

## **Sulfuros másicos obtenidos a partir de óxidos mixtos de alta área específica como catalizadores de hidrotratamiento**

### **Unsupported sulfides obtained from high specific area mixed oxides as hydrotreating catalysts**

*Sandra Amaya<sup>1</sup>, Yordy Licea<sup>2</sup>, Maurin Salamanca<sup>3</sup>, Arnaldo Faro<sup>2</sup>, Adriana Echavarría<sup>1</sup>, Luz Amparo Palacio<sup>1\*</sup>*

<sup>1</sup>Grupo Catalizadores y Adsorbentes, Universidad de Antioquia, Calle 67 No. 53-108, A.A 1226, Medellín, Colombia

<sup>2</sup>Departamento de Fisicoquímica, Instituto de Química, Universidad Federal de Rio de Janeiro, Ilha do Fundão, CT bloco A, Rio de Janeiro, Brasil

<sup>3</sup>Grupo Química de Recursos Energéticos y Medio Ambiente, Instituto de Química, Universidad de Antioquia, A.A 1226, Medellín, Colombia

(Recibido el 3 de noviembre de 2009. Aceptado el 20 de mayo de 2010)

#### **Resumen**

Se prepararon materiales bimetálicos Ni-Mo, Co-Mo y Co-W por medio co-precipitación y Ni-W mediante síntesis hidrotérmica. La caracterización por difracción de rayos X (XRD) confirmó la formación de fases laminares  $\phi_y$  en los molibdatos, mientras que los tungstatos exhibieron fases  $\phi_y$  semi-cristalina y wolframita. Los análisis térmicos (TGA y DTA) de estos materiales mostraron transiciones de fase alrededor de 400°C, excepto el CoMo $\phi_y$  a 350°C; a estas temperaturas se calcinaron los precursores bimetálicos para producir óxidos mixtos, los cuales presentaron altas áreas específicas, si se comparan con materiales análogos reportados por rutas de síntesis diferentes. Los análisis de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) confirmaron la obtención de las fases en las especies precursoras y calcinadas. La actividad catalítica de los óxidos mixtos sulfurados fue evaluada simultáneamente en las reacciones de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT) e hidrogenación (HYD) de tetralina. Los resultados mostraron un comportamiento similar a los catalizadores comerciales y se observó además el efecto del promotor (Ni y Co) en las reacciones.

----- *Palabras clave:* Óxidos mixtos, hidrodesulfuración, hidrogenación, co-precipitación, síntesis hidrotérmica

---

\* Autor de correspondencia: teléfono/ fax: 57 + 4 + 219 56 67, correo electrónico: lpalacio@udea.edu.co. (L. Palacio)

## Abstract

Several bimetallic Ni-Mo, Co-Mo and Co-W materials were prepared by co-precipitation and a Ni-W material through hydrothermal synthesis. The characterization by X-ray diffraction (XRD) of molybdates confirmed the formation of layered  $\phi_y$  phase, while the tungstates showed both  $\phi_y$  semi-crystalline and wolframite. The thermal analyses (TGA and DTA) of these materials showed phase transition around 400°C, excepting by  $\text{CoMo}\phi_y$  to 350°C; these temperatures were selected to calcine the bimetallic precursors to obtain mixed oxides, which exhibited high specific surface areas as compared to analogous materials reported by different synthesis pathways. The Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR) confirmed the phase formation of the species in precursors and mixed oxides. The catalytic activity of the sulfurated mixed oxides was simultaneously evaluated in the hydrodesulphurization (HDS) of dibenzothiophene (DBT) and the hydrogenation (HYD) of tetraline. Results showed a similar behavior to commercial catalysts. The effect of promoters (Ni and Co) is discussed.

----- *Keywords:* Mixed oxides, hydrodesulphurization, hydrogenation, co-precipitation, hydrothermal synthesis

## Introducción

En la actualidad, la preocupación por el alto contenido de contaminantes en el medio ambiente ha conducido a que las entidades ambientales sean más estrictas en la regulación de los compuestos de azufre, nitrógeno y aromáticos en los combustibles. Entre las alternativas existentes para el control de estos contaminantes se encuentra el uso de catalizadores más activos en las reacciones de hidrotreatmento (HDT), especialmente en la hidrosulfuración, lo cual podría ser una manera efectiva y quizás menos costosa para las refinerías, ya que se evitaría modificaciones en las instalaciones de las plantas [1]. Usualmente, los catalizadores de HDT contienen como fase activa el sulfuro de molibdeno promovido con cobalto o níquel y soportado en alúmina de alta área específica [1]. Recientemente, han surgido nuevos catalizadores en el mercado basados en estos metales, los cuales contienen una elevada cantidad de sulfuro y pueden considerarse como sistema no soportado, con alta densidad de sitios activos y alta área específica por unidad de volumen [2]. Estos sistemas sin soporte, también conocidos como catalizadores máxicos, tienen la ventaja de eliminar las interacciones

causadas por el soporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [2]. Además, los promotores Ni y Co promueven la formación de materiales no estequiométricos en la estructura de los sulfuros de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) y tungsteno ( $\text{WS}_2$ ), obteniéndose especies más activas en la reacción [2]. El buen desempeño catalítico de estos sulfuros mixtos depende del área específica y el grado de interacción existente entre los metales constituyentes [3]. Estas características se podrían lograr, por ejemplo, a partir de la calcinación de precursores laminares para producir los óxidos mixtos. Usar materiales laminares como precursores para las reacciones de HDT se torna interesante porque, primero, ellos tienen estructuras bien definidas, en las cuales existe íntima interacción entre los metales del grupo VI y del VIII; y segundo, porque poseen en su estructura compuestos como  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , que al ser sometidos a calentamiento se volatilizan, generando porosidad y, por tanto aumentando el área específica [4].

Teniendo en cuenta la hipótesis anterior, en este trabajo se obtuvieron sólidos laminares tipo Ni-Mo y Co-Mo previamente reportados [5,6], con fórmula general  $\text{NH}_4\text{M}_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})(\text{MoO}_4)_2$ , donde  $\text{M} = \text{Co}^{+2}$  o  $\text{Ni}^{+2}$ . Además, se estudiaron

sistemas con níquel (cobalto)-tungsteno, con el fin de obtener precursores laminares de la misma estructura. Los óxidos mixtos de alta área específica obtenidos de la calcinación de estos precursores se evaluaron en reacciones de HDS e HYD de dibenzotiofeno y tetralina, respectivamente.

## Experimentación

### Síntesis de los precursores

Los precursores se sintetizaron por el método de coprecipitación ( $\text{CoMo}\phi_y$ ,  $\text{NiMo}\phi_y$  y  $\text{CoWs}\phi_y$ ) y por el método hidrotérmico ( $\text{NiWs}\phi_y$ ). Las condiciones del gel de síntesis se presentan en

la tabla 1. En el método de coprecipitación, se prepararon dos soluciones acuosas, una del metal hexavalente (Mo o W) y la otra del metal divalente (Co o Ni). Las soluciones del metal hexavalente se obtuvieron calentando a  $80^\circ\text{C}$ , en el caso del tungsteno se agregó además solución acuosa de amoníaco. Las dos soluciones se mezclaron y, en seguida (en el caso de los molibdatos) se adicionó la solución acuosa de amoníaco, gota a gota, hasta alcanzar un precipitado a un pH determinado. La mezcla se homogenizó magnéticamente por cuatro horas y se calentó a  $80^\circ\text{C}$  en un sistema con reflujo. Finalmente, el sólido producido se lavó con abundante agua hasta pH neutro, se separó por filtración y en seguida se secó a  $100^\circ\text{C}$  para posterior caracterización.

**Tabla 1** Condiciones del gel de síntesis de los precursores

<i>Precursor</i>	<i>Relación molar del gel</i>	<i>pH</i>
$\text{CoMo}\phi_y$	1,4 $\text{NH}_4\text{OH}$ : 0,143 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ : $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ : 180 $\text{H}_2\text{O}$	8
$\text{NiMo}\phi_y$	1,5 $\text{NH}_4\text{OH}$ : 0,143 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ : $\text{NiSO}_4$ : 183 $\text{H}_2\text{O}$	8
$\text{CoWs}\phi_y$	4,8 $\text{NH}_4\text{OH}$ : $\text{WO}_3$ : $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ : 197 $\text{H}_2\text{O}$	10
$\text{NiWs}\phi_y$	2,2 $\text{NH}_4\text{OH}$ : $\text{WO}_3$ : $\text{NiSO}_4$ : 295 $\text{H}_2\text{O}$	8

La preparación del  $\text{NiWs}\phi_y$  por el método hidrotérmico fue similar al de coprecipitación, descrito anteriormente; solo que en éste, después de las cuatro horas de agitación, la mezcla se cargó en reactores de acero inoxidable con recubrimiento interno de teflón y se llevaron a la estufa para calentamiento a  $200^\circ\text{C}$  por 24 horas. El sólido se recuperó por filtración, se lavó con abundante agua desionizada hasta pH neutro y se secó a  $100^\circ\text{C}$ .

### Preparación de los óxidos mixtos

Para definir la temperatura de calcinación de los precursores y obtener los óxidos mixtos se realizaron análisis térmicos (DTA y TGA). Los precursores se calcinaron en cápsulas de porcelana, a una temperatura de  $350^\circ\text{C}$  ó  $400^\circ\text{C}$ , con velocidad de calentamiento de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$ , durante 3 horas. Para designar los óxidos mixtos obtenidos

se indica el precursor seguido de la temperatura de calcinación en grados Celsius:  $\text{CoMo}\phi_{y,350}$ ,  $\text{NiMo}\phi_{y,400}$ ,  $\text{CoW}\phi_{y,400}$  y  $\text{NiWs}\phi_{y,400}$ .

## Caracterización

### Difracción de rayos X (XRD)

Los precursores y óxidos mixtos se caracterizaron en un difractómetro de rayos X marca Rigaku, operado a 40 kV y 30 mA, provisto de una fuente de Cu ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ). Las muestras se corrieron en un rango de  $3\text{-}40^\circ$  ( $2\theta$ ) a  $2^\circ/\text{min}$ , usando un porta-muestra de plato.

### Análisis térmicos (TGA y DTA)

Los análisis de TGA y DTA se realizaron en los equipos TA Instruments Hi-Res TGA 2950 y

DTA 1600, respectivamente, sobre atmósfera de aire ( $40 \text{ ml min}^{-1}$ ), en un rango de  $30\text{-}800^\circ\text{C}$  y una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ .

### Área específica

La determinación del área específica se llevó a cabo en un equipo Micromeritics ASAP 2010. Los materiales se desgasificaron a temperaturas entre  $250\text{-}300^\circ\text{C}$  en alto vacío. Luego se procedió a la adsorción de  $\text{N}_2$  y se empleó la ecuación de BET para obtener el área específica.

### FTIR

Se obtuvieron espectros de infrarrojo de las muestras en el rango de  $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$  en un espectrómetro Perkin-Elmer Spectrum One (FT-IR). Las muestras se prepararon en forma de pastillas, utilizando KBr como agente dispersante, aproximadamente al 1% (p/p).

### Activación de los óxidos mixtos

Se pesaron 1,5 g de cada óxido mixto y se llevaron a un reactor por lotes tipo Parr modelo 4576, donde se sulfuraron *in-situ*. Inicialmente, las muestras se calentaron a una velocidad de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$  (con un flujo de nitrógeno) hasta  $100^\circ\text{C}$  y se mantuvo en esta temperatura durante 90 minutos. En seguida, se fijaron tres ciclos de presurización-despresurización con hidrógeno, y posteriormente, se adicionó una mezcla de dimetil disulfuro en n-hexadecano (4,8 mL/65,2 ml), con agitación de 500 rpm. La mezcla resultante se calentó a  $230^\circ\text{C}$  con una presión de 45 bar y se mantuvo en esta temperatura por 2 horas. Finalmente, se incrementó la temperatura a  $350^\circ\text{C}$  por aproximadamente 24 horas, antes de iniciar con los ensayos catalíticos.

### Ensayos catalíticos

Con el fin de remover el sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ) y el agua obtenida en la sulfuración se despresurizó el reactor hasta una presión atmosférica. La temperatura de reacción se estableció en  $340^\circ\text{C}$ , con una mezcla que contenía

0,41 g de dibenzotiofeno (DBT) y 1,43 g de tetralina. La velocidad de agitación fue de 700 rpm y se presurizó el sistema de reacción con hidrógeno hasta alcanzar 70 bares, la cual se designó como presión inicial. La reacción se interrumpió después de alcanzar una presión de 14 bares y se tomó una muestra líquida del reactor que fue analizada en un cromatógrafo de gases marca Agilent Technologies 6890N con detector FID y una columna capilar de  $100 \text{ m} \times 249 \mu\text{m} \times 0.50 \mu\text{m}$  nominal (HP-1, 100% metilpolisiloxano).

## Resultados y discusión

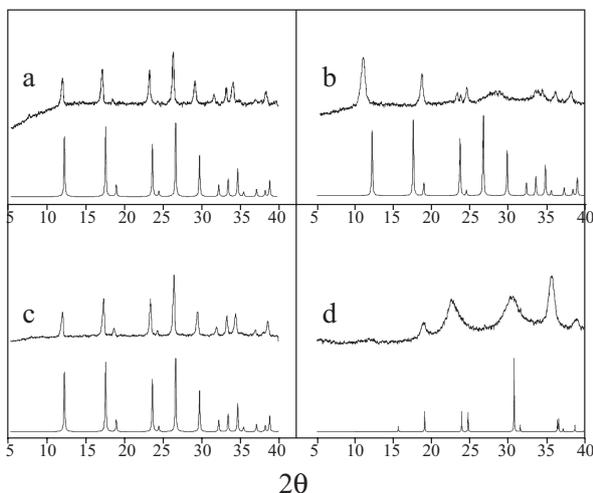
### Difracción de rayos X (XRD)

Los patrones de difracción para los precursores y óxidos mixtos se muestran en las figuras 1 y 2, respectivamente. La tabla 2 muestra la identificación de los materiales analizados de acuerdo con la comparación de los difractogramas experimentales con los reportados en las bases de datos Powder Diffraction File (PDF) e Inorganic Crystal Structure Databank (ICSD), y en la literatura relacionada. Se encontraron los patrones:  $\beta\text{-CoMoO}_4$  (PDF 21-868),  $\text{CoWO}_4$  tipo wolframita (ICDS 15851),  $\text{NiWO}_4$  tipo wolframita (ICDS 15852). En la literatura, se reporta la fase  $\phi_y$  tipo molibdato de cobalto ( $(\text{NH}_4)\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{OH})\text{H}_2\text{O}$  por Pezerat [6]; y el tipo molibdato de níquel ( $(\text{NH}_4)\text{Ni}_2\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{OH})\text{H}_2\text{O}$ ) por Levin y colaboradores [5]. También se halló la fase  $\beta\text{-NiMoO}_4$  descrita por Mazzochia y colaboradores [7].

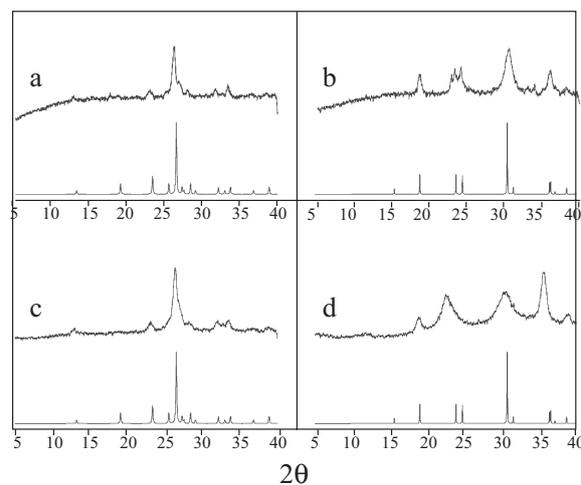
En la figura 1 se observan dos molibdatos laminares isomórficos designados como  $\text{NiMo}\phi_y$  y  $\text{CoMo}\phi_y$  por su similitud con la fase  $\phi_y$ , los cuales pueden corresponder a la fórmula general  $(\text{NH}_4)\text{M}_2\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{OH})\text{H}_2\text{O}$ , siendo M el cobalto o el níquel [5, 6]. El tungstato de cobalto, presenta semejanza con los molibdatos aunque con menor cristalinidad, indicando posiblemente la presencia de una fase laminar  $\phi_y$  poco cristalina. Por otro lado, el tungstato de níquel no presenta una forma laminar, si no una estructura tipo wolframita (fase densa) poco cristalina. A pesar de lo numerosos ensayos, no fue posible

obtener las fases laminares  $\phi_y$  cristalinas y puras en los sistemas Co-W y Ni-W. Los patrones de difracción de rayos X para los precursores de tungsteno mostraron una fase semi-cristalina, con

algunos picos que pudieron indicar un comienzo de cristalización de la fase  $\phi_y$ . Por este motivo, se designaron estas fases como  $\text{CoWs}\phi_y$  y  $\text{NiWs}\phi_y$ , donde la letra s indica semi-cristalina.



**Figura 1** Difractogramas y patrones de referencia de los precursores. a:  $\text{CoMo}\phi_y$ , b:  $\text{CoWs}\phi_y$ , c:  $\text{NiMo}\phi_y$ , d:  $\text{NiWs}\phi_y$



**Figura 2** Difractogramas y patrones de referencia de los óxidos mixtos. a:  $\text{CoMo}\phi_y350$ , b:  $\text{CoWs}\phi_y400$ , c:  $\text{NiMo}\phi_y400$ , d:  $\text{NiWs}\phi_y400$

**Tabla 2** Identificación de las fases presentes en los precursores frescos y calcinados, y área específica de los precursores calcinados

<i>Muestra</i>	<i>Identificación por XRD</i>	<i>Área específica (m<sup>2</sup>. g<sup>-1</sup>)</i>
$\text{CoMo}\phi_y$	Fase $\phi_y$	-
$\text{CoMo}\phi_y 350$	$\beta\text{-CoMoO}_4$	57
$\text{NiMo}\phi_y$	Fase $\phi_y$	-
$\text{NiMo}\phi_y 400$	$\beta\text{-NiMoO}_4$	93
$\text{CoWs}\phi_y$	Fase $\phi_y$ semi-cristalina (identificación tentativa)	-
$\text{CoWs}\phi_y 400$	$\text{CoWO}_4$ (wolframita) con baja cristalinidad	28
$\text{NiWs}\phi_y$	$\text{NiWO}_4$ (wolframita) con baja cristalinidad	-
$\text{NiWs}\phi_y 400$	$\text{NiWO}_4$ (wolframita) con baja cristalinidad	79

Los óxidos mixtos que se presentan en la figura 2 tienen la fórmula general  $\text{M}^I\text{M}^{II}\text{O}_4$  (siendo  $\text{M}^I$ : Co o Ni, y  $\text{M}^{II}$ : Mo o W). Para los molibdatos y los tungstatos, se formaron la fase  $\beta$  y la fase wolframita, respectivamente [8,9]. Se ha reportado que el molibdato de cobalto fase  $\beta$ ,

es más estable que el molibdato de níquel de la misma fase. Además, se ha encontrado que a temperatura ambiente, sólo existe la fase  $\alpha$  de molibdato de níquel [10,11]. La estabilidad de la fase  $\beta$  del molibdato de níquel depende en gran medida del precursor de partida [12]. Rodríguez

y colaboradores [10], trabajaron con un precursor hidratado  $M'MoO_4 \cdot nH_2O$  y, en nuestro caso, se partió de un compuesto laminar con moléculas de agua y amonio en la estructura.

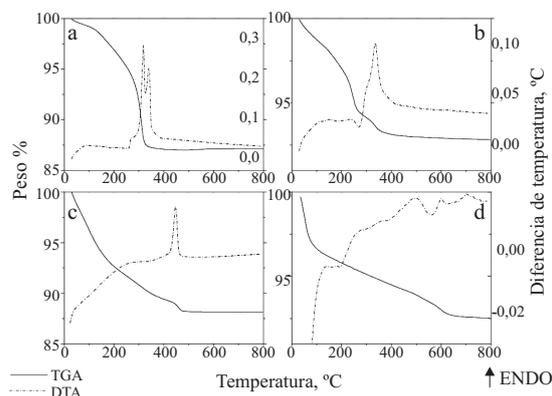
Observaciones previas permitieron establecer que las sales de níquel influyen en el tipo de fase del molibdato de níquel; así, durante la calcinación del precursor de  $NiMo\phi_y$  obtenido con nitrato de níquel se obtiene la fase  $\alpha$  del óxido mixto  $NiMoO_4$ , mientras que el sulfato de níquel condujo a la fase  $\beta$ , con mayor área específica. En otros estudios se ha encontrado que la actividad catalítica se ve afectada con la diferencia de fases de los óxidos mixtos bimetalicos [13], y la fase  $\beta$  es más activa en la reacción de HDS que la fase  $\alpha$  [13]. Estos resultados sustentan el uso del sulfato de níquel para obtener el óxido mixto de alta área específica y con alto potencial en la reacción HDS.

### Análisis térmicos (TGA y DTA)

En la figura 3 se presentan los termogramas de los precursores bimetalicos sintetizados. Se puede observar que los precursores de cobalto tienen eventos de transición de fase, los cuales ocurren antes de  $400^\circ C$  y para el molibdato de níquel, se evidencia un cambio de fase a  $450^\circ C$ . Coherentemente, las fases laminares mostraron pérdidas mayores que las densas (5 a 12% y 2%, respectivamente). En las fases laminares se atribuyen los eventos térmicos a liberación de agua y amonio de la estructura, ocasionando una transición de fase que se ve evidenciada por los eventos endotérmicos observados en el DTA. Debido a que la mayor pérdida de masa ocurre antes de  $400^\circ C$ , se escogió esta temperatura para la calcinación de todos los materiales, excepto el  $CoMo\phi_y$  que se calcinó a  $350^\circ C$  debido a que la mayor pérdida de volátiles se registra cerca de esta temperatura. El  $NiWs\phi_y$  presentó poca pérdida de masa antes de  $800^\circ C$  y no se observaron eventos térmicos en el DTA, sugiriendo una estabilidad térmica del material hasta esta temperatura.

El análisis termogravimétrico del compuesto  $CoWs\phi_y$  (figura 3b) mostró un comportamiento

semejante al de los compuestos de molibdeno, sin embargo, la pérdida de peso fue cerca de la mitad de este último y menor que el valor esperado teniendo en cuenta la fórmula teórica  $(NH_4)Co_2W_2O_8(OH)H_2O$ . Este resultado es otro indicador de la posibilidad de que este material puede ser una mezcla de la fase  $\phi_y$  semi-cristalina y otra fase densa. Por otro lado, la muestra  $NiWs\phi_y$  exhibió un comportamiento inusual para una fase laminar, ya que no se observó ninguna transición de fase a partir del DTA y la pérdida de peso fue mucho más pequeña en el TGA (aproximadamente 2%). El análisis termogravimétrico de un  $NiWO_4$  tipo wolframita preparada por nosotros y las dos  $NiWs\phi_y$  resultaron muy parecidas, indicando que el precursor  $NiWs\phi_y$  no era una fase laminar como se había propuesto inicialmente, mas si una fase densa. Otro dato que soporta esta hipótesis es que este material tiene el mismo patrón de XRD antes y después de calcinado a  $400^\circ C$ , lo que no debería suceder en los materiales laminares.

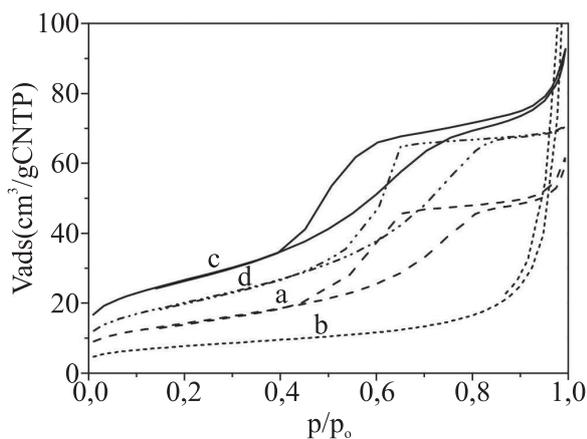


**Figura 3** Termogramas de los precursores: a.  $CoMo\phi_y$ , b.  $CoWs\phi_y$ , c.  $NiMo\phi_y$ , d.  $NiWs\phi_y$

### Área específica

En la figura 4 se presentan las isotermas de adsorción y en la tabla 2 incluye valores de área específica para los óxidos mixtos. Todos los materiales excepto el catalizador  $CoWs\phi_{y400}$ , presentaron isotermas tipo IV con lazo de histéresis tipo H2, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [14]. Este comportamiento es típico de materiales mesoporosos, mientras que

el catalizador  $\text{CoWs}\phi_{400}$  presentó isoterma esencialmente tipo II, característica de sólidos no porosos, con un lazo de histeresis a altos valores de presión relativa, característico de condensación en espacios interpartícula [14]. Los resultados de área BET (tabla 2) muestran valores mayores en los materiales promovidos con níquel. Las áreas específicas de  $\text{CoMo}\phi_{350}$ ,  $\text{NiWs}\phi_{400}$  y  $\text{NiMo}\phi_{400}$  fueron 57, 79 y 93  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , respectivamente. Estas áreas son mayores a materiales análogos de  $\text{CoMoO}_4$  y  $\text{NiMoO}_4$  a partir de precursores obtenidos por liofilización [15, 16]; donde bajo condiciones similares de calcinación se alcanzaron áreas de 18  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  y de 39  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , respectivamente [15]. De igual forma se observa en el trabajo de Vila y colaboradores [16], las áreas obtenidas para el  $\text{CoMoO}_4$  y el  $\text{NiMoO}_4$  fueron de 17 y 31  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , respectivamente. Por otro lado, el  $\text{NiWs}\phi_{400}$  posee un área específica mayor que la reportada (26  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) por Quintana y colaboradores [17] en materiales obtenidos por reacción en fase sólida de los precursores de Ni y W tratados térmicamente.

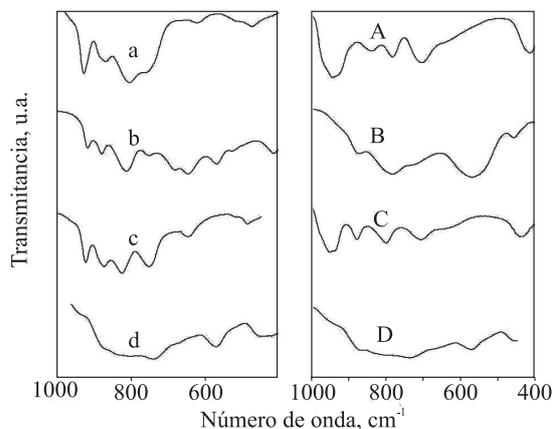


**Figura 4** Isotermas de los precursores calcinados: a.  $\text{CoMo}\phi_{350}$ , b.  $\text{CoWs}\phi_{400}$ , c.  $\text{NiMo}\phi_{400}$ , d.  $\text{NiWs}\phi_{400}$

### FTIR

Los precursores y los óxidos mixtos se analizaron en un rango de frecuencia de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Se observaron bandas características de las vibraciones de deformación axial de O-H y la

deformación angular de H-O-H, vibraciones de estiramiento  $\nu_3$  (N-H) y deformación angular  $\nu_2$  (H-N-H), también vibraciones atribuidas a deformaciones axiales asimétricas  $\nu_3$  (O-M-O) y simétricas  $\nu_1$  (O-M-O), siendo M molibdeno o tungsteno. En la figura 5 se presentan los espectros en la región 400 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ , donde aparecen las vibraciones relacionadas con la estructura.



**Figura 5** FTIR de los precursores frescos y calcinados: a.  $\text{CoMo}\phi_y$ , b.  $\text{CoWs}\phi_y$ , c.  $\text{NiMo}\phi_y$ , d.  $\text{NiWs}\phi_y$ , A.  $\text{CoMo}\phi_{350}$ , B.  $\text{CoWs}\phi_{400}$ , C.  $\text{NiMo}\phi_{400}$ , D.  $\text{NiWs}\phi_{400}$

Se puede observar que los espectros de los precursores de molibdeno son casi iguales, confirmando los resultados de XRD, donde los sólidos exhiben la misma fase laminar  $\phi_y$ . El espectro del precursor de tungstato de cobalto (figura 5 curva b) posee varias bandas características de la fase  $\phi_y$ , además tienen otras adicionales en frecuencias de 684, 568 y 417  $\text{cm}^{-1}$ , siendo la de 568  $\text{cm}^{-1}$  una señal común con el resultado del tungstato de níquel. Se sugiere que el  $\text{CoWs}\phi_y$  está compuesto de una mezcla de fases no muy bien cristalizadas, la fase  $\phi_y$  y la wolframita.

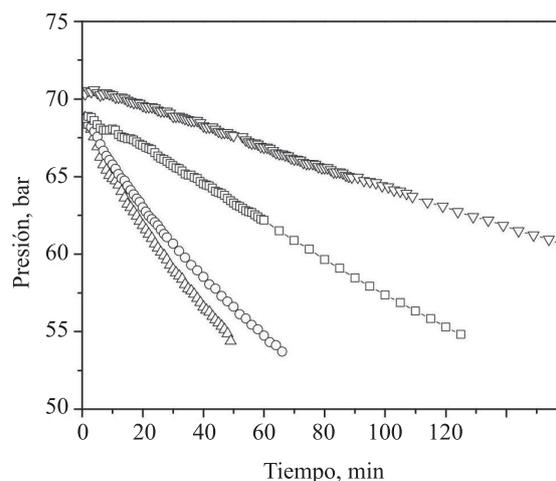
### Estudios catalíticos

El desempeño de los catalizadores se presenta en la figura 6 y en la tabla 3. Se observa la disminución de la presión dentro del reactor como una función del tiempo. Esta disminución no es estrictamente una medida del consumo de

hidrógeno, debido a que en la reacción de HDS de DBT, se produjo sulfuro de hidrógeno. Estas curvas están relacionadas con la actividad de los catalizadores y no se observó gran variación. Cada corrida se detuvo cuando el sistema alcanzó una diferencia de presión (inicial menos final) de 14 bar. Esta presión fue seleccionada por corresponder al 50% de conversión de DBT aproximadamente, suponiendo que ocurrió exclusivamente por la ruta de desulfuración directa (DDS) [3]. Esto permitió asegurar una comparación significativa de la selectividad del catalizador aproximadamente al mismo nivel de conversión. Como se esperaba a partir de la caída de presión constante, las conversiones de los catalizadores fueron muy similares (tabla 3) y no están lejos de resultados comparables con catalizadores comerciales probados bajo las mismas condiciones.

Se observa que la suma de las conversiones de DBT y tetralina es aproximadamente constante para todos los catalizadores (excepto para el catalizador de  $\text{CoMo}_{\phi,350}$ ). Esto se debe a que

la toma de muestras se realizó después de un consumo constante de hidrógeno en la reacción. En el caso del catalizador  $\text{CoMo}_{\phi,350}$  se efectuó cuando hubo un mayor consumo de hidrógeno, por ello se explica así mismo el mayor valor de conversión obtenido.



**Figura 6** Consumo de hidrógeno en la reacción. r  $\text{NiMo}_{\phi,400}$ , s  $\text{CoMo}_{\phi,350}$ , <sup>TM</sup>  $\text{NiWs}_{\phi,400}$  £  $\text{CoWs}_{\phi,400}$

**Tabla 3** Conversiones y selectividades

Óxidos mixtos	$\text{NiMo}_{\phi,400}$	$\text{NiWs}_{\phi,400}$	$\text{CoWs}_{\phi,400}$	$\text{CoMo}_{\phi,350}$
Conversión DBT, %	36,7	41,3	40,9	53,2
Conversión Tetralina, %	5,7	6,5	3,7	4,0
HYD Tetralina/HDS DBT	0,13	0,14	0,07	0,06
<i>Cis/Trans</i> -decalina	1,6	1,2	1,0	1,0
Fenilciclohexano/bifenil	1,01	1,11	0,88	0,81
Decalina/naftaleno	3,3	3,8	2,0	2,4

Entre los productos principales en HDS de DBT se encontró el bifenil, formado por el rompimiento directo de enlace C-S de DBT, llamado ruta de desulfuración directa (DDS); y fenilciclohexano, formado por la hidrogenación inicial de uno de los anillos aromáticos del DBT, seguido por el rompimiento de enlace C-S, conocida como ruta de hidrogenación (HYD) [18]. También se obtuvo el tetrahidrodibenzotiofeno, formado en la HYD,

a muy baja concentración; y por contener azufre, él no se consideró como un producto de HDS. La selectividad HYD/DDS se determinó por la relación molar de fenilciclohexano/bifenil. Se pudo observar que la selectividad a la hidrogenación fue mayor para los catalizadores que contienen níquel, coherente con estudios realizados por otros autores [19]; esto se debe a la mayor capacidad de hidrogenación del níquel respecto al cobalto.

La relación molar HYD tetralina/HDS DBT se calculó como una razón entre conversión de tetralina a *cis*- y *trans*-decalina y la conversión de DBT a fenilciclohexano y bifenil, siendo estos valores también mayores para los catalizadores promovidos con níquel en lugar de cobalto.

En el caso de hidrogenación de tetralina, los únicos productos de hidrogenación observados fueron *cis*- y *trans*-decalina, y el naftaleno fue el único producto de deshidrogenación (DHYD). La relación HYD/DHYD se calculó por el cociente decalina/naftaleno, cuyos valores están todos por encima de 2. La relación *cis*- y *trans*-decalina fue significativamente mayor en los catalizadores de níquel que en los de cobalto, lo que es interesante, ya que la conversión de tetralina fue mayor en los catalizadores de níquel, y la *trans*-decalina es el isómero que bajo las condiciones de reacción se favoreció.

Se observó que la actividad depende más del metal del grupo VIII que del metal en el grupo VI, y la selectividad de hidrogenación (HYD/HDS) solo depende del promotor, lo cual es coherente con lo reportado en varios estudios en HDS usando óxidos mixtos [16, 20]. Los molibdatos de níquel ( $\text{NiMoO}_4$ ) y cobalto ( $\text{CoMoO}_4$ ) reaccionan con hidrógeno más rápidamente que el óxido de molibdeno puro ( $\text{MoO}_3$ ), y el orden de reactividad de estos óxidos se encuentra clasificado como  $\text{MoO}_2 < \text{MoO}_3 < \text{CoMoO}_4 < \text{NiMoO}_4$  [20], la mayor reducibilidad del Mo (VI) conferida por el níquel y la mayor acidez del níquel comparada con el cobalto [16] son posibles razones por las cuales los catalizadores de níquel fueron más activos que los de cobalto.

La actividad también está asociada a propiedades tales como área específica del catalizador y grado de interacción entre los metales que lo componen (formación de fases  $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}(\text{W})\text{S}$ ), siendo el catalizador de  $\text{NiMo}\phi_{400}$  el que presentó mejores propiedades catalíticas. Cabe mencionar, que el catalizador  $\text{CoWs}\phi_{400}$  presentó un mayor consumo de hidrógeno, o superior a los catalizadores  $\text{CoMo}\phi_{350}$ , a pesar de la menor área específica de su óxido precursor,

lo que contradice el dato generalmente cierto acerca de que el sulfuro CoW es el de menor actividad catalítica entre los cuatro posibles [21]. A pesar de que la caracterización de los sulfuros obtenidos de los óxidos mixtos no se tiene disponible hasta el momento, una correlación de las características de los óxidos frente a los resultados catalíticos puede ser mencionada, tal como que el catalizador con más alta área y con estructura cristalina mejor definida (lo que puede conducir a una interacción entre los metales más homogénea) fue el que mejor desempeño tuvo.

## Conclusiones

A partir de precursores laminares preparados por síntesis hidrotérmica y/o co-precipitación se obtuvieron óxidos mixtos bimetálicos con áreas específicas elevadas (mayores  $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), los cuales después de sulfurados tuvieron un buen desempeño en la reacción de conversión de tetralina y DBT. Se verificó que la actividad y selectividad de los catalizadores obtenidos por este método dependieron más del metal del grupo VIII que del metal del grupo VI, siendo los catalizadores a base de níquel los que presentaron mayor actividad global y mayor selectividad para reacciones de hidrogenación, probablemente por el área específica y por la estructura cristalina. Por otro lado, se destaca la obtención de la fase  $\beta$ -molibdato de níquel estable a temperatura ambiente, a partir de la calcinación del precursor laminar  $\text{NiMo}\phi_y$  a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , temperatura en la cual generalmente se reporta la formación de la fase  $\alpha$ -molibdato de níquel.

## Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo dado por Colciencias y CNPq para el financiamiento del proyecto de movilidad: “Aplicaciones catalíticas de óxidos laminares de metales de transición”. A la Universidad de Antioquia por el apoyo mediante su programa de jóvenes investigadores, por el financiamiento del proyecto de sostenibilidad del CODI. A PETROBRAS por el apoyo financiero al proyecto.

## Referencias

1. S. Mignard, S. Kaztelan, M. Dorbon, A. Billon, P. Zarrasin. "Deep HDS of middle distillates using a high loading CoMo catalyst". *Stud. Surf. Sci. Catal.* Vol. 100. 1996. pp. 209-216.
2. S. Eijsbouts, S. W. Mayo, K. Fujita. "Unsupported transition metal sulfide catalysts: From fundamentals to industrial application". *Appl. Cat. A.* Vol. 322. 2007. pp. 58-66.
3. H. Topsoe, B. S. Clausen, F. E. Massoth. *Hydrotreating Catalysis. Science and Technology*. Springer-Verlag. New York. 1996. pp.14-65.
4. S. Pergher, A. Corma, V. Fornes. "Materiales laminares pilareados: preparación y propiedades". *Quim Nova.* Vol. 22. .1999. pp. 693-709.
5. D. Levin, S. L. Soled, J. Y. Ying. "Crystal Structure of an Ammonium Nickel Molybdate Prepared by Chemical Precipitation". *Inorg. Chem.* Vol. 35. 1996. pp. 4191-4197.
6. H. Pezerat. "Problemes de non-stoechiométrie dans certains molybdates hydratés de zinc, cobalt et nickel". *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* Vol. 90. 1967. pp. 549-557.
7. C. Mazzocchia, A. Kaddouri, R. Anouchinsky. "On the NiO, MoO<sub>3</sub> mixed oxide correlation between preparative procedures thermal activation and catalytic properties". *Solid State Ionics.* Vol. 63-65. 1993. pp. 731-735.
8. J. L. Brito, J. Laine, K. C. Pratt. "Temperature-programmed reduction of Ni-Mo oxides". *J. Mater. Sci.* Vol. 24. 1989. pp. 425-431.
9. I. Matsuura, S. Mizuno, H. Hashiba. "Acidic properties of molybdate based catalysts for propylene oxidation". *Polyhedron.* Vol. 5. 1986. pp. 111-117.
10. J. A. Rodriguez, S. Chaturvedi, J. C. Hanson, A. Albornoz, J. L. Brito. "Electronic Properties and Phase Transformations in CoMoO<sub>4</sub> and NiMoO<sub>4</sub>: XANES and Time-Resolved Synchrotron XRD Studies". *J. Phys. Chem. B.* Vol. 102. 1998. pp. 1347-1355.
11. J. A. Rodriguez, J. C. Hanson, S. Chaturvedi, A. Maiti, J. L. Brito. "Phase transformations and electronic properties in mixed-metal oxides: Experimental and theoretical studies on the behavior of NiMoO<sub>4</sub> and MgMoO<sub>4</sub>". *J. Chem. Phys.* Vol. 112. 2000. pp. 935-945.
12. D. Levin, J. Y. Ying. "Oxidative Dehydrogenation of Propane by Non-Stoichiometric Nickel Molybdate". *Studies in Surface Science and Catalysis.* Vol. 110. 1997. pp. 367-373.
13. S. Chaturvedia, J. A. Rodriguez, J. L. Brito. "Characterization of pure and sulfided NiMoO<sub>4</sub> catalysts using synchrotron-based X-ray absorption spectroscopy (XAS) and temperature-programmed reduction (TPR)". *Catal. Lett.* Vol. 51. 1998. pp. 85-93
14. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Perotti, J. Rouquérol, T. Siemieniowska. "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity". *Pure & Appli. Chem.* Vol. 57. 1985. pp. 603-619.
15. D. Vie, E. Martinez, F. Sapiña, J. V. Folgado, A. Beltrán, R. X. Valenzuela, V. Cortés-Corberán. "Freeze-Dried Precursor - based Synthesis of Nanostructured Cobalt-Nickel Molybdates Co<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>MoO<sub>4</sub>". *Chem. Mater.* Vol. 16. 2004. pp. 1697-1703.
16. J. Vila, F. Sapiña, E. Martínez, V. Cortés, J. Podobinski. "Synthesis and characterization of nanostructured Co<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>MoO<sub>4</sub> catalysts active in the ODH of propane". *Contrib. Sci.* Vol. 4. 2008. pp. 223-229.
17. J. M. Quintana-Melgoza, J. Cruz-Reyes, M. Avalos-Borja. "Synthesis and characterization of NiWO<sub>4</sub> crystals". *Mater. Lett.* Vol. 47. 2001. pp. 314-318.
18. M. J. Girgis, B. C. Gates. "Reactivities, Reaction Networks, and Kinetics in High-pressure Catalytic Hydroprocessing". *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 30. 1991. pp. 2021-2058.
19. I.V. Babich, J.A. Moulijn. "Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review". *Fuel.* Vol. 82. 2003. pp. 607-631.
20. J. A. Rodriguez, S. Chaturvedy, J. C. Hanson, J. L. Brito. "Reaction of H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S with CoMoO<sub>4</sub> and NiMoO<sub>4</sub>: TPR, XANES, Time-Resolved XRD, and Molecular-Orbital Studies". *J. Phys. Chem. B.* Vol. 103. 1999. pp. 770-781.
21. P. Grange, X. Vanhaeren. "Hydrotreating catalysts, an old story with new challenges". *Catal. Today.* Vol. 36. 1997. pp. 375-391.