/\text{g}$ [10]. Partículas con tamaño controlable y forma determinada pueden ser obtenidas variando los parámetros experimentales [11]. Un aumento sustancial en el área superficial permite un incremento en la actividad del material.

De esta manera, el uso de estos surfactantes se convierte en una oportunidad para modificar a los catalizadores tradicionales no soportados como consecuencia del aumento del área BET, S_{BET} .

Este trabajo pretende modificar la síntesis de NiMoS , por co-precipitación del sulfuro en la presencia del surfactante bromuro hexadecil trimetil amonio $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}]$ (CTAB), con un posterior secado y tratamiento térmico adecuado, con el fin de obtener nuevos materiales con alta área superficial que sean activos en la reacción de HDS. Los materiales obtenidos, son sulfuros del tipo NiMoS_xC_y y óxidos NiMoO_x nanoestructurados, caracterizados por diversas técnicas CHNS-O, ICP-OES, TEM, SEM, EDX, isotermas de adsorción-desorción de N_2 (BET), XRD, XPS, DLS y RAMAN.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 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 como referencia. Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 , S_{BET} , se registraron a -196°C en un equipo *Micromeritics ASAP 2000*. Las muestras, aprox. 200 mg en un tamaño de *pellet* de 0,25-0,8 mm, se trataron al vacío durante 12 h antes de las medidas de adsorción. La superficie específica, S_{BET} , se calculó utilizando el modelo Brunauer-Emmet-Teller (B.E.T.). 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 muestras se prepararon por suspensión del sólido en isopropanol (Aldrich) y tratamiento en ultrasonidos durante un minuto. Posteriormente, la suspensión se dejó decantar durante otro minuto y se extrajo una gota de la parte superior de la misma que se depositó sobre una rejilla de cobre (300 *mesh*) recubierta por una capa agujereada de carbono (*holey carbon film*). Las distribuciones de tamaño de partícula se obtuvieron a partir de la medida directa de 100-200 nanopartículas sobre diferentes micrografías tomadas en distintas posiciones de la gradilla portamuestra. El tamaño promedio de partícula se calculó como media ponderada por superficie. Las micrografías

electrónicas de barrido, SEM y microanálisis elemental de examinación por rayos X de energía dispersiva, EDX, se registraron en un microscopio Hitachi S-4100 de emisión de campo equipado con un detector BSE-AUTRATA, empleando muestras en polvo previamente sombreadas por un recubrimiento de oro, colocadas directamente sobre un soporte de aluminio. Los difractogramas de rayos X de las muestras en polvo se adquirieron a temperatura ambiente, en un difractómetro *Phillips X'Pert*, empleando radiación monocromática correspondiente a la línea $K\alpha$ -Cu. La espectroscopía de fotoelectrones, XPS, se realizó en un Leybold-Hereus LHS-10/10 equipado con analizador multicanal EA 200 con una irradiación con Mg no monocromático de 100 W pass energy del analizador a 50 eV. Todos las energía de unión (binding energy, BE) fueron corregidos con la referencia C 1s (BE 284,5 eV). Los espectros RAMAN se adquirieron en un equipo Renishaw Raman In Vía, equipado con un microscopio Leika DM LM y un diodo laser ($\lambda = 785$ nm) como fuente de radiación. El laser se enfocó sobre regiones de la muestra de 3-5 μm de diámetro, empleando un objetivo 50X y una longitud óptica de 8 mm. Se registraron los espectros en la región de desplazamiento Raman de 100-3000 cm^{-1} , con una resolución $< 4 \text{ cm}^{-1}$, acumulando 10 barridos en un tiempo total de acumulación de 100 s. 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. Se preparó una solución entre 5-8 ppm (40 mL), usando una microbalanza en presencia de 5 gotas del surfactante Tripton X-100 al 20% peso y se expuso a ultrasonido 5 min antes de realizar la medida.

2.2 Síntesis de los Catalizadores

Todos los cloruros metálicos fueron grado reactivo (Aldrich) y fueron usados directamente. El sulfuro de litio, Li_2S , almacenado a 5°C , se usó directamente (Aldrich). El CTAB fue usado directamente (Sigma-Aldrich). Los solventes etilenglicol y etanol se usaron directamente sin previa purificación (Aldrich). Los ácidos concentrados, HClO_4 70% en peso y HCl 32%, fueron usados directamente, sin previa purificación (Merck).

Se sintetizó una serie de catalizadores bimetálicos del tipo NiMoS_x , por co-precipitación de cloruros de

los metales (MoCl_5 y $\text{NiCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) en presencia de un exceso de Li_2S , con una relación 3,32:1 Mo/Ni. Por efectos comparativos para observar la actividad catalítica de los diversos sistemas, se prepararon los materiales por diversas vías: **a.** en medio acuoso, $\text{NiMoS}_x/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$, **b.** soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiMoS}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{N}_2$, **c.** en medio orgánico, usando como solvente etilenglicol, $\text{NiMoS}_x/\text{Etileng}/\text{N}_2$, **d.** en la presencia del surfactante CTAB, usando como solventes agua destilada y etilenglicol, $\text{NiMoS}_x/\text{CTAB}/\text{Etilen}_\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$, **e.** usando los mismos solventes en presencia del surfactante CTAB, pero previo a la calcinación se hizo una extracción a través de un reflujo a la temperatura de ebullición de la mezcla de solventes con una relación en volumen 7:1, EtOH/HCl con ácido concentrado, durante 24h, $\text{NiMoS}_x/\text{CTAB}/\text{EtOH}_\text{HCl}/\text{N}_2$ y, **f.** en presencia del surfactante CTAB, usando como solventes etilenglicol y agua, pero durante el protocolo de calcinación se realizó la pirolisis en N_2 a 450°C y una posterior oxidación “suave” usando aire seco a la misma temperatura, durante 4h y posterior enfriamiento en corriente de N_2 , hasta temperatura ambiente, $\text{NiMoS}_x/\text{CTAB}/\text{Etilen}_\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2_\text{O}_2$.

En un experimento típico, se mezcla una solución de $\text{MoCl}_5/\text{NiCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{solvente}$ (relación en peso 3,32/1 Mo/Ni) con una suspensión de $\text{Li}_2\text{S}/\text{CTAB}/\text{Etilenglicol}/\text{H}_2\text{O}$ (Relación peso Mo/CTAB 0.45), y con un exceso de 50% peso de Li_2S . La suspensión resultante se agita durante 12h (1000 rpm/min) a 25°C . Al transcurrir 1h de agitación de la mezcla, se añade un volumen de HClO_4 al 70% en peso, formándose un precipitado marrón, con la presencia característica de espumas. El material resultante es centrifugado a 18.000 rpm/min por 1h (Avanti J26 XP). El sólido formado es lavado con un exceso de solución de ácido acético, HAc , al 10% y agua destilada, para eliminar la presencia de sulfuro y cloruros, sin reaccionar. El sólido es secado durante 24h en una estufa a 100°C . Posteriormente es calcinado en un horno tubular de cuarzo a $450^\circ\text{C}/4\text{h}/\text{N}_2$ ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) con un caudal de 50 mL/min a 1 atm de presión.

Cuando se usó como soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($S_{\text{BET}} = 118,14 \text{ m}^2/\text{g}$), se preparó una suspensión con la mezcla de solventes $\text{Etileng}/\text{H}_2\text{O}$ 1:1 y se agitó durante 30 min junto con el Li_2S pesado.

El sistema $\text{NiMoS}_x/\text{CTAB}/\text{EtOH}_\text{HCl}/\text{N}_2$ se preparó de igual forma al experimento típico salvo que una

vez seco el material a 100°C/24h, este fue macerado y de adicionó una mezcla EtOH/HCl 7:1 en volumen y se dejó en reflujo durante 12h, análogo a la ATRANE route [12]; posteriormente se siguió el mismo protocolo de calcinación. El sistema NiMoS_x/CTAB/Etilen_H₂O/N₂-Aire se preparó siguiendo el experimento típico, salvo que durante el protocolo de calcinación a 450°C/N₂, es cambiado 450°C/aire seco durante 4h y posteriormente enfriado a temperatura ambiente, nuevamente en corriente de N₂.

2.3 Actividad Catalítica y análisis de muestras

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en un micro-reactor de lecho fijo, diseñado y construido en el Instituto de Tecnología Química, Universidad Politécnica de Valencia, UPV - CSIC. Las condiciones de reacción fueron: 100 mg de catalizador (tamaño granulométrico entre 0,25 y 0,40 mm), diluido con gránulos de SiC (*Carlo Erba*) en la granulometría 0.60-0.80 mm hasta un volumen total de lecho de 2,0 cm³. Los catalizadores fueron secados durante 12 h en corriente de N₂ a 100°C (50 ml/min), previo a la reacción. Las temperaturas de reacción fueron 593, 623 y 673 K, a 40 bar de presión de H₂, WHSV = 39 h⁻¹ y 3h de reacción. Los materiales sulfurados se usaron directamente sin previa sulfuración a alta presión. Los óxidos nanoestructurados del tipo NiMoO₄, fueron sulfurados en presencia de CS₂/NC₁₀ (10 % peso) con LHSV cerca de 85 h⁻¹ a 400 °C, a presión atmosférica durante 6h [13]. Los productos de reacción fueron recogidos en viales de 20 mL a 5°C y de inmediato analizados, en un cromatógrafo VARIAN GC 3400 (columna de 30 m de largo FactorFourTM, 5 % fenil 95 % dimetil - polisiloxano; d.i. 0,25 mm), con split que permite dirigir el material eluido a dos detectores instalados en paralelo (FID y PFPD). El equipo GC está equipado de un autosampler Varian-8200-CX. La cantidad de muestra inyectada fue de 0,5 µL. El sustrato modelo usado para el HDS cuya densidad fue de 0,7312 g/mL, constituido por 60% de parafinas, 30% olefinas, 10% hidrocarburos aromáticos y 470 ppm de azufre, con compuestos sulfurados orgánicos tales como tiofeno (T), 2-metil-tiofeno (2-MT), 3-metil-benzotiofeno (3-MBT), dibenzotiofeno (DBT) y 4,6-dimetil-dibenzotiofeno (4,6-DMDBT). La actividad catalítica de los materiales fue comparada en condiciones similares con un catalizador comercial de referencia (Catalizador soportado en γ-

Al₂O₃, con relación Ni/Mo en peso es de 0.35 y S_{BET} de 219,35 m²/g).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Composición

En la tabla 1, se muestra el análisis elemental, químico, área (BET) y tamaño de poro (BET) de todos los materiales sintetizados. En la síntesis de los materiales, que se logró por precipitación de la mezcla de los cloruros precursores de los metales Ni y Mo, incluyendo el sistema soportado, en presencia de sulfuro de litio, se formó un precipitado de color marrón oscuro. Cuando fue usado el surfactante CTAB (agente director de estructura), se formó un sólido muy disperso, que sedimentó muy lentamente, con tamaño de partícula, en el licor madre, en el orden los 100 nm, determinado por TEM y DLS, tal como se muestra en la figura 1A y 1B, respectivamente.

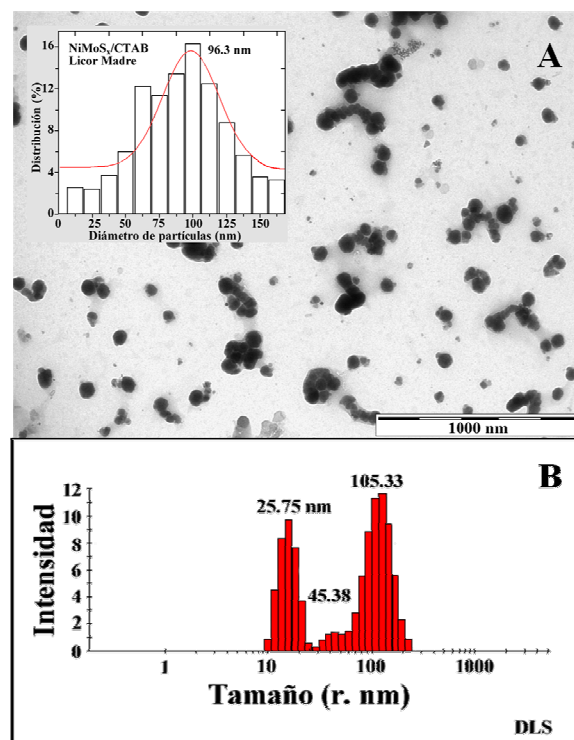


Figura 1. A. Micrografía TEM y B. Análisis DLS del sistema NiMoS_x/CTAB licor madre

Una vez hecha la reacción, la concentración de CTAB y el protocolo de calcinación, determina en gran medida, la morfología final del material. La relación en peso considerada de Mo/CTAB, se estableció en trabajos anteriores, donde se observó la formación de una esponja, denominado en la

literatura como “sponge-like” [14]. En los materiales bulk del tipo NiMoS_x , que fueron preparados en presencia de agua y etilenglicol (sin CTAB), no se observó este efecto, y su morfología fue de hojuelas microestructurados. En cuanto a la composición Ni/Mo, para todos los casos, se estableció una relación teórica, en peso de 0,2932. Las diferencias experimentales observadas, con respecto a dicho valor, son consecuencia de las pérdidas por solubilidad, durante el proceso de síntesis. Cuando esta misma reacción se realizó a temperaturas mayores (reflujo de la solución a diversas T), ocurrieron pérdidas importantes de los precursores metálicos, tornándose dicha síntesis

poco reproducible. Para todos los sistemas sintetizados todas las síntesis se realizaron en triplicados, para verificar su reproducibilidad. En general el aumento de la relación en peso Ni/Mo, sugiere pérdidas de Mo, durante la síntesis, por efecto de su mayor solubilidad, en esta mezcla de solventes. Esto fue corroborado por análisis ICP del licor madre, obtenido del proceso de reacción. Es importante destacar la alta concentración de carbón en los sistemas donde se usó CTAB, como agente director de estructura, salvo en el sistema donde se realizó la oxidación en presencia de aire, a 450°C, puesto que a dicha temperatura el material es oxidado.

Tabla 1. Composición Química, Área y tamaño de poro de los sulfuros bimetalicos NiMoS_x y $\text{NiMoS}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$

Material	%N	%C	%H	%S	Relación Ni/Mo	S_{BET} (m^2/g)	Tamaño de poro (Å)
$\text{NiMoS}_x/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$	---	0,13	1,12	41,54	0,28	20,84	108,23
$\text{NiMoS}_x/\text{Etilenglicol}/\text{N}_2$	0,02	3,62	1,98	44,82	0,29	44,28	67,84
$\text{NiMoS}_x/\text{CTAB}/\text{Etileng}_\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$	0,77	16,99	0,84	18,41	0,36	154,61	117,134
$\text{NiMoS}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{N}_2$	0,01	0,091	0,30	6,62	0,06	223,30	79,18
$\text{NiMoS}_x/\text{CTAB}/\text{EtOH_HCl}/\text{N}_2$	0,66	21,23	1,84	27,06	0,42	169,35	114,32
$\text{NiMoS}_x/\text{CTAB}/\text{Etileng}_\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2\text{Aire}^*$	---	0,02	0,35	0,49	0,37	8,89	311,59

Condiciones de reacción: Todas las reacciones se realizaron a 25°C, bajo una agitación de 1000 rpm/min, con un protocolo de calcinación de 5°C/min, 4h de calcinación en corriente de N_2 , a 1 atm de presión.

*Este material fue calcinado durante 4h en corriente de N_2 , y luego fue inmediatamente calcinado en presencia de aire seco por 4h, sin dejar de enfriar.

El área superficial de todos los materiales aumenta en función del porcentaje de carbón en la muestra, aun para los sistemas bulk (sin CTAB) sintetizados. No se observa una tendencia clara para el tamaño de poro, pero con cambios notables en los diversos sistemas sintetizados.

El porcentaje de azufre varía considerablemente en los materiales sintetizados en presencia de CTAB, asociado a los cambios del porcentaje de carbón en la muestra. Los materiales obtenidos son de estequiometría variable del tipo NiMoS_xC_y , puesto que resulta importante las concentraciones de azufre y carbón en la matriz de la muestra.

3.2 Fase NiMoS_x

3.2.1. Difracción de rayos-X, XRD

La figura 2A, muestra la difracción de rayos-X, XRD, de todos los sistemas en bulk sintetizados.

Los materiales son pobremente cristalinos, caracterizados por bandas ensanchadas asimétricas, con picos de difracción difusos que pueden ser asignados al sistema $\text{Mo}_6\text{Ni}_{1,38}\text{S}_8$ (PDF 00-030-0847) [15], al igual que el sistema soportado (Figura 2B). Todos muestran dos picos característicos de difracción a 33,34° (100) y 59,63° (110). En los sistemas bulk $\text{NiMoS}_x/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ y $\text{NiMoS}_x/\text{Etileng}/\text{N}_2$, que muestran un pico de difracción característico a 14,48° (002), este desaparece en los sistemas que contienen CTAB, por efecto de la alta concentración de carbono en el sulfuro metálico, puesto que dicha presencia no permite apilar al sistema MoS_2 . Probablemente, consecuencia de que estos materiales están compuestos de únicas capas moleculares con estructuras altamente defectuosas, tal como lo muestran las imágenes de TEM de estos dos sistemas (Figura 6C y 6D). Los picos anchos de

difracción observados a valores de 2θ por debajo de 30° podrían ser asignados a especies de molibdeno oxidadas del tipo MoO_{3-x} , de acuerdo con las impurezas detectadas por EDX.

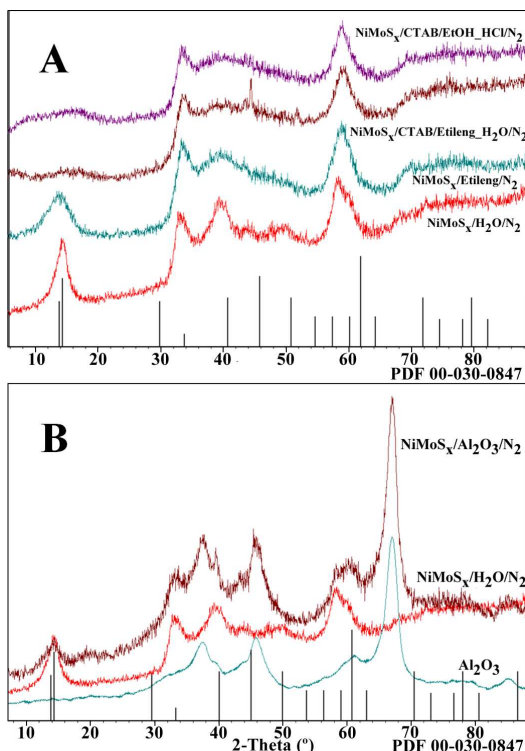


Figura 2. A. XRD de sistemas Bulk y B. XRD de sistema soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

3.2.2 Estudio de estabilidad del sistema $\text{NiMoS}_x/\text{CTAB}/\text{Etilen_H}_2\text{O}/\text{N}_2$.

Un análisis de XRD del sistema $\text{NiMoS}_x/\text{CTAB}/\text{Etilen_H}_2\text{O}/\text{N}_2$, en función de la temperatura (100 a 1000°C), se muestra en la figura 3A. El análisis XRD del material obtenido una vez hecha la reacción en presencia del surfactante, CTAB (100 $^\circ\text{C}$), demuestra que este producto es de muy baja cristalinidad, pero evidencia la presencia del sulfuro en la matriz del material no pirolizado (CTAB, descompone a 350°C en condiciones de pirolisis). A temperaturas mayores de calcinación, en presencia de N_2 , se observa un aumento en la cristalinidad, que permite que los picos de difracción sean menos difusos. El difractograma obtenido a 550°C , no presenta variaciones sustanciales con respecto al mismo producto calcinado a 450°C ; pero por encima de esta temperatura hay cambios notables. A 700 y 1000°C , reaparece el pico de difracción a $14,48^\circ$ (0 0 2), como consecuencia de la pérdida del exceso carbón

presente en el material y por un importante incremento relativo del sulfuro en el mismo (Tabla 2). A 1000° , se muestran nuevos picos de difracción, que son consecuencia de la presencia de la fase NiS (PDF 00-001-1286) [16] y Ni_3S_4 (PDF 00-008-0106) [17]. Un análisis de tamaño de cristal, determinado por la ecuación de Debye-Scherrer (figura 3A y 3B) [18] usando el pico de difracción $D_{c\ 100} = K\lambda/\beta \cos \theta$ en todos los difractogramas en función de la temperatura, demuestra que un aumento de la temperatura conduce a un aumento del tamaño de cristal; resultado, que es coherente, con la disminución observada del área S_{BET} (Figura 3B). Aun cuando la disminución de S_{BET} es considerable, este material ofrece una alta resistencia a la sinterización, estabilizado por la presencia de carbón, puesto que los materiales análogos que han sido sintetizados sin la presencia del surfactante sufren una pérdida de área de casi 100% a dichas temperaturas, además de su descomposición total. Esta importante estabilidad, de los materiales sintetizados en presencia de CTAB a altas temperaturas, sugiere la probable formación de carburos de los metales, que suelen tener esta característica.

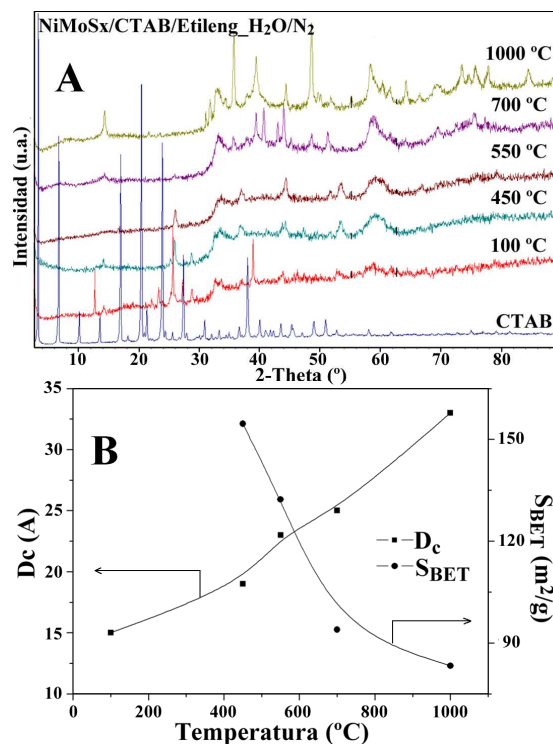


Figura 3. A. Estudio de XRD del material $\text{NiMoS}_x/\text{CTAB}/\text{Etileng_H}_2\text{O}/\text{N}_2$ en función de la temperatura de calcinación. B. Dependencia del D_c y S_{BET} con la temperatura de calcinación

3.3 Fase de NiMoO₄:

(NiMoS_x/CTAB/Etileng_H₂O/N₂_Aire)

3.3.1 Difracción de rayos-X, XRD

La figura 4, muestra resultados seleccionados del análisis por XRD del material obtenido por la oxidación del NiMoS_x/CTAB/Etileng_H₂O. El material mostró diversos picos de difracción debido a la mezcla con NiMoO₄, MoO₃, Ni₂O₃ y NiO. El patrón de difracción del material NiMoS_x/CTAB/N₂_Aire muestra picos asignables a los compuestos NiMoO₄ (PDF 01-086-0361) [19], MoO₃ (PDF 00-005-0506) [20], Ni₂O₃ (PDF 00-014-0481) [21] y NiO (PDF 01-089-3080) [22]. El sistema bimetalico presenta la fase α -Ni(MoO₄), aun cuando el material fue calcinado por encima de 400 °C, quizás como consecuencia del protocolo de pirolisis-oxidación en presencia de N₂ y Aire.

3.3.2 Espectroscopía de fotoelectrones, XPS

La espectroscopía de fotoelectrones fue usada para obtener la composición de la superficie del óxido bimetalico NiMoO₄ (NiMoS_x/CTAB/Etileng_H₂O/N₂_Aire) y el ambiente químico de Mo, Ni y S, el cual fue estimado por el ajuste de las curvas en los espectros de Mo 3d, Ni 2p y S 2p, tal como se muestra en las figura 5A, 5B y 5C, respectivamente.

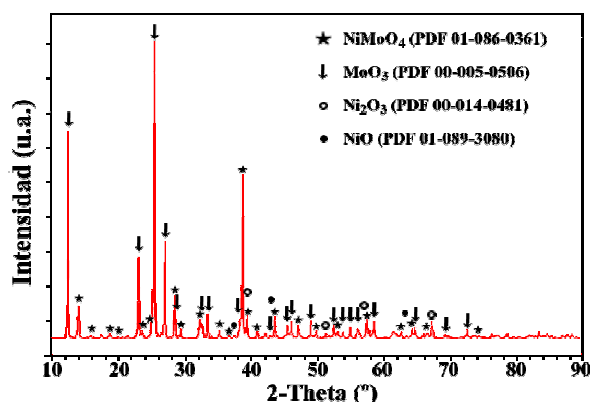


Figura 4. XRD de NiMo/CTAB/N₂_Aire

Para los materiales sulfurados, no se realizó análisis de XPS, por riesgo de contaminación del equipo. La figura 5A, muestra el espectro de Mo 3d del material oxidado, sintetizado en presencia del agente surfactante CTAB y en una mezcla de solventes etilenglicol/agua. Este material, durante el protocolo de calcinación se piroliza a 450°C en presencia de N₂ y posteriormente se calcina en presencia de aire a la misma temperatura. Se

observa la presencia en la superficie de dos señales a 232,44 y 235,54 eV (B.E) atribuidas a Mo 3d_{5/2} y Mo 3d_{3/2}, respectivamente de NiMoO₄. Además dos señales a 232,69 y 235,6 eV atribuidas a Mo 3d_{5/2} y Mo 3d_{3/2}, respectivamente de MoO₃ [23]. A pesar de que el material ha sido oxidado en presencia de aire, se observa una banda a 227,19 eV cercana a la región de Mo 3d (hombro) correspondiente a S 2s y es confirmada por la presencia de dos bandas en la región S 2p a 163,27 y 169,33 eV (Figura 5C) correspondientes a S²⁻ y SO₄²⁻ [24]. Esto sugiere la presencia de azufre, aun después del proceso de oxidación. La presencia de sulfato es por efecto de oxidación del sulfuro presente en la muestra. La figura 5B, muestra el espectro de Ni 2p del material. Se observan dos bandas a 855,87 y 873,33 eV que corresponden a Ni 2p_{3/2} y Ni 2p_{1/2} respectivamente (NiMoO₄), además se muestran dos bandas a 862,54 y 880,43 eV que corresponden a Ni 2p_{3/2} y Ni 2p_{1/2}, respectivamente (Ni₂O₃). La deconvolución permite verificar la presencia de dos bandas correspondientes a Ni 2p_{3/2} y Ni 2p_{1/2} a 853,28 y 871,25 eV, por la presencia de la fase NiO [23]. No se observó el desplazamiento característico de los binding energy a menor energía, puesto que este sistema oxidado, presenta una alta sinterización del material, con formación de partículas con tamaños hasta de 500 nm, que además condujo a una importante disminución en el área superficial (cerca de 8 m²/g).

La presencia de las diversas fases en el material oxidado en aire, permite especular sobre las fases en el material híbrido, que se evidencia por el estudio de XRD que se muestra en la figura 3A, donde se determinó la presencia de NiMoS_x, NiS, Ni₂S₃, disperso en una matriz compleja, característica de un carburo. Es posible sugerir entonces para el sistema la presencia de Mo⁶⁺ y Mo⁴⁺, Ni²⁺, Ni³⁺ y hasta Ni⁰, tal como lo sugiere Brito [25] et al., para catalizadores análogos soportados en carbón activado. El análisis de XPS es coherente con las fases observadas por XRD (figura 4).

3.4 Características Morfológicas de las fases sintetizadas

3.4.1 Microscopía Electrónica de transmisión y Barrido, TEM y SEM

La figura 6, muestra las microscopía de transmisión, TEM, de todos los materiales

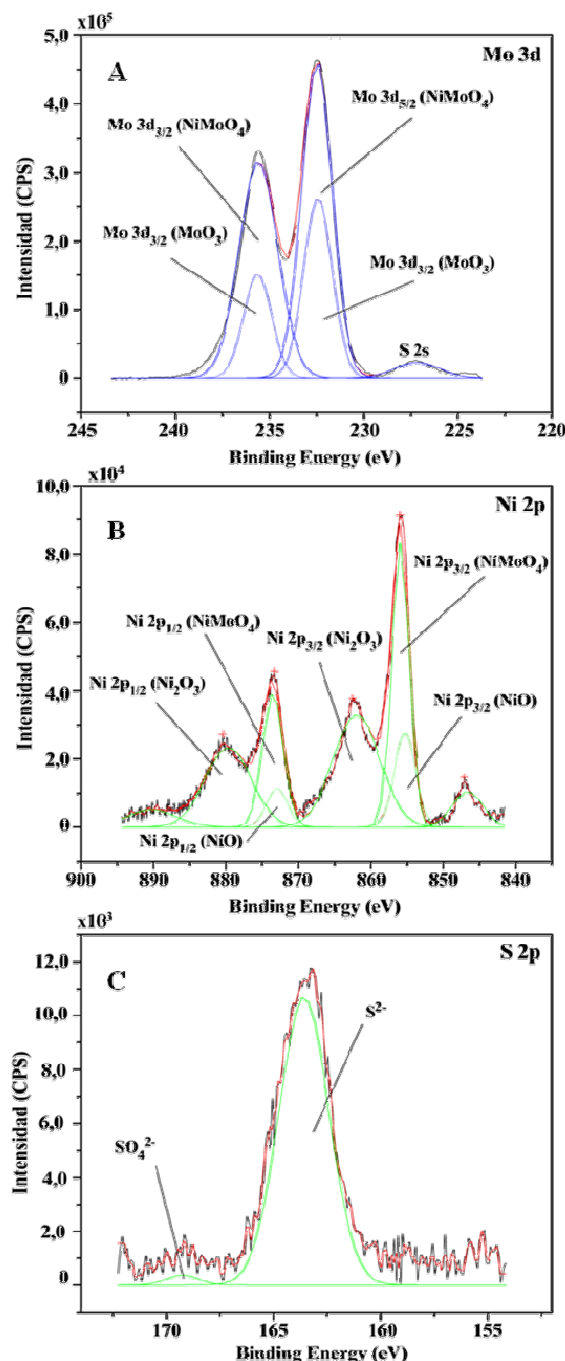


Figura 5. Espectros XPS de NiMoO_4 , producto de la oxidación “suave” de $\text{NiMoS}_x/\text{CTAB}/\text{Etileng}_2\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2\text{Aire}$.

sintetizados. Los sistemas bulk clásicos (Figura 6A y 6B) de NiMoS_x sintetizados en la presencia de agua y etilenglicol, respectivamente, son materiales con tamaño de partícula nanométrico, cuya estructura está conformada por hojuelas muy amorfas, que tienden a agregarse y colapsar en

partículas de mayor tamaño. Dichos análisis, demuestran que la síntesis en presencia de etilenglicol, forma nanopartículas dispersas, con distribución de tamaño de cerca de 40 nm promedio, con una menor dispersión estadística de tamaño de partícula, cuya tendencia se orienta a partículas de menor tamaño, comparado al sistema análogo preparado en medio acuoso. Por otro lado, los materiales sintetizados en la presencia del surfactante, pirolizados en corriente de N_2 a 450 °C (Figura 6C y 6D), presentan ambas nanoestructuras altamente irregulares en hojas desordenadas y amorfas, denominadas estructuras “rag” (trapo), en una matriz de carbón, con tamaño de partícula entre 12 y 22 nm, respectivamente. En ambos casos, se observó la formación de tubulenos (de forma aislada), formados por el pliegue de las hojas policristalinas del NiMoS_xC_y . Los tubulenos observados tienen diámetros entre 100 y 200 nm, con paredes irregulares y grosores de 10 a 20 nm, y varios micrones de longitud. Estos tubulenos aislados exhiben principalmente el plano basal de las losas de NiMoS_2 , aunque con desplazamientos importantes con respecto a los valores reportados, quizás por el efecto de la presencia de carbono del material híbrido, que interactúan por fuerzas de Van der Waals entre otros paquetes formados; tal como los materiales sintetizados por Flores-Ortiz et al, con sistemas análogos de MoS_2 nanoestructurados, obtenidos en presencia de surfactantes, al usado en esta investigación [7]. El material $\text{NiMo}/\text{CTAB}/\text{N}_2\text{Aire}$, es un sistema nanoestructurado, altamente fracturado donde se observan claramente dos fases, una con tamaño de partícula promedio de 37 nm, y otra con tamaño de partícula promedio de cerca de 200 nm, esta última, producto de la sinterización del material, durante el proceso de oxidación del sulfuro bimetálico, que no varían sustancialmente su composición.

Los estudios SAED revelan la identidad de los sulfuros sintetizados en presencia del surfactante CTAB. Los estudios SAED en las hojas plegadas “nanosheet” y tubulenos mostraron patrones característicos de anillo de una material policristalinos. Las dimensiones de red no corresponden a las reportadas para la estructura NiMoS_4 (PDF 00-030-0847). Una expansión en los parámetros de red, entre 3 y 8% (que varía dependiendo de la morfología), permite ajustar, con los valores esperados. La expansión en el parámetro c, conduce a un mayor espaciamiento entre las

capas apiladas, que explica cómo actúa e interviene el surfactante usado durante la síntesis. El surfactante, a altas concentraciones, inhibe la reorganización estructural del sulfuro bimetalico durante la descomposición, produciendo materiales altamente desordenados con pequeños dominios ordenados. Además, el efecto de la curvatura de los tubulenos o formación de los pliegues de las nanofojas reduce la coherencia estructural entre las capas del sistema bimetalico, lo cual explica la ausencia de la reflexión (0 0 2) en los patrones de XRD y el apilamiento local de pequeños trozos (nanoparticulados) observados por TEM [26].

El análisis TEM del sistema soportado en alúmina (Figura 6F), corresponde a muestras típicas obtenidas por un proceso de precipitación – calcinación, que muestra una mezcla de partículas irregulares y amorfas que contiene diferentes fases: NiMoS_4 y MoS_2 . Las muestras de $\text{NiMoS}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, presentan nanopartículas de formas irregulares que son cubiertas por capas de MoS_2 . La figura muestra nanopartículas irregulares en forma de “apilamiento de libros” formadas por apilamiento de varias capas (0 0 2), que interactúan con estas nanopartículas, que se orientan en diversas direcciones y con intercalamiento desordenado. El espaciamento interlaminar es de cerca de 0.6 nm, comparado al reportado de 0.615 nm de espaciamento de los planos basales de MoS_2 .

3.4.2 Microscopía Electrónica de Barrido, SEM

La figura 7, muestra las microscopía de barrido, SEM, de todos los materiales sintetizados. Para las muestras $\text{NiMoS}_x/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ y $\text{NiMoS}_x/\text{Etileng}/\text{N}_2$ (Fig. 7A y 7B), se observan partículas en una rango entre unos pocos micrómetros y hasta 30 μm en longitud, cuya composición varía, aun cuando no significativamente. Su morfología es variada, pero resulta más cristalino el sistema bimetalico sintetizado en presencia del solvente orgánico, con la salvedad de que se observan partículas de menos tamaño en este último sistema. Los materiales sintetizados en presencia del surfactante CTAB y pirolizados en corriente de N_2 a 450°C, $\text{NiMoS}_x/\text{CTAB}/\text{Etileng}_\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ y $\text{NiMoS}_x/\text{CTAB}/\text{EtOH}_\text{HCl}/\text{N}_2$ (Fig. 7C y 7D, respectivamente), resultan ser materiales altamente fracturados y desordenados, con tamaño de partícula de unos pocos micrómetros, en ambos sistemas, siendo quizás el material extraído en presencia de la mezcla de solventes, el que presenta

menor tamaño de partícula, con formas muy irregulares y de muy baja cristalinidad, que es confirmada por XRD (Fig. 2A).

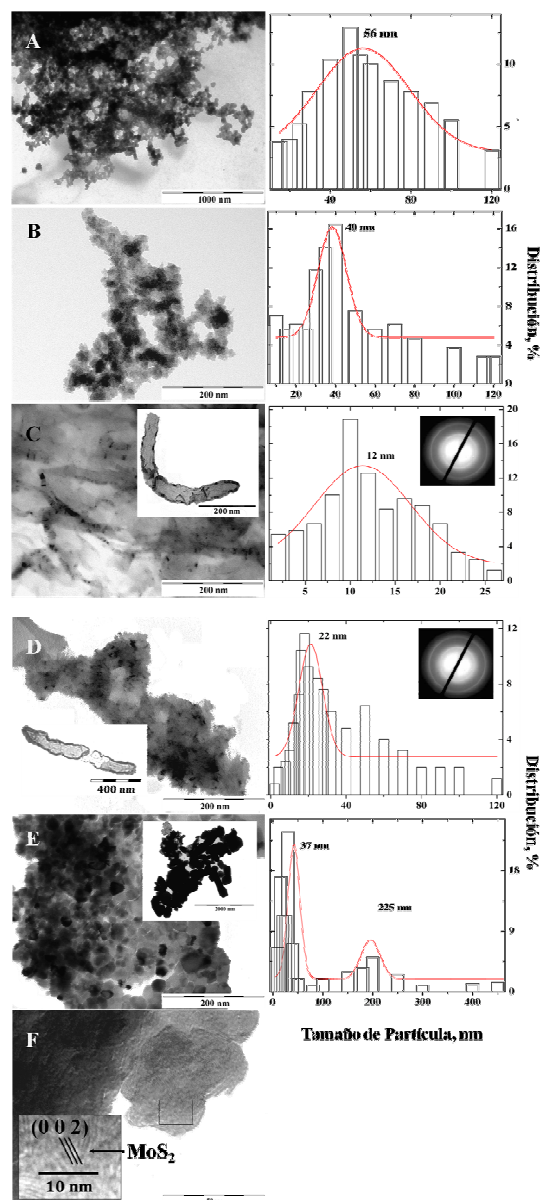


Figura 6. Microscopía de Transmisión y SAED y su distribución de tamaño de partícula de los materiales sintetizados: A) $\text{NiMoS}_x/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$; B) $\text{NiMoS}_x/\text{Etileng}/\text{N}_2$; C) $\text{NiMoS}_x/\text{CTAB}/\text{Etileng}_\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$; D) $\text{NiMoS}_x/\text{CTAB}/\text{EtOH}_\text{HCl}/\text{N}_2$; E) $\text{NiMoS}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{N}_2$, y F) $\text{NiMoS}_x/\text{CTAB}/\text{N}_2_\text{Aire}$. Todos los materiales fueron calcinados a 450 °C, durante 4h.

Condiciones: Las distribuciones de tamaño de partícula se obtuvieron a partir de la medida directa de 100-200 nanopartículas sobre diferentes micrografías tomadas en distintas posiciones de la gradilla portamuestra. El tamaño promedio de partícula se calculó como media ponderada por superficie y se correlacionó con el numero mas probable por distribucion Gaussiana.

La composición de estos sistemas es muy homogénea en cuanto a la composición metálica, pero con variaciones en la concentración de carbón y azufre en la superficie de las muestras, comparable a los valores observados en el análisis elemental (tabla 1). En la figura 7E se muestra el material $\text{NiMoS}_x/\text{CTAB}/\text{N}_2\text{-Aire}$ cuya morfología es altamente fracturada y desordenada, pero con la presencia de diversas fases: un material con tamaño de partícula en el orden 5 -15 μm cristalino y otra fase con tamaño de partícula nanométrico hasta unos pocos nanómetros. El recuadro más pequeño, muestra una composición de un óxido bimetálico Ni/Mo, pero se aproxima a la obtenida por análisis químico de cerca de 0.42 en peso. El rectángulo de mayor tamaño, muestra una fase cuya composición es Ni/Mo igual a 0.13 en peso, lo que sugiere un material con mucha mayor concentración del Mo. Este resultado demuestra de que durante el proceso de oxidación, en presencia de aire a 450 °C, se producen una serie de fases, tal como lo demuestra el análisis de XRD, mostrado en la figura 4, donde se puede observar la presencia NiMoO_4 , MoO_3 , Ni_2O_3 y NiO , coherente además, con el análisis de XPS, que se muestra en la figura 5. La figura 7F, del sistema bimetálico $\text{NiMoS}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{N}_2$, tiene la morfología típica de la alúmina, salvo que se observa pequeñas laminas nanoestructuradas sobre la superficie de la misma. El análisis químico demuestra la presencia de NiMoS_x de composición variable, en toda la estructura observada, pero con relaciones en peso Ni/Mo que se ajustan a las observadas por análisis químico (ICP), que se muestran en la tabla 1.

3.4.3 Isotermas BET, S_{BET}

La figura 8, muestra las isotermas de adsorción-desorción obtenidas para los sistemas bulk y el sistema soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En la tabla 1, se muestra el área superficial y el tamaño de poro de los materiales sintetizados, cuyo tamaño de poro están en el orden de 60 - 300 Å, característicos de sistemas mesoporos [27]. Las isotermas de adsorción de los materiales tipo bulk, pueden ser clasificadas como tipo II y VI para el material soportado según clasificación IUPAC [28]. Este último, sugiere la presencia de dos fases distintas, una adsorción correspondiente a la alúmina y otra adsorción al sistema NiMoS_x depositado.

Es importante destacar el cambio de área superficial de los diversos sistemas bulk sintetizados. El

material Bulk con menor área superficial es $\text{NiMoS}_x/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$, cuyas partículas tienen tamaños micrométricos (20,84 m^2/g). El cambio de solvente permitió doblar el área superficial del material, al usar como solvente etilenglicol (44,28 m^2/g). La presencia de CTAB, en todos sus casos permitió aumentar el área superficial hasta ocho (8) veces, con respecto al material sintetizado en presencia de agua (sin CTAB). Probablemente, la mayor contribución de área sea por efecto de la presencia de carbón, producto de la pirólisis del agente surfactante, que es hasta de 21,23% C de la composición final del material; como un soporte y un agente dispersante de la fase del sulfuro bimetálico. El sulfuro bimetálico obtenido, $\text{NiMoS}_x/\text{CTAB}/\text{EtOH_HCl}/\text{N}_2$, producto de la extracción, en presencia de la mezcla EtOH/HCl, presentó la mayor área superficial (169,35 m^2/g).

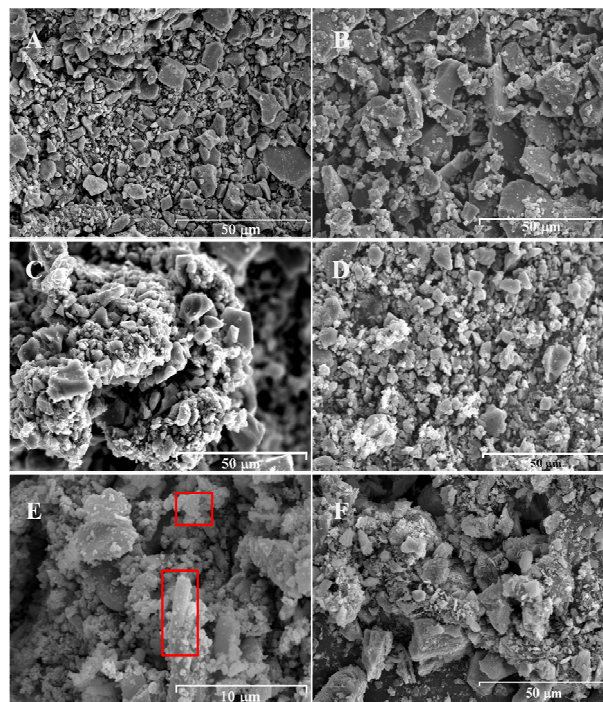


Figura 7. Análisis morfológico de los materiales sintetizados por SEM: A) $\text{NiMoS}_x/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$; B) $\text{NiMoS}_x/\text{Etileng}/\text{N}_2$; C) $\text{NiMoS}_x/\text{CTAB}/\text{Etileng_H}_2\text{O}/\text{N}_2$; D) $\text{NiMoS}_x/\text{CTAB}/\text{EtOH_HCl}/\text{N}_2$; E) $\text{NiMoS}_x/\text{CTAB}/\text{N}_2\text{-Aire}$, y F) $\text{NiMoS}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{N}_2$. Todos los materiales fueron calcinados a 450 °C, durante 4h.

3.5 RAMAN y Composición

El análisis químico, elemental y análisis por EDX, sugiere que en los materiales donde se usó CTAB, como director de estructura (Tabla 1 y Figura 2A), es probable la formación de materiales del tipo

NiMoS_xC_y que está inmerso en una matriz del exceso de carbón por lo que el mismo se comporta a su vez como soporte nanoestructurado (Figura 6C y 6D). La técnica RAMAN, permite evidenciar tales propuestas. La figura 9, muestra una serie de espectros RAMAN, incluyendo carbón grafito y NiMoS_x/H₂O/N₂ (en ausencia de CTAB) en función de la temperatura de calcinación. Para el carbón grafito, también calcinado a 450°C, se observó dos bandas intensas, a 1355 y 1086 cm⁻¹, como consecuencia del desorden de los átomos, característicos para este sistema [29]. Para el NiMoS_x/H₂O/N₂, como muestra de referencia, se observaron bandas características de diversas intensidades a 137,38 (sh), 178,5(s), 290,33(m), 328,18(m) y 660,38 cm⁻¹, para el NiMoS_x.

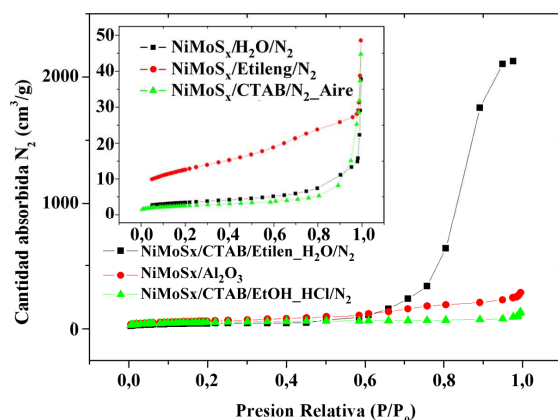


Figura 8. Isotermas de adsorción-desorción de N₂, de los materiales sintetizados

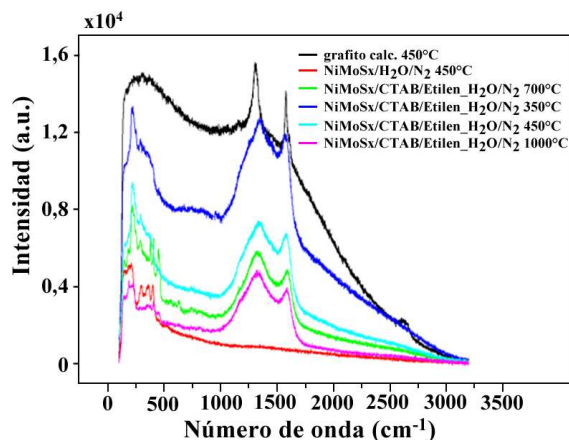


Figura 9. Estudio espectroscópico de RAMAN en función de la temperatura del material NiMoS_x/CTAB/Etileng_H₂O/N₂

Condiciones: Los materiales de referencia fueron calcinados a 450°C en corriente de N₂ con un caudal de 50 ml/min, presión 1 atm, durante 4h, con una rampa de calentamiento de 5°C/min. Todas las demás fases se hicieron en igualdad de condiciones cambiando solo la temperatura de calcinación

Los sistemas análogos, sintetizados en la presencia del CTAB, presentan las bandas del sistema NiMoS_x y dos bandas ensanchadas características del grafito. Estas dos últimas bandas que permiten identificar al carbón de la muestra, sufren desplazamientos de energía no simétricos, como consecuencia de la coordinación del mismo en la estructura de sulfuro metálico.

El ensanchamiento sugiere una diversidad en la coordinación en la red del mismo sulfuro, de manera que es probable plantear la formación de un sulfuro metálicos híbrido. Kelty et al., [30] sugiere la formación de materiales del tipo MoS_xC_y en una reacción de hidrotratamiento producto de la formación de coque durante el proceso y en la síntesis hidrotermal de un sulfuro metálico usando como promotor tiomolibdato de amonio, ATM. A esta fase que es estable bajo condiciones de catálisis la denomina “estado catalíticamente estable” (CSS, acrónimo en inglés). Es probable la formación de un sulfuro bimetalico soportado en un carburo que es estable catalíticamente. La disminución de la intensidad de la banda correspondiente al carbón en las muestras sintetizadas en presencia de CTAB, es consecuencia de la disminución del carbón que no está químicamente unido (en la red polimórfica) de la matriz del híbrido del sulfuro bimetalico. Por otro lado, esta disminución es consecuencia del aumento de temperatura de calcinación, puesto que ocurre en mayor grado la pirolisis del CTAB en la matriz del material. En la tabla 2, se muestra como aumenta la relación en peso S/C, conforme el material fue calcinado a temperaturas mayores. Este resultado es coherente con lo observado en la serie de espectros RAMAN, con una disminución progresiva de la intensidad de la banda de carbón grafito, en la medida que aumenta la temperatura. La calcinación a mayores temperaturas permite “desnudar” al sulfuro bimetalico y mostrar la fase sulfurada tal como se muestra en el difractograma de la figura 3A (1000°C), permitiendo observar el pico de difracción a 14,48° (0 0 2) característico de este tipo de materiales, pero sin la desaparición total de la banda de carbón en el espectro RAMAN.

3.6 Actividad Catalítica

En el presente estudio se verificó la actividad catalítica de los materiales nanoestructurados sintetizados, en términos de conversión en la reacción de hidrodesulfuración, HDS, de un

sustrato modelo constituido por una mezcla de hidrocarburos aromáticos, olefinas, parafinas y sulfuros de diversa naturaleza tal como DBT y alquil-sustituidos como 4,6-DMDBT, que son altamente refractarios [30], observando directamente la desaparición de estos últimos dos sustratos en la matriz del alimento; a tres temperaturas 320, 360 y 400 °C, que suelen ser las temperaturas de reacción usadas en la industria petrolera. Los materiales sulfurados se usaron directamente sin previa sulfuración. El óxido bimetalico fue sulfurado en presencia CS₂/NC₁₀ (10 % peso) con LHSV cerca de 85 h⁻¹ a 400 °C, presión atmosférica durante 6h. Por efectos de comparación de actividad se usó un catalizador de referencia, Cat. Ref., cuyo material fue previamente sulfurado (relación Ni/Mo 0,35 en peso, S_{BET} = 219,35 m²/g). Este último es un catalizador soportado en Al₂O₃.

Tabla 2. Dependencia de la composición del material NiMoS_x/CTAB/Etileng_H₂O/N₂, con la temperatura de calcinación

Temperatura de Calcinación (°C)	Composición				
	%N	%C	%S	Relación Ni/Mo	Relación S/C
450	0,827	16,99	18,41	0,36	1,08
550	0,803	17,37	19,43	0,37	1,11
700	0,747	17,97	21,40	0,36	1,19
1000	0,548	15,22	24,44	0,34	1,61

En la Tabla 3, se muestra la actividad catalítica de todos los materiales sintetizados, haciendo especial énfasis en la actividad orientada a los sustratos más refractarios, a la desulfuración total del alimento y la concentración de azufre restante (ppm).

En general, todos los catalizadores fueron activos en la reacción de HDS y se observó un aumento en la actividad en función de la temperatura de reacción. Al igual, que como lo sugiere la literatura [30], la selectividad de la reacción va dirigida al sustrato menos impedido de los más refractarios. Los catalizadores que mostraron mayor actividad son los bulk NiMoS_x sintetizados en presencia de agua y etilenglicol con conversiones de hasta 80 y 90 %, respectivamente. El aumento observado de actividad del catalizador NiMoS_x/Etilenglicol con respecto al NiMoS_x/H₂O es consecuencia del

aumento en el área superficial (ver Tabla 1). Los catalizadores preparados en presencia de CTAB presentaron una alta actividad cuyas diferencias son probablemente consecuencia del área superficial y de la concentración de la fase metálica presente, como es el caso de NiMoS_x/CTAB/Etileng_H₂O/N₂, con respecto a NiMoS_x/CTAB/EtOH_HCl/N₂, que muestra una mayor actividad en la desulfuración total, siendo este último más selectivo en la desulfuración de los sustratos más refractarios. Conviene destacar, que el catalizador NiMoS_x/CTAB/Etileng_H₂O/N₂ pierde actividad por efecto del aumento de temperaturas, probablemente como consecuencia de la formación de fases estables menos activas a mayores temperaturas. Por otro lado, el catalizador NiMoS_x/CTAB/EtOH_HCl/N₂ mostró un aumento considerable de la actividad cuando la reacción se realizó a mayor temperatura, lo que sugiere que el intermediario catalíticamente activo es formado por efecto de la pérdida de carbón. Con el catalizador NiMoS_x/CTAB/Etileng_H₂O/N₂_Aire, se observó una alta actividad a pesar su baja área, producto de la sinterización del material en el proceso de oxidación. El catalizador NiMoS_x/Al₂O₃/N₂ mostró una baja actividad, como consecuencia de la baja concentración de la fase activa. Los catalizadores que presentaron la mayor actividad en la reacción de HDS, comparado al catalizador de referencia, fueron NiMoS_x/CTAB/EtOH_HCl/N₂ y NiMoS_x/CTAB/EtOH_HCl/N₂, con conversiones a 400°C de 90,01 (46,93 ppm de azufre restante) y 85,39 % (68,63 ppm de azufre restante) de desulfuración total del alimento modelo usado. La figura 10, muestra cómo cambia la actividad de HDS en términos de % total de desulfuración, DS, en función del tiempo, una vez que se ha llegado al estado estacionario, en las mismas condiciones de reacción a 400 °C. Los catalizadores sintetizados en presencia de CTAB, mantuvieron la actividad sin cambios significativos aun a 8 h de reacción. La reacción análoga con los catalizadores bulk sintetizados en presencia de agua y etilenglicol presentan mayor actividad, pero con una desactivación progresiva, consecuencia de la formación de coque en la superficie y a la sinterización del catalizador. El catalizador bimetalico NiMoO₄ sulfurado en presencia de CS₂/NC₁₀, presentó una actividad moderada, con una desactivación abrupta por efecto de la pérdida de la fase sulfurada en el catalizador.

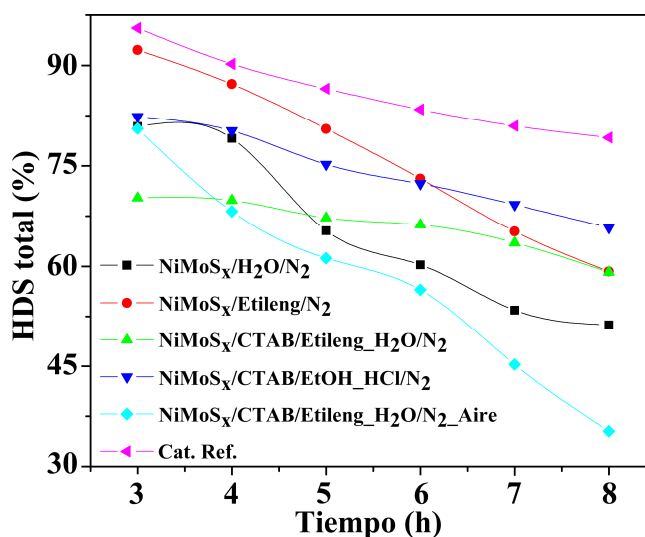


Figura 10. Dependencia de la actividad catalítica en la reacción de HDS total en función del tiempo. Condiciones: 400 °C, 40 bar de presión de H₂, WHSV = 39 h⁻¹

Tabla 3. Actividad catalítica de los sulfuros bimetalicos sintetizados en la reacción de HDS de un sustrato modelo a tres temperaturas de reacción 320, 360 y 400 °C

Catalizador	Temp.(°C)	Conversión			
		Sustratos			
		DBT (%)	4,6-DMDBT (%)	DS Total (%)	Azufre (ppm)*
NiMoS _x /H ₂ O/N ₂	320	76,14	29,68	72,96	127,08
	360	78,57	52,69	81,94	84,88
	400	77,98	34,47	80,69	90,78
NiMoS _x /Etileng/N ₂	320	76,50	51,19	83,87	78,18
	360	86,94	51,52	85,99	65,83
	400	93,23	59,84	90,01	46,93
NiMoS _x /CTAB/Etileng_H ₂ O/N ₂	320	77,68	89,81	74,79	118,51
	360	76,56	54,32	73,25	120,06
	400	75,33	37,85	73,40	125,00
NiMoS _x /Al ₂ O ₃ /N ₂	320	23,41	8,06	29,09	333,29
	360	32,24	14,58	50,41	233,08
	400	60,30	20,41	70,00	140,99
NiMoS _x /CTAB/EtOH_HCl/N ₂	320	27,33	9,03	42,70	269,31
	360	63,84	25,13	74,99	117,56
	400	88,53	44,28	85,39	68,63
NiMoS _x /CTAB/Etileng_H ₂ O/N ₂ _Aire	320	86,34	26,56	75,70	114,20
	360	89,30	33,36	77,45	104,78
	400	93,20	38,77	78,85	84,50
Catalizador de referencia, Cat. Ref.	320	77,01	18,12	73,40	124,99
	360	94,98	68,95	92,33	36,07
	400	95,52	76,00	93,94	28,48

Condiciones: Las temperaturas de reacción fueron 320, 360 y 400 °C, a 40 bar de presión de H₂, WHSV = 39 h⁻¹ y 3h de reacción para llegar al estado estacionario. El catalizador comercial de referencia se denota como Cat. Ref. DS, desulfuración. *ppm de azufre restantes una vez realizada la reacción de HDS.

4. CONCLUSIONES

La síntesis de materiales nanoestructurados NiMoS_x es posible con el uso de agentes directores de estructura, tal como CTAB, generando nuevos materiales, que poseen alta área superficial, con modificaciones sustanciales en su estructura, que le brindan una alta estabilidad térmica, contrastando con los sistemas bulk clásicos.

La estructura de los materiales bulk sintetizados son pobremente cristalinos, siendo sulfuros bimetálicos muy amorfos con estequiometría variable. Las evidencias sugieren la formación carburos, donde el sulfuro está embebido en la matriz de carbón, que además sirve como soporte al sulfuro metálico, cuya fórmula general es del tipo NiMoS_xC_y.

La oxidación controlada de estos materiales, genera nanoestructuras con tamaño de partículas en el orden de los 40 nm, pero durante el proceso de oxidación, ocurre sinterización del material, lo que deriva en una baja área superficial, factor que permite disminuir su actividad catalítica.

Los sulfuros bimetálicos del tipo NiMoS_x en bulk y modificados por la presencia de CTAB, presentan una alta actividad catalítica en la reacción de HDS aun para sustratos tan refractarios como DBT y 4,6-DMDBT, por lo que pueden ser usados en procesos de desulfuración profunda ([S] < 50 ppm). El aumento en la actividad en la reacción de HDS de los materiales sintetizados en presencia de CTAB, está determinada de manera importante, por el área superficial, que estos exhiben.

5. AGRADECIMIENTOS

Por financiamiento otorgado por CDCHTA a través del proyecto C-1510-07-08-B. Al ITQ-UPV-CSIC Valencia-España.

6. REFERENCIAS

- [1]. Choi K.-H., Kunisada N, Korai Y, Mochida I, Nakano K, Catal. Today 2003; 86: 277-286
- [2]. Murali G, Dhar G, Muthu-Kumaran G, Kumar M, Rawat KS, Sharma LD, David-Raju B, Rama-Rao KS, Catal. Today 2005; 99: 309-314.
- [3]. O.Weisser, S. Landa, Sulfide Catalysts: Their Properties and Applications, Pergamon Press, New York, 1973.
- [4]. Hagenbach G, Courty P, Delmon B, J. Catal., 1973; 31: 264
- [5]. Candia R, Clausen B, Tøpsoe H, J. Catal 1982; 77: 564
- [6]. Zdrazil M, Catal. Today 1988; 3: 269
- [7]. Flores-Ortiz LF, Cortés-Jácome MA, Ángeles-Chávez C, Toledo-Antonio JA, Solar Energy Materials & Solar Cells 2006; 90: 813-824
- [8]. Hongtao Y, Yi L, Stephanie B, Inorganic Chemistry, 2008; 47: 5; Genuit D, Igor B, Afanasiev P, Journal of Solid State Chemistry 2005; 178: 2759-2765, Madeira LM, Portela MF, Mazzocchi C, Catalysis Reviews 2004; 46: 53-110
- [9]. Wang S, Changhua A, Yuan J, Materials 2010; 3: 401-433; doi:10.3390/ma3010401
- [10]. Afanasiev P, Xia GF, Berhault G, Jouguet B, Lacroix M, Chem. Mater. 1999; 11: 3216-3219.
- [11]. Puentes VF, Krishnan KM, Alivisatos AP, Science 2001; 29: 2115-2117
- [12]. David Z, Fernandez L, Beltran A, Guillem C, Latorre J, Beltran D, Amoros P, Solid State Sciences 2008; 10: 587-601.
- [13]. Oliviero L, Mariey L, Lelias MA, Aiello S, van Gestel J, Mauge F, Catal. Lett. 2010; 135: 62
- [14]. J. Diaz, resultados no publicados
- [15]. Calvert L, National Research Council of Canada Ottawa, Canada., ICDD Grant-in-Aid (1978); Guillevic J, Acta Crystallogr., 1976; 32: Sec. B
- [16]. New Jersey Zinc C., Parmerton PA, USA, Private Communication, Dana's System of Mineralogy, 7ma Edition
- [17]. Gricenko S, Zap. Vses O-va 1953; 82: 42
- [18]. Klug HP, Alexander LE, X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, John Wiley & Sons, New York, 1962.
- [19]. H. Ehrenberg, I. Svoboda, G. Wltschek, M. Wiesmann, F. Trouw, H. Weitzel, H. Fuess, J. Magn. Mater., 150 (1995) 371
- [20]. Magneli A., et al., Univ. of Uppsala, Sweden., Private Communication
- [21]. Aggarwal G, J. Phys. Chem., 1961; 65: 2105
- [22]. Slack GA, J. Appl. Phys., 1960; 31: 1571
- [23]. Ozkan U, Schrader GL, J. Catal., 1985; 95: 120
- [24]. Portela L, J. Catal., 1995; 156: 24
- [25]. Puella-Polo E, Brito JL, Journal Molecular Catalysis A: Chemical, 2008; 281: 85-92
- [26]. Liang KS, Chianelli RR, Chien FZ, Moss SC, J. Non Cryst. Solids 1986; 9: 251
- [27]. Hanawalt J, Rinn H, Frevel L, Anal. Chem 1938; 10: 457
- [28]. Gregg SJ, Sing KSW, Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, 1982.
- [29]. Tuinstra F, Koenig JL, TJ. Chem. Phys., 1970; 53: 1126; St. Reich, C. Thomsen, Raman spectroscopy of graphite The Royal Society, 71 2004.
- [30]. Kelty SP, Berhault G, Chianelli RR, Applied Catalysis A: General, 2007; 322: 9

- [31]. Ma X, Sakanishi K, Mochida I, Ind. Eng. Chem. Res. 1994; 33: 218, Turaga UT, Song CS, Catal. Today 2003; 86: 265, Knudsen K, Cooper BH, Topsøe H, Applied Catalysis A: General 1999; 189: 205