

## **Carburos de Cobalto-Molibdeno soportados sobre carbón activado: efecto del método de síntesis, velocidad de calentamiento, tipo de precursor de cobalto y agente presulfurante en la hidrodesulfuración de tiofeno**

### **Activated carbon supported cobalt-molybdenum carbides: effect of the synthesis method, heating rate, type of cobalt precursor and presulfiding agent on thiophene hydrodesulfurization**

*Esneyder Puello-Polo <sup>1\*</sup>, Mónica V. Ayala <sup>1</sup>, Joaquín L. Brito <sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Línea de Investigación en Oxi/Hidrotratamiento Catalítico, Grupo de Catálisis y Materiales, Facultad de Ciencias Básicas, Universidad del Atlántico. Antigua vía Puerto Colombia Km 7. Barranquilla, Colombia.

<sup>2</sup> Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies. Centro de Química, IVIC. Apto 21827. Caracas, Venezuela.

(Recibido el 28 de enero de 2013. Aceptado el 17 de enero de 2014)

#### **Resumen**

Se estudió el efecto del método de síntesis, tipo de precursor de cobalto, velocidad de calentamiento y agente presulfurante de carburos de Co-Mo soportados sobre carbón activado en la actividad catalítica de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno. La síntesis se llevó a cabo utilizando los métodos carbotérmico con H<sub>2</sub> y convencional (CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> (1:4)) a 973 K y 1 o 5 K/min. Las fases carburadas se caracterizaron por área específica (B.E.T), difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Las áreas específicas estuvieron dentro de un rango de 266 y 493 m<sup>2</sup>/g relacionadas por el método de síntesis y la velocidad de calentamiento y tipo de precursor de Co, mientras que el análisis por DRX se comprobó la presencia de Co<sub>6</sub>Mo<sub>6</sub>C<sub>2</sub> para carburos obtenido por el método carbotérmico con hidrógeno independientemente de estas variables. XPS mostró tres tipos de señales de molibdeno asignables a Mo<sup>δ+</sup> (0 ≤ δ ≤ 2), Mo<sup>4+</sup> y Mo<sup>6+</sup>, y uno de Co<sup>2+</sup> cuya abundancia estuvo influenciada por el método de síntesis y el tipo de precursor de Co. Por otro lado, XPS reveló que los carburos obtenidos a partir de precursores de sulfato de Co retienen azufre sobre su superficie como S<sup>2-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Los ensayos de HDS de tiofeno mostraron que carburos obtenidos

---

\* Autor en correspondencia: teléfono: + 57 +5 + 3197010 ext. 1028, correo electrónico: snypollqco@yahoo.com. (E. Puello).

por precursores de sulfato de Co a 1K/min y el método carbotérmico con  $H_2$  fueron los de mayor actividad que los obtenidos por el método convencional cuando se activó con  $CS_2/H_2$  o  $H_2S/H_2$ .

----- **Palabras clave:** Hidrodesulfuración, carburos de Co-Mo, carbón activado, agente presulfurante, métodos de síntesis, velocidad de calentamiento, tipo de precursor de Co

### Abstract

This work studied the Effect of the presulfiding agent, type of precursor (sulfate vs. nitrate of promotor), synthesis method (conventional vs. carbothermal carbiding) and heating rate in the hydrodesulfurization of thiophene over activated carbon supported cobalt-molybdenum carbides. The synthesis was carried out using the methods conventional ( $CH_4/H_2$  (1:4)) and carbothermal with  $H_2$  at 973 K and 1 or 5 K/min. The carbided phases were characterized by surface area (B.E.T), X-ray Diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The surface areas were within a rank of 266 and 493m<sup>2</sup>/g, whereas the XRD analysis verified the presence of  $Co_6Mo_6C_2$  for carbides obtained by carbothermal method independently of these variables. The XPS showed the presence on the surface of:  $Mo^{6+}$ ,  $Mo^{4+}$  and  $Mo^{6+}$ , and  $Co^{2+}$  whose abundance was influenced by the synthesis method and type of precursor. On the order hand, XPS revealed that the carbides obtained by sulfate precursor retained sulfur on the surface as  $S^{2-}$  and  $SO_4^{2-}$ . Tests of thiophene HDS showed that carbides obtained by the carbothermal method had higher activity than those obtained by the conventional method when it was activated with  $CS_2/H_2$  and inversely when used  $H_2S/H_2$ .

----- **Keywords:** Hydrodesulfurization, Co-Mo carbides, activated carbon, presulfiding agent, synthesis methods, heating rate, Co precursor type

### Introducción

Durante la combustión de los derivados del petróleo, se generan óxidos de azufre ( $SO_x$ ) causantes de algunos de los efectos más perjudiciales atribuidos a la contaminación atmosférica del aire como la lluvia ácida, que ocasiona daños a la salud de los seres vivos y al ecosistema [1]. Como solución a tales efectos, se han implementado estatutos sobre el contenido máximo de azufre en combustibles, es por ello que el proceso catalítico de hidrodesulfuración (HDS) utilizado ampliamente en las refinerías para disminuir las cargas de azufre en los combustibles, está enfrentando fuertes desafíos

por la utilización de fracciones pesadas de petróleo (alto contenido de azufre) para obtener gasolina y otros destilados de mayor valor comercial debido al agotamiento progresivo de las reservas de crudo liviano a nivel mundial [1]. En los últimos treinta años se han hecho mejoramientos sustanciales a los catalizadores tradicionales de hidrodesulfuración ( $Ni(Co)Mo(W)-S/Al_2O_3$ ), que a pesar de tener buena actividad catalítica hacia HDS han mostrado baja reactividad frente a moléculas complejas azufradas contenidas en las cargas de petróleo [2]. En Latinoamérica, las reservas de petróleo en su gran mayoría son pesadas y extrapesadas, así que, valorizar estos crudos de baja calidad explica el gran interés a

nivel científico en los últimos años por el proceso de HDS, más que todo en el diseño de nuevos catalizadores que sirvan como alternativa para satisfacer las normas ambientales sobre emisiones de azufre y en este sentido algunos estudios sobre HDS han demostrado que los carburos a base de molibdeno son buenos candidatos por su excelente estabilidad térmica y resistencia al envenenamiento por azufre [2]. El sitio activo en reacciones HDS es aún materia de debate [3, 4], es por ello que muchas investigaciones en catalizadores de HDS están encaminadas hacia este propósito.

El desarrollo como catalizadores de los carburos metálicos está en progreso y el tipo de soporte es una de las variables importantes a modificar en busca de optimizar sus propiedades catalíticas. Una de las alternativas, es el carbón activado que ha despertado un gran interés en los últimos años como soporte por sus propiedades fisicoquímicas excelentes [5]. Muchos estudios han demostrado que las propiedades catalíticas de los carburos dependen considerablemente de su estructura superficial y ésta a su vez del método de preparación [6, 7], por tal motivo el propósito de esta investigación fue evaluar el efecto del método de síntesis y tipo de precursor de carburos Co-Mo soportados sobre carbón activado en la actividad HDS de tiofeno, variando el proceso de activación. En este sentido, resulta interesante un estudio sistemático de la preparación de carburos soportados a base de cobalto-molibdeno que permitan enriquecer de información a la catálisis heterogénea y la academia con todo lo concerniente a los procesos involucrados en la síntesis, actividades catalíticas y naturaleza del sitio activo en HDS de estos materiales.

## Experimentación

### ***Síntesis del precursor de Cobalto-Molibdeno soportado sobre carbón activado***

Los precursores bimetálicos soportados sobre el carbón activado [8], fueron preparados por

el método de co-precipitación a pH 7. Las soluciones acuosas de heptamolibdato de amonio (HMA) y sulfato de cobalto o nitrato de cobalto se adicionaron simultáneamente en una relación  $M/(M+Mo) = 0.25$  (12% p/p Co y 20% p/p Mo), a carbón activado microporoso (Merck:  $899\text{m}^2/\text{g}$ ,  $0.57\text{cm}^3/\text{g}$ ,  $7.95\text{Å}$ ). La suspensión obtenida se agitó cuidadosamente a 353 K por 2 horas y una vez transcurrido el tiempo de impregnación se eliminó el solvente por evaporación e inmediatamente se secó a  $120^\circ\text{C}$  por 12 horas [9].

### ***Síntesis de carburos de Cobalto-Molibdeno soportados sobre carbón activado***

Las fases carburadas de molibdeno soportadas sobre carbón activado fueron preparadas por los métodos de reducción carbotérmica con hidrógeno [10, 11] y carburación convencional [12] con la mezcla  $\text{CH}_4(20\%\text{vol})/\text{H}_2$  en un horno eléctrico vertical con controlador de temperatura, en el cual se colocó un reactor de cuarzo con lecho de fibra de cuarzo:

#### *Método convencional de carburación (MC)*

Se colocó la especie precursora de Cobalto-Molibdeno en el reactor de cuarzo calentando hasta 973 K a 5 K/min, mientras se pasaban 100mL/minuto de  $\text{CH}_4(20\%\text{vol})/\text{H}_2$ . Una vez alcanzada esta temperatura y mantenida por 1 hora, la muestra se enfrió hasta temperatura ambiente y se pasivó con 50mL/minuto de  $\text{O}_2(1\%\text{vol})/\text{Ar}$ .

#### *Método de reducción carbotérmica con hidrógeno (MCH)*

Se colocó el precursor de Cobalto-Molibdeno en el reactor de cuarzo y se pasó 100mL/minuto de  $\text{H}_2$  puro calentando hasta 973 K a 5 K/min. Una vez alcanzada la temperatura, se mantuvo por 1 hora e inmediatamente se enfrió hasta temperatura ambiente y se pasivó con 50mL/minuto de  $\text{O}_2(1\%\text{vol})/\text{Ar}$ .

Las muestras se etiquetaron como CoMo-P-M-V, donde CoMo son los metales del carburo, P el tipo de precursor de Co, M el método de síntesis y V la velocidad de calentamiento para la síntesis del carburo.

### **Caracterización de carburos de cobalto-molibdeno soportados sobre carbón activado**

#### **Medición del área específica por el método de B.E.T**

Esta técnica de análisis permitió conocer el área disponible de adsorción que tiene el catalizador, para ello se utilizó el método de B.E.T. Las medidas se realizaron en un ASAP Micromeritics 2010 por adsorción de N<sub>2</sub> a la temperatura de 77K.

#### **Difracción de rayos X (DRX)**

El análisis por difracción de rayos X de polvos permitió identificar las distintas fases cristalinas de los precursores y carburos. Este análisis se hizo en un difractor SIEMENS 5005D utilizando la radiación K $\alpha$  del Cu (1.5456Å). Se tomaron difractogramas dentro del rango de 2 $\theta$ = 10-90°.

#### **Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)**

Se utilizó para determinar el estado de oxidación, tipo de compuesto y el ambiente químico de los metales que constituyen la superficie del catalizador. Estos análisis se realizaron en un equipo marca VG- ESCALAB modelo 220 i-XL, empleando radiación K $\alpha$  de aluminio.

### **Ensayos de actividad catalítica de cobalto-molibdeno soportados sobre carbón activado**

250 mg de carburo fueron activados/presulfurados [13] en un reactor de flujo continuo y lecho fijo a 673 K por 2 horas con 100mL/min de CS<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (1%vol) y H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> (10%vol), respectivamente.

Una vez se presulfuró la muestra, se midió su actividad catalítica en HDS, introduciendo al reactor a 673 K y presión atmosférica, 100mL/minuto de una mezcla compuesta por tiofeno (2.27vol%)/H<sub>2</sub>. Las actividades catalíticas en HDS de Tiofeno después de 2h de reacción (estado estacionario) fueron expresadas como moles de Tiofeno convertidos a productos por gramos de catalizador por minutos (*mol Th conv/gcat•min*). El monitoreo de Tiofeno durante el transcurso de reacción se hizo cada 10min por cromatografía de gases, utilizando un cromatógrafo VARIAN-3700 con detector FID y una columna empacada (Porapak) a 443 K utilizando N<sub>2</sub> como gas de arrastre.

## **Resultados y discusión**

### **Área específica por B.E.T**

En la tabla 1 se observa que las áreas específicas para los sólidos obtenidos a partir de precursores de sulfato de Co e independiente del método de síntesis resultaron mayores que los obtenidos por precursor de nitrato de Co. Una de las causas en la disminución de su área específica para los sólidos obtenidos por el método carbotérmico con hidrogeno puede ser que esté relacionada con la gasificación de la matriz, fenómeno que se observa claramente a menor velocidad de calentamiento (1K/min) y/o por la deposición de carbón grafitico como se ha demostrado en muchos estudios recientes [14].

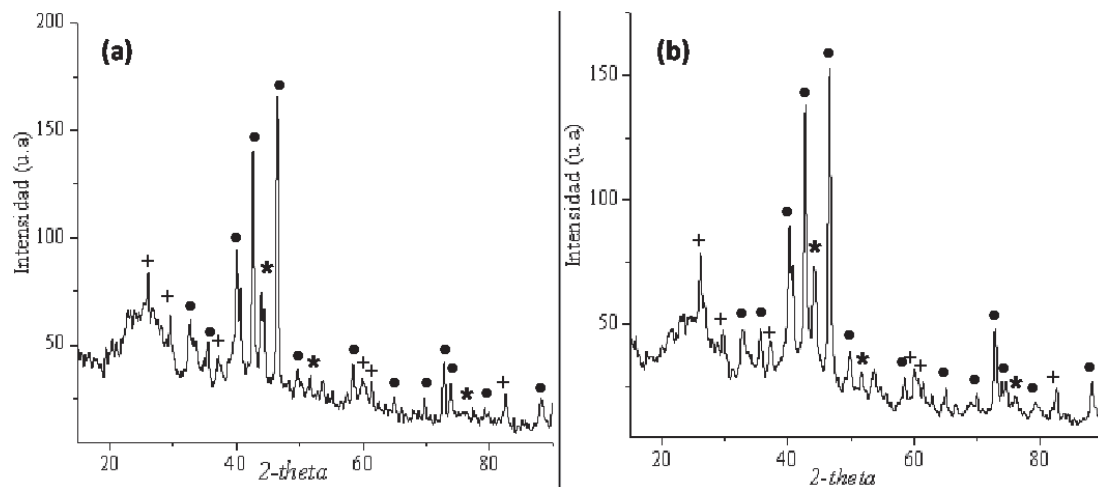
**Tabla 1** Área específica de las fases carburadas de Co-Mo/C-A obtenidas por los MCH y MC a 5 K / minutos e impregnado a pH 7

<b>Sólido</b>	<b>Área específica (m<sup>2</sup>/g)</b>
CoMo-S-MC-1	493
CoMo-S-MC-5	321
CoMo-S-MCH-1	320
CoMo-S-MCH-5	342
CoMo-N-MCH-5	266
CoMo-N-MC-5	273
CoMo-N-MCH-5	266

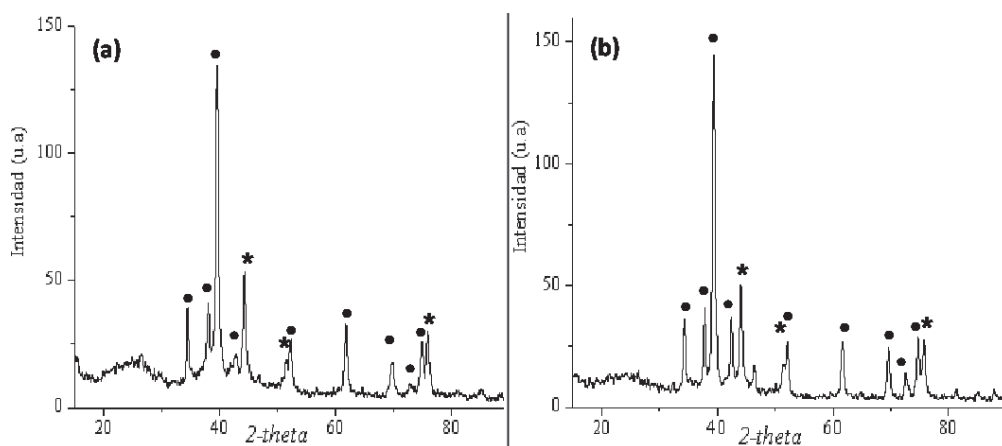
### Análisis de difracción de rayos X (DRX)

Las figuras 1 y 2 muestran resultados selectos de carburos de Co-Mo soportados variando el método de síntesis, velocidad de calentamiento (se obtuvieron las mismas fases cristalinas independiente de su variación) y tipo de precursor de cobalto. Las especies carburadas y soportadas de cobalto-molibdeno provenientes de precursores de sulfato de Co mostradas en la figura 1(a-b) coinciden con las señales de difracción [15], de  $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}_2$  (PDF N° 80-0339) con  $2\theta = 42,30; 39,89; 46,39; 72,44; 35,34; 32,35; 27,85; 87,71; 64,67; 69,49; 59,64; 49,39; 74,11; 78,75$ ; Co (PDF N° 15-0806) con  $2\theta = 44,22; 51,52; 75,85$  y  $\text{CoSO}_4$  (PDF N° 01-0619) con  $2\theta = 26,17; 29,06; 38,29; 60,49; 61,80; 82,50$ . Por otro lado, el análisis por DRX de las fases carburadas obtenidas a partir de precursores de nitrato de Co se puede ver en la figura 2(a-b), las cual permite apreciar la formación de una mezcla de fases constituidas por  $\text{Mo}_2\text{C}$  (PDF N° 11-0680) con valores  $2\theta = 39,49; 37,93; 34,47;$

$52,23; 69,64; 72,52; 74,74; 61,65$  y el metal promotor, es decir, Co (PDF N° 15-0806). En las figuras puede verse que los picos de difracción de las especies carburadas se hacen menos intensos y ligeramente anchos respecto al fondo para las muestras obtenidas por el método carbotérmico con  $\text{H}_2$  y menores velocidades de calentamiento, mientras que las fases carburadas por el método convencional a velocidades de calentamiento mayores los picos de difracción son ligeramente estrechos y definidos respecto al fondo, lo cual puede estar asociado con su cristalinidad y tamaño de partícula. En las figuras 1 y 2 se observa que los cambio de fases cristalinas se debe al tipo de precursor de cobalto utilizado independiente del método de síntesis y la velocidad de calentamiento. Por otro lado, Las figuras 1 y 2 exhiben a ángulos de difracción menores (entre  $15^\circ$  y  $30^\circ$ ), una señal ancha característica del carbón activado con mayor intensidad para los sólidos obtenidos a partir de precursor de sulfato de cobalto, comprobando que los carburos están soportados sobre carbón activado.



**Figura 1** DRX para la fase carburada de Co-Mo soportada sobre carbón activado utilizando precursor de sulfato: a) MC a 1K/min y b) MCH a 5K/min.  $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}_2$ (•), Co(\*),  $\text{CoSO}_4$ (+)

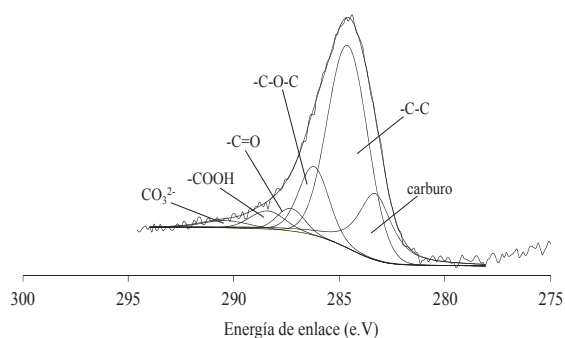


**Figura 2** DRX para la fase carburada de Co-Mo soportada sobre carbón activado utilizando precursor de nitrato: a) MC a 5K/min y b) MCH a 1K/min.  $Mo_2C$ (•),  $Co$ (\*)

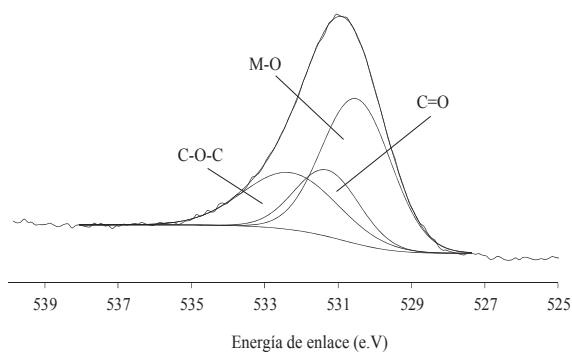
### **Análisis de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)**

Las figuras de 3 a 7 muestran los espectros típicos de XPS para carbono ( $C1s$ ), oxígeno ( $O1s$ ), molibdeno ( $Mo3d_{5/2}$ ), cobalto ( $Co2p_{3/2}$ ) y azufre ( $S2p_{3/2}$ ) de los carburados obtenidos, independientemente del

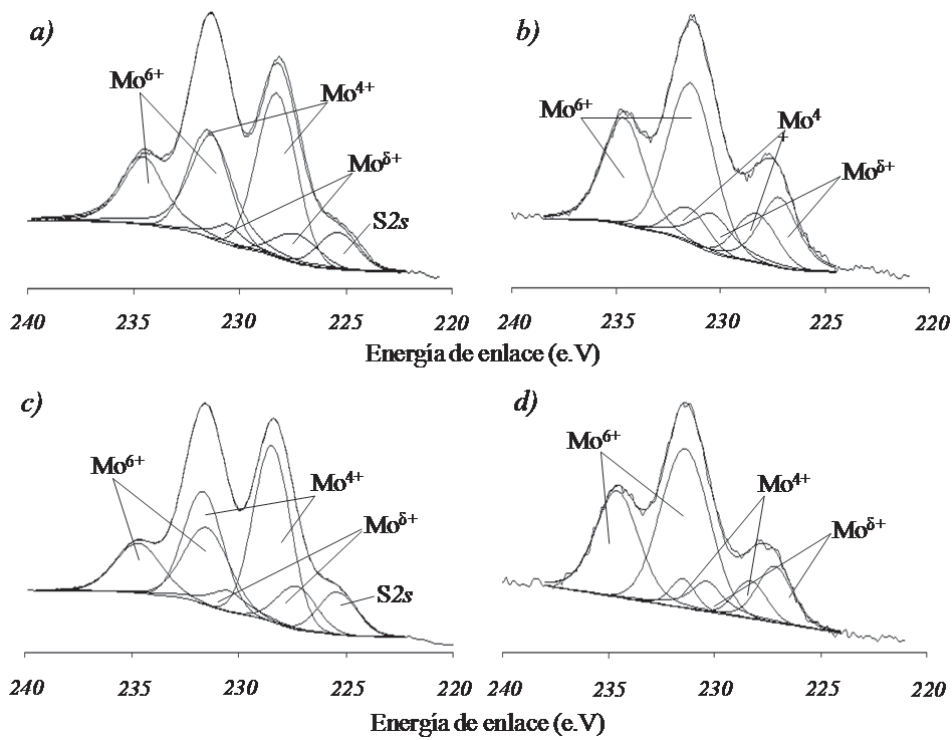
método de síntesis, velocidad de calentamiento y tipo de precursor presentan los mismos patrones característicos de este tipo de materiales analizados por XPS solo con variación de las proporciones de una determinada especie en la superficie, como se observa para las regiones  $C1s$ ,  $O1s$  y  $Co2p_{3/2}$  en las figuras 3, 4 y 7.



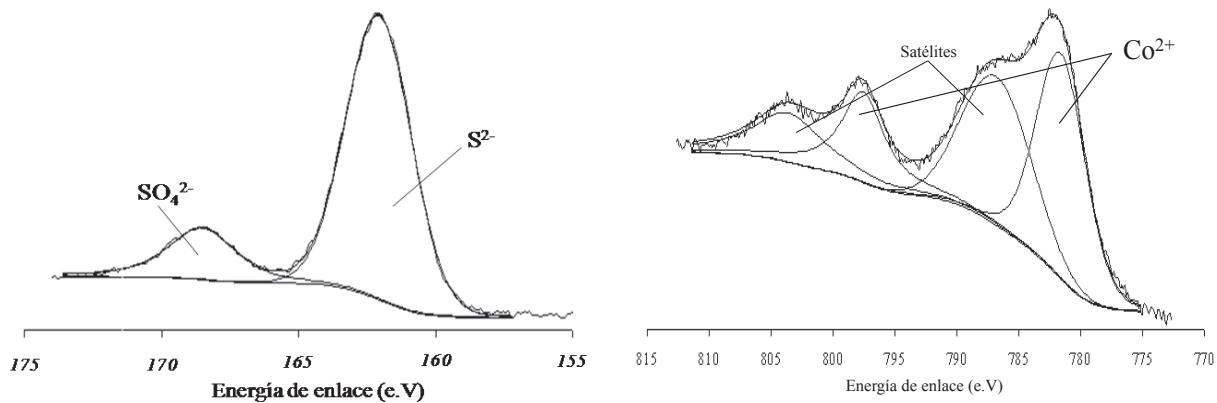
**Figura 3** Espectros XPS de la región  $C1s$  para fases Co-Mo carburadas y soportadas sobre carbón activado variando el método de síntesis, velocidad de calentamiento y el tipo de precursor de Co



**Figura 4** Espectros XPS de la región  $O1s$  para fases Co-Mo carburadas y soportadas sobre carbón activado variando el método de síntesis, velocidad de calentamiento y el tipo de precursor de Co



**Figura 5** Espectros XPS de la región Mo  $3d_{5/2}$  para fases Co-Mo carburadas y soportadas sobre carbón activado: a) MC-S-5, b) MC-N-1, c) MCH-S-1 y d) MCH-N-5



**Figura 6** Espectro XPS de la región de S  $2p_{3/2}$  para los carburos de Co-Mo soportados sobre carbón activado obtenidas a partir de precursores de Co-sulfato variando el método de carburación y velocidad de calentamiento

**Figura 7** Espectros XPS de la región Co  $2p_{3/2}$  para fases Co-Mo carburadas y soportadas sobre carbón activado variando el método de síntesis, velocidad de calentamiento y tipo de precursor de Co

En las figura 3 muestran los grupos superficiales típicos de carbono después de hacer la

deconvolución del espectro de XPS de C1s de los precursores y carburos sintetizados por los métodos de síntesis convencional y carbotérmico con hidrógeno [16, 17]. Los grupos superficiales observados pueden ser asignados a: carbón carbídico, pico I (283.3); carbón grafitico, pico II (284.6); carbono presente en grupos éter y fenólicos, pico III (286.1-286.3); carbono presente en grupos carbonilos o quinonas, pico IV (287.3-287.6); carbono de grupos carboxilos o éster, pico V (288.4-288.9); carbón presente en grupos carbonatos y/o CO y CO<sub>2</sub> adsorbido, pico VI (290.4-290.8). Para el soporte y el precursor de CoMo soportado reportaron la presencia de cinco picos en la región C1s correspondientes a los grupos funcionales entre II-VI, y se observó que el precursor de CoMo tiene menor proporción de grupos III, IV y V que el soporte, lo que permite asumir que es debido al anclaje de la fase activa sobre estos grupos funcionales [18], mientras que mientras que los grupos asignables a los picos III, V y VI para las fases carburadas resultaron de menor proporción, siendo más baja la abundancia para el grupo V al perder grupos oxigenados por acción del proceso de reducción (métodos de síntesis), al que es sometido el material para obtener el carburo.

En la figura 4 se observa un espectro XPS en la región O1s característico de las especies superficiales oxigenadas presentes en los precursores y carburos en esta investigación [16, 17, 19]. Los grupos superficiales observados pueden ser asignados a oxígeno enlazado al metal, pico I (530.5); C=O de carbonilo, cetona, lactona, pico II (531.2-531.6); oxígeno enlazado a grupos C-OH y/o C-O-C, pico III (532.2-533.4); oxígeno quimisorbido o moléculas de agua adsorbidas en la superficie, pico IV (534.6-535.4). Aquí no se muestra todas las figuras de todos los sólidos carburados, sin embargo se puede decir que la velocidad de calentamiento para generar el carburo en la distribución de grupos oxigenados, es decir, como a 5°C/min hay menos exposición al proceso de carburación hay mayor proporción de los grupos carbonilos (III) y éteres (IV) que se mantienen estables a las temperaturas de carburación utilizadas en la síntesis [20].

La figura 5 para la región Mo 3d<sub>5/2</sub> presenta resultados selectos de carburos de Co-Mo soportados variando el método de síntesis, velocidad de calentamiento y tipo de precursor, las cuales exhiben tres señales asignables a [21, 22]: Mo<sup>δ+</sup> (228,2eV) atribuida a la fase de carburo (0≤δ≤2), Mo<sup>4+</sup> (229,3eV) a oxocarburo y/o sulfuro de Mo, Mo<sup>6+</sup> (232,5eV) a MoO<sub>3</sub>. En las fases carburadas bimetalicas provenientes de precursores de sulfato de Co el espectro XPS en la región Mo 3d presenta un pico correspondiente a S 2s a energía de enlace 226.3eV atribuible a especies S<sup>2-</sup> que son corroboradas con la aparición de dos bandas en la región S 2p<sub>3/2</sub> a 162 eV y 169 eV debidas a S<sup>2-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, respectivamente (ver figura 6) [16]; es importante aclarar que la presencia de azufre en estas muestras no es debida a un tratamiento de activación/sulfuración, ya que dicho precursor de Co es obtenido es una sal de sulfato, sumado a que estas especies no se sometieron a un proceso de calcinación antes de la carburación, lo que ayudó a formar sulfuros metálicos y/o retener azufre en los microporos del soporte por el *efecto sink* [23].

En la tabla 2 se observa la influencia del tipo de precursor, el método de síntesis y velocidad de calentamiento en la proporción de las especies encontradas en la superficie del carburo, siendo mayor para carburos proveniente de precursor de sulfato de Co y menor velocidad de calentamiento (1K/min), notándose en el mismo sentido la proporción de especies Mo<sup>4+</sup>. El estado de oxidación del promotor en la superficie [24, 25], de los carburos Co-Mo puede ser asignado a Co<sup>2+</sup> (781.5) a CoMoO<sub>4</sub>, la cual es una fase importante porque promueve la formación de especies “Co-Mo-S” durante la activación y/o reacción HDS [26], aun cuando este cobalto superficial provenga del cobalto metálico y/o de la mezcla de metal y fase carburada presentes en el “bulk” del material. La proporción relativa de Co<sup>2+</sup> y S en muestras obtenidas a partir de precursores de sulfato disminuye cuando se varía el tipo de precursor de Co utilizando el mismo método de síntesis, éstos puede estar relacionado con la mayor actividad catalíticas para las especies obtenidas por el MCH.



**Tabla 2** Abundancia porcentual de las especies de molibdeno, promotor (Co) y azufre para las fases carburadas de Co-Mo obtenidas por el MC y MCH a 5 K/min y pH de impregnación 7 variando el tipo de precursor de Co

Catalizador	Mo 3d5/2			Co	S
				2p3/2	2p3/2
	Mo <sup>5+</sup>	Mo <sup>4+</sup>	Mo <sup>6+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Total
CoMo-S-MC-1	1,20	3,80	2,90	0,65	-
CoMo-S-MC-5	0,85	3,10	1,80	1,22	17,35
CoMo-S-MCH-1	1,10	5,50	2,10	5,06	-
CoMo-S-MCH-5	0,50	2,10	1,20	1,71	23,67
CoMo-N-MC-5	0,38	0,28	0,85	0,65	-
CoMo-N-MCH-5	0,27	0,31	0,80	1,24	-

**Actividad catalítica de hidrodesulfuración de tiofeno para carburos de Cobalto-Molibdeno soportado sobre carbón activado variando el tipo de precursor de Co y el método de síntesis**

Los carburos metálicos antes de la reacción HDS fueron activados/presulfurados a 673 K por 2 horas con 100mL/min de CS<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> para garantizar una mayor sulfuración de las fases oxídicas a nivel superficial, no obstante todo el azufre incorporado al sólido no es utilizado para formar fase activa y este atrapado dentro de la matriz del soporte por el “efecto sink” [23],

como ha sido demostrado por resultados de análisis elemental [27]. En la tabla 3 se observa la influencia del método de síntesis, tipo de precursor de Co, velocidad de calentamiento y agente presulfurante en la actividad catalítica de HDS de tiofeno expresada como *mol Th conv/g Cat•min*. Los catalizadores con mayor actividad fueron los carburos sintetizados a partir de precursor de sulfato de Co independientemente de la velocidad de calentamiento y el método de síntesis, utilizando como agente presulfurante CS<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, mientras que al usar H<sub>2</sub>S solo se observa la misma proyección cuando el carburo es sintetizado con una velocidad de calentamiento de 1°C/min. El hecho antes observado en las actividades catalíticas, posiblemente puede ser explicado por la abundancia de especies superficiales de molibdeno en los carburos (análisis XPS) para un método de síntesis en particular, debido a que las fases cristalinas observadas por DRX son las mismas y las obtenidas por precursores de sulfato presentaron azufre en la superficie. Otro aspecto de suma importancia, es que al tener especies de bajo estado de oxidación (Mo<sup>δ+</sup> y Mo<sup>4+</sup>) y Co<sup>2+</sup> en mayor proporción en los carburos obtenidos por el método carbotérmico, se garantiza una mejor presulfuración de la superficie oxidada del carburo, es decir, el sulfuro podría estar soportado sobre el carburo y puede ser expuesto como los sitios activos de carburos durante la catálisis de HDS [3, 4, 27, 28], ya sea por la formación de una fase carbosulfurada o mezcla íntima entre los sulfuros y carburos metálicos.

**Tabla 3** Actividad catalítica de los sólidos carburados de Co-Mo obtenidos por los MCH y MC variando el tipo de precursor de cobalto (sulfato y nitrato) e impregnados a pH 7

Catalizador	Propiedad catalítica HDS/Tipo de agente presulfurante			
	CS <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>		H <sub>2</sub> S/H <sub>2</sub>	
	%Conversión	mol de Th conv/gCat•min x10 <sup>6</sup>	%Conversión	mol de Th conv/gCat•minx10 <sup>6</sup>
CoMo-S-MC-1	37	123	34	113
CoMo-S-MC-5	36	119	32	106
CoMo-S-MCH-1	40	133	37	123
CoMo-S-MCH-5	41	136	27	90
CoMo-N-MC-5	22	73	-	-
CoMo-N-MCH-1	18	60	-	-
CoMo-N-MCH-5	22	73	-	-

## Conclusiones

Los resultados de DRX mostraron que los sólidos provenientes de precursores de sulfato permiten obtener fases bimetálicas  $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}_2$ , mientras que los carburos obtenidos a partir de precursores de nitrato generan una mezcla de  $\text{Mo}_2\text{C}$  y Co metálico.

Los carburos obtenidos por precursores de cobalto tipo nitrato obtenidos por el MC presentaron mayor área específica entre 212 y 276  $\text{m}^2/\text{g}$ .

La concentración superficial obtenida por XPS de especies de Mo ( $\text{Mo}^{\delta+}$ ,  $\text{Mo}^{4+}$  y  $\text{Mo}^6$ ) y Co ( $\text{Co}^{2+}$ ) estuvo influenciada por el método de síntesis y tipo de precursor.

Las fases bimetálicas de carburos sintetizadas a partir de precursores a base de sulfatos retienen azufre a nivel superficial del tipo  $\text{S}^{2-}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , junto con fase  $\text{CoSO}_4$  observada por DRX.

La actividad HDS estuvo influenciada por el tipo de precursor, método de síntesis y agente presulfurante en el orden: agente presulfurante  $\text{CS}_2/\text{H}_2$  es  $\text{CoMo-S-MCH-5} > \text{CoMo-S-MCH-1} > \text{CoMo-S-MC-5} > \text{CoMo-S-MC-1} > \text{CoMo-N-MCH-5} \sim \text{CoMo-N-MC-5} > \text{CoMo-N-MCH-5}$ , mientras que agente presulfurante  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  es  $\text{CoMo-S-MCH-1} > \text{CoMo-S-MCH-5} > \text{CoMo-S-MC-1} > \text{CoMo-S-MC-5}$ .

La fase activa en hidrodesulfuración es una mezcla de carburos con la superficie sulfurada o carbosulfuros.

## Agradecimientos

Los autores agradecen a FONACIT por el financiamiento a través del proyecto G-2000001537. E.P.P. personalmente agradece a Ofelia Polo (Q.E.P.D) por la vida, Eleine Severino (A.E), E.E.V.P.M.M y la Universidad del Atlántico-Programa de Química por ser mi casa de estudio y trabajo.

## Referencias

1. I. Babich, J. Moulijn. "Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review". *Fuel*. Vol. 82. 2003. pp. 607-631.
2. E. Furimsky. "Metal carbides and nitrides as potential catalysts for hydroprocessing". *Appl. Catal. A: Gen.* Vol. 240. 2003. pp. 1-28.
3. P. Liu, J. Rodríguez, J. Muckerman. "Sulfur adsorption and sulfidation of transition metal carbides as hydrotreating catalysts". *J. Mol. Catal. A: Chem.* Vol. 239. 2005. pp. 116-124.
4. V. Sundaramurthy, A. Dalai, J. Adjaye. "Effect of phosphorus addition on the hydrotreating activity of  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  carbide catalyst". *Catal. Today*. Vol. 125. 2007. pp. 239-247.
5. L. Kaluza, M. Zdrzil. "Carbon-supported Mo catalysts prepared by a new impregnation method using a  $\text{MoO}_3$ /water slurry: saturated loading, hydrodesulfurization activity and promotion by Co". *Carbon*. Vol. 39. 2001. pp. 2023-2034.
6. P. Aegerter, W. Quigley, G. Simpson, D. Ziegler, J. Logan, K. McCrea, S. Glazier, M. Bussell. "Thiophene Hydrodesulfurization over Alumina-Supported Molybdenum Carbide and Nitride Catalysts: Adsorption Sites, Catalytic Activities, and Nature of the Active Surface". *J. Catal.* Vol. 164. 1996. pp. 109-121.
7. C. Sayag, M. Benkhaled, S. Suppan, J. Trawczynski, G. Djéga. "Comparative kinetic study of the hydrodenitrogenation of indole over activated carbon black composites (CBC) supported molybdenum carbides". *App. Catal. A: Gen.* Vol. 275. 2004. pp. 15-24.
8. Z. Sarbak. "Characterisation of thermal properties of oxide, reduced and sulphided forms of alumina supported  $\text{Co}(\text{Ni})\text{-Mo}(\text{W})$  catalysts prepared by coprecipitation". *Thermochim. Acta*. Vol. 379. 2001. pp. 1-5.
9. J. Laine, F. Severino, M. Labady, J. Gallardo. "The synergistic participation of the support in sulfided  $\text{Ni-Mo}/\text{C}$  hydrodesulfurization catalysts". *J. Catal.* Vol. 138. 1992. pp. 145-149.
10. D. Mordenti, D. Brodzki, G. Djéga. "New Synthesis of  $\text{Mo}_2\text{C}$  14 nm in Average Size Supported on a High Specific Surface Area Carbon Material". *J. Solid State Chem.* Vol. 141. 1998. pp. 114-120.
11. C. Liang, P. Ying, C. Li. "Nanostructured  $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$  Prepared by Carbothermal Hydrogen Reduction on

- Ultrahigh Surface Area Carbon Material". *Chem. Mat.* Vol. 14. 2002. pp. 3148-3151.
12. L. Volpe, M. Boudart. "Compounds of molybdenum and tungsten with high specific surface area: II. Carbides". *J. Solid State Chem.* Vol. 59. 1985. pp. 348-356.
  13. S. Texier, G. Berhault, G. Pérot, V. Harlé, F. Diehl. "Activation of alumina-supported hydrotreating catalysts by organosulfides: comparison with H<sub>2</sub>S and effect of different solvents". *J. Catal.* Vol. 223. 2004. pp. 404-418.
  14. J. Lee, L. Volpe, F. Ribeiro, M. Boudart. "Molybdenum carbide catalysts: II. Topotactic synthesis of unsupported powders". *J. Catal.* Vol. 112. 1988. pp. 44-53.
  15. Power Diffraction File. Ed. Newtown Square, Philadelphia, USA. 1995.
  16. S. Biniak, G. Szymański, J. Siedlewski, A. Świątkowski. "The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups". *Carbon.* Vol. 35. 1997. pp. 1799-1810.
  17. Z. Yue, W. Jiang, L. Wang, S. Gardner, C. Pittman. "Surface characterization of electrochemically oxidized carbon fibers". *Carbon.* Vol. 37. 1999. pp. 1785-1796.
  18. S. Suppan, J. Trawczyński, J. Kaczmarczyk, G. Djéga, A. Hynaux, C. Sayag. "Effect of carbon black composite (CBC) support properties on hydrodesulfurization performance of sulfided Mo and Co, and carburized Mo, catalysts". *Applied Catalysis A: General.* Vol. 280. 2005. pp. 209-214.
  19. P. Delporte, F. Meunier, C. Pham, P. Vennegues, M. Ledoux, J. Guille. "Physical characterization of molybdenum oxycarbide catalyst; TEM, XRD and XPS". *Catalysis Today.* Vol. 23. 1995. pp. 251-267.
  20. J. Figueiredo, J. Rivera, M. Ferro. "Gasification of active carbons of different texture impregnated with nickel, cobalt and iron". *Carbon.* Vol. 23. 1995. pp. 251-267.
  21. L. Portela, P. Grange, B. Delmon. "XPS and NO Adsorption Studies on Alumina-Supported Co-Mo Catalysts Sulfided by Different Procedures". *J. Catal.* Vol. 156. 1995. pp. 243-254.
  22. P. Da Costa, J. Manoli, C. Potvin, G. Djéga. "Deep HDS on doped molybdenum carbides: From probe molecules to real feedstocks". *Catal. Today.* Vol. 107-108. 2005. pp. 520-530.
  23. J. Laine, M. Labady, F. Severino, S. Yunes. "Sink Effect in Activated Carbon-Supported Hydrodesulfurization Catalysts". *J. Catal.* Vol. 166. 1997. pp. 384-387.
  24. B. Weckhuysen, D. Wang, M. Rosynek, J. Lunsford. "Conversion of Methane to Benzene over Transition Metal Ion ZSM-5 Zeolites: II. Catalyst Characterization by X-Ray Photoelectron Spectroscopy". *J. Catal.* Vol. 175. 1998. pp. 347-351.
  25. Y. Al-Zeghayer, P. Sunderland, W. Al-Masry, F. Al-Mubaddel, A. Ibrahim, B. Bhartiya, B. Jibril. "Activity of CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a catalyst in hydrodesulfurization: effects of Co/Mo ratio and drying condition". *Appl. Catal. A: Gen.* Vol. 282. 2005. pp. 163-171.
  26. V. La Parola, G. Deganello, C. Tewel, A. Venezia. "Structural characterisation of silica supported CoMo catalysts by UV Raman spectroscopy, XPS and X-ray diffraction techniques". *Appl. Catal. A: Gen.* Vol. 235. 2002. pp. 171-180.
  27. E. Puello, J. Brito. "Effect of the activation process on thiophene hydrodesulfurization activity of activated carbon-supported bimetallic carbides". *Catal. Today.* Vol. 149. 2010. pp. 316-320.
  28. E. Puello, J. Brito. "Relationship between sulfidation and HDS catalytic activity of activated carbon supported Mo, Fe-Mo, Co-Mo and Ni-Mo carbides". *Catal. Lett.* Vol. 135. 2010. pp. 212-218.