

ESTUDIO DE SULFUROS DE MOLIBDENO GENERADOS MEDIANTE LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE EMULSIONES AGUA/ACEITE

STUDY OF MOLYBDENUM SULFIDES GENERATED BY THE THERMAL DECOMPOSITION OF WATER/OIL EMULSION

Ismael González^{1*}, Juan C. De Jesus¹, Guaicaipuro Rivas¹ y Caribay Urbina de Navarro²

(1) PDVSA-INTEVEP, Laboratorio de Análisis de Superficies, Los Teques,
Apartado Postal 76343, Caracas - Venezuela

(2) Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Centro de Microscopía Electrónica,
Apartado Postal 47140, Caracas - Venezuela

*autor de contacto (e-mail: gonzaleziz@pdvsa.com)

Recibido: 12/11/2010 - Evaluado: 14/12/2010 - Aceptado: 04/01/2011

RESUMEN

Fueron preparados sólidos sulfurados tipo MoS₂ mediante la descomposición térmica de emulsiones agua/aceite (W/O), incorporando en su fase acuosa heptamolibdato de amonio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) y un agente sulfurante, con el fin de evaluar fases activas que pudieran generarse en novedosos catalizadores ultradispersos para conversión de hidrocarburos. Los sólidos fueron caracterizados por espectroscopia fotoelectrónica de rayos-x (XPS), oxidación a temperatura programada (TPO) y análisis químico elemental. Los resultados de XPS revelaron que los sólidos presentan una superficie enriquecida en azufre, así como una significativa estabilidad a la oxidación por exposición al aire. Se comprobó que la cantidad de agente sulfurante presente originalmente en la emulsión es crucial para controlar la estequiometría de los sulfuros sintetizados. Los perfiles de oxidación permitieron diferenciar varios tipos de S y C, y muestran que ambos elementos tienden a oxidarse simultáneamente, sugiriendo que ambos elementos están íntimamente asociados en la estructura de estos materiales.

ABSTRACT

MoS₂ solids were prepared through the formulation and thermal decomposition of water in oil emulsions (W/O), using ammonium heptamolybdate ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) and a sulfur agent, for the assessment of potential active phases feasible in novel ultradispersed catalysts for the conversion of hydrocarbons. The solids were characterized by (XPS), temperature programmed oxidation (TPO), and elemental analysis. XPS results revealed materials with surfaces enriched in sulphur, as well as a considerable stability to the oxidation by ambient exposure. Results evidenced that the amount of sulphur included in the emulsion aqueous phase is crucial to control the stoichiometry of the solids synthesized by this methodology. TPO profiles showed different types of S and C suggesting that this elements trend to react simultaneously, indicating that carbon is intimately associated to the sulphur in the structure of the solids.

Palabras clave: Sulfuro de molibdeno; catalizadores dispersos; oxidación a temperatura programada; espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X

Keywords: Molybdenum sulfides; dispersed catalysts; temperature programmed oxidation; X-ray photoelectron spectroscopy

INTRODUCCIÓN

Los catalizadores a base de molibdeno han sido extensamente utilizados en procesos de hidrodesulfuración (HDS) en la refinación del petróleo por varias décadas, incrementando recientemente su atención directamente hacia catalizadores efectivos para hidrodesulfuración profunda (Topsoe et al., 1996; Song, 2003; Song y Ma, 2003). Esto debido a la necesidad de tratar cargas cada vez más pesadas y contaminadas con altos niveles de especies refractarias de azufre para cumplir con las cada vez más estrictas exigencias del mercado mundial en cuanto al límite permitido de este elemento en los combustibles (Song, 2003; Chianelli et al., 2009).

En particular, el empleo de catalizadores ultradispersos no soportados es una alternativa que permite la introducción directa de fases activas al hidrocarburo a convertir, evitando los inconvenientes asociados al uso de soportes convencionales (Panariti et al., 2000). Es posible preparar partículas de sulfuro de molibdeno no soportado en fase homogénea por varios métodos, entre ellos, la precipitación directa de sulfuros (Candia et al., 1982) y la descomposición de tiosales (Zdrzil, 1988), siendo este último uno de los más ampliamente usados para preparar sólidos sulfurados no soportados con alto potencial para reacciones de hidrotreatmento. Recientemente se ha desarrollado un novedoso sistema catalítico basado en el uso de emulsiones w/o, con el fin de propiciar la ultradispersión de los catalizadores de sulfuros metálicos (Afanasiev et al., 1999). Este método permite introducir de manera controlada en la carga a convertir cantidades relativamente altas del elemento activo, y los altos niveles de dispersión alcanzados por las partículas generadas *in-situ* en condiciones de proceso permiten obtener una considerable actividad catalítica al maximizar la relación de superficie activa expuesta por volumen de fase activa empleada.

Un factor importante a considerar es la presencia del carbón estructural presente en los catalizadores sulfurados dispersos. Trabajos anteriores (Pecoraro y Chianelli, 1981; Chianelli y Pecoraro, 1985; Seiver y Chianelli, 1984), han revelado que el carbón tiene un papel catalítico importante en la superficie de los sulfuros de metales de transición, donde incluso se propone que el carbón llega a sustituir parcialmente a los átomos de azufre en la estructura de los sulfuros metálicos activos.

En el presente trabajo se prepararon sulfuros de molibdeno no soportados altamente dispersos, mediante la descomposición térmica de emulsiones W/O (Escalona et al., 2004), con el fin de obtener compuestos representativos de las posibles fases activas que pudieran generarse en medios de reacción hidrocarbonados y, adicionalmente, lograr su caracterización mediante la técnica de oxidación a temperatura programada en una termobalanza, acoplada a un espectrómetro de masas cuadrupolar (TPO-QMS) y XPS. El proceso de oxidación del azufre y el carbón durante los análisis de TPO (Yoshimura et al., 1991), permitirían eventualmente obtener una mayor información acerca de la composición química de este tipo de sólidos sulfurados.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales

Para la preparación de las emulsiones W/O se utilizó como fase orgánica 1-metilnaftaleno ($C_{11}H_{10}$, >96%). Como fase acuosa se utilizaron soluciones de 13,9 % de heptamolibdato de amonio ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, 99%) con concentraciones de 6 y 10 % de sulfuro de amonio ($(NH_4)_2S$ + aq. 23,7%). Adicionalmente, se varió también la concentración de surfactante empleando valores de 3 y 1,5%. Como surfactante se empleó una mezcla de los productos comerciales Spaw 80 y Tween 80 (75/25).

El 1-metilnaftaleno y el respectivo surfactante fueron mezclados con agitación mecánica a 400 revoluciones por minuto (rpm) en un equipo Rushton, por un período de 15 minutos. Luego, de añadir la fase acuosa sobre la mezcla mantenida en agitación continua, se prolonga el tiempo de agitación por 20 minutos más. En todos los sistemas emulsionados que se prepararon, la fase acuosa representó el 10% en peso del total de la emulsión w/o.

En la Tabla 1, se describen cada una de las emulsiones preparadas en el presente trabajo. Por extensión, los sólidos recuperados de la descomposición térmica de las diversas emulsiones conservan la nomenclatura original A(x)S(y), dónde "x" representa la concentración en peso de surfactante en la emulsión, e "y" la concentración en peso de sulfuro en la fase acuosa.

Tabla 1: Composición de las emulsiones empleadas.

Identificación	% (NH ₄) ₂ S	% Surfactante A
Emu A(1,5)S(3,5)	3,5	1,5
Emu A(1,5)S(6)	6	1,5
Emu A(1,5)S(10)	10	1,5
Emu A(3)S(3,5)	3,5	3
Emu A(3)S(6)	6	3
Emu A(3)S(10)	10	3

Descomposición térmica de emulsiones

64 ml de cada emulsión se descargaron en un reactor Parr de 300 ml, el cual contenía 28 ml de n-hexadecano (CH₃(CH₂)₁₄CH₃, 99%), mantenido a 350 °C y a una presión de H₂ de 68 atm, condiciones en las que se realizó la descomposición térmica. Los sólidos obtenidos se separaron por centrifugación y fueron lavados con tolueno repetidas veces. Luego se secaron en vacío a 160 °C por dos horas.

Caracterización de sólidos

Las composiciones porcentuales del carbono y el azufre se determinaron simultáneamente en un equipo LECO CHNS-932. El análisis elemental del metal fue realizado por ICP en un equipo Perkin Elmer modelo Optime 3000XL.

Los estudios por XPS se realizaron en un instrumento Specs - Leybold. Los análisis fueron llevados a cabo empleando radiación de un ánodo de Aluminio (1486,6 eV) a una potencia de 350 watts. La línea de C 1s (284,6 eV) fue utilizada como referencia para calibrar las energías de ligadura (BE) de los diferentes elementos al corregir el efecto carga. La concentración atómica superficial en cada una de las muestras analizadas se calcula con una serie de factores de sensibilidad determinada para el analizador LH-11, suponiendo una distribución homogénea de los elementos (Leon y Carrasa, 1989). Se utilizó el software CASAXPS para la manipulación de la data.

Análisis de TPO-QMS

Para los análisis de oxidación a temperatura programada, se empleó una termobalanza Netzsch, modelo STA-409 Luxx, la cual cuenta con un controlador de flujo para gases modelo Pulse TA de la misma casa comercial. Las pérdidas o ganancias de masa reflejados en las condiciones empleadas, se relacionaron cualitativa y cuantitativamente con los diferentes procesos estudiados.

Paralelamente, se midieron los distintos gases generados durante los procesos de descomposición térmica mediante un espectrómetro de masas cuadrupolar PFEIFFER, modelo OmniStar™ QMS 422, el cual se acopló directamente a la salida de la termobalanza. El acoplamiento balanza-cuadrupolo de masas se mantuvo a 100 °C para disminuir la condensación de los gases analizados.

El procedimiento experimental consistió en pesar siempre una cantidad de muestra del orden de los 15-20 mg a fin de limitar, en lo posible, problemas difusionales presentes típicamente cuando se emplean mayores cantidades de muestra. Todos los ensayos se realizaron aplicando una rampa de temperatura de 20 °C/min, y con una velocidad de flujo de gas de arrastre de 50 mL/min, empleando una mezcla de Ar y aire, de tal manera de obtener una concentración de O₂ de 12%. El intervalo de temperatura de operación de la termobalanza en las experiencias realizadas fue de 25 - 700 °C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Todas las emulsiones presentaron un color amarillo-naranja, y resultaron inestables poco tiempo después de su elaboración, por lo que los estudios de descomposición se hicieron inmediatamente después concluida la etapa de preparación. Se encontró empleando un microscopio óptico que los diámetros promedio de gota de las diferentes emulsiones estaban comprendidos en un rango entre 5 y 12 µm, sin mostrar una clara relación del tamaño de gota con los valores de concentración de surfactante empleadas en el presente trabajo (1,5 – 3%).

En la Tabla 2 se muestra la composición química de los sólidos sulfurados obtenidos. El intervalo 3,5% a 10% para la concentración de sulfuro de amonio permitió variar sistemáticamente la concentración relativa de las especies MoO_xS_{4-x}²⁻ antes de que se produjera la precipitación indeseada de tetratimolibdato de amonio, (NH₄)₂MoS₄ (Afanasiev et al., 1999; You et al., 1986). Sin embargo, la descomposición térmica de las emulsiones W/O es una situación de no equilibrio, y el establecimiento de la formulación adecuada para la formación de especies MoS₂ potencialmente catalíticas debe determinarse por tanto de manera empírica.

Tabla 2: Composición química de los sólidos obtenidos vía emulsiones

Sólido	Composición (% p/p)			Relación Atómica	
	Mo	S	C	S/M	C/Mo
A(1,5)S(3,5)	65	13	3	0,60	0,37
A(1,5)S(6)	61	24	5	1,18	0,66
A(1,5)S(10)	60	38	6	1,90	0,80
A(3)S(3,5)	62	15	4	0,70	0,51
A(3)S(6)	49	21	6	1,32	0,98
A(3)S(10)	56	32	7	1,71	1,00

Los resultados reflejan una tendencia lógica, ya que se encontró una mayor relación S/Mo en los sólidos recuperados de la descomposición térmica de las emulsiones sintetizadas a partir de soluciones acuosas de sulfuro de amonio más concentradas, presumiblemente con la formación de compuestos oxosulfurados, tipo MoO_xS_{4-x}.

En todos los casos, un aumento en la concentración de agente sulfurante de 3,5% a 10% ocasiona un aumento en la relación atómica S/Mo. Por ejemplo, al fijar la concentración del agente emulsionante en 1,5%, se observa un esperado aumento en la relación atómica S/Mo de 0,6 a 1,9. Así mismo, cuando se mantiene constante la concentración de 6% de agente sulfurante se observa una mejora en la relación S/Mo al aumentar la concentración de surfactante, sin embargo, para el valor de 10% de agente sulfurante se encontró una ligera disminución de 1,90 a 1,71 en la relación atómica. Estos resultados probablemente se deban a que existe una mayor concentración de iones sulfuro en la solución acuosa de 10% de (NH₄)₂S, lo que hace que el grado de sulfuración obtenido en este caso sea mayor que para el caso de las otras dos preparaciones con 3,5 y 6% de sulfuro de amonio. Adicionalmente, la evidencia recabada a través de los análisis químicos confirma que es

posible optimizar la estequiometría mediante una cuidadosa selección de las concentraciones de surfactante y agente sulfurante a ser empleadas en la formación de las emulsiones.

En la literatura se ha encontrado que a concentraciones de 10% de sulfuro de amonio la especie mayoritaria en solución es el ión MoS_4^{2-} (Brule et al., 1988), lo cual podría conducir prioritariamente a la formación de MoS_2 , sin descartar la presencia de oxisulfuros en la medida en que ocurran limitaciones cinéticas. A esta concentración de sulfuro de amonio en la fase acuosa de la emulsión, la especie de molibdeno se encuentra en teoría completamente sulfurada. En estas condiciones, la reacción química produce sulfuro de hidrógeno de acuerdo a la ecuación 1.



Por otro lado, se determinó que la cantidad de carbono presente en los sólidos preparados está entre 3 y 7 % en peso. Este carbono pudiera provenir de la descomposición tanto de los hidrocarburos que conforman la fase oleosa de la emulsión como de los surfactantes utilizados. Sin embargo, la cantidad de carbono presente en los sólidos no parece tener relación alguna con la cantidad de surfactante utilizado.

Estos resultados concuerdan con lo reportado anteriormente por Escalona (2005), quien preparó MoS_2 no soportados empleando un sistema de emulsiones similar, pero empleando disulfuro de carbono (CS_2) como agente sulfurante, obteniéndose también cantidades de carbono en el sólido en el mismo orden que los reportados en el presente trabajo (2-8%).

Estudios por XPS

Los análisis por XPS permitieron determinar las concentraciones relativas de las especies de Mo^{6+} y Mo^{4+} en un grupo de muestras escogido de las diferentes preparaciones, expresadas cuantitativamente en la tabla 3, empleando una metodología de ajuste de curvas para la región de Mo 3d. Apropiadamente, el ajuste entregó solamente la presencia de las especies de Mo(IV) y Mo(VI) y no fue necesario incluir señales de especies de Mo (V), como el oxisulfuro MoOS_2 , sugiriendo que su presencia no fue detectada. En la figura 1, se muestra el ajuste de curva realizado para el espectro de la región de Mo 3d de la muestra A(3)S(6).

Para el caso del azufre, se detectó una sola especie en aproximadamente 162,2 eV, lo cual indica que todo el azufre está presente en las muestras exclusivamente como ion sulfuro (Wagner et al., 1979). Esto indica una notable estabilidad de los sulfuros ultradispersos preparados en este estudio a la oxidación por exposición al aire, que de otra manera habría conducido a detectar especies tipo sulfato en nuestros análisis. Adicionalmente, las señales de O 1s para todos los sólidos estudiados estuvieron en un rango de energía de enlace entre 531.0 y 531.7 eV, sugiriendo que el oxígeno está presente principalmente como un óxido y que presumiblemente es debido al MoO_3 , el cual también es responsable de la baja cantidad de Mo(VI) detectado en nuestros sólidos.

Una comparación entre los resultados de la relación atómica total azufre/molibdeno (S/Mo) determinada por análisis químico (tabla 2) y los resultados provistos por la técnica de XPS y reportados en la tabla 3, indica claramente que la superficie de los sólidos está enriquecida en azufre. Además, en la Tabla 3 se aprecia como la concentración relativa superficial de Mo^{4+} aumenta en la medida en que se incrementa la cantidad de sulfuro de amonio empleado inicialmente en la formulación de las emulsiones con 3% de surfactante, pasando de 72,3% cuando se usó 3,5% a 92,6% para el caso de la emulsión con 10% de agente sulfurante.

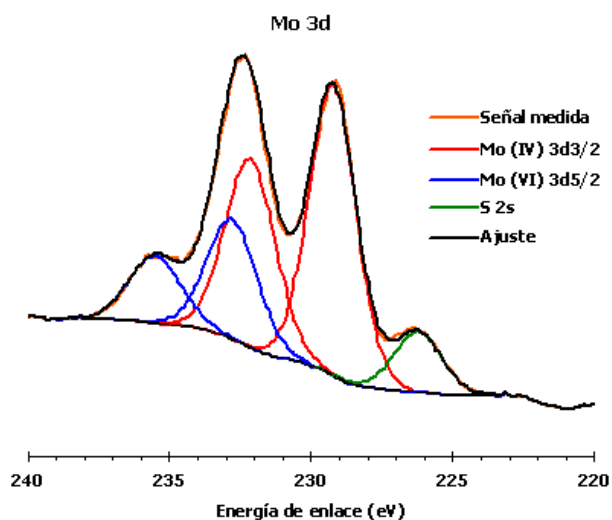


Fig. 1: Ejemplo de ajuste de curvas de la señal de Mo 3d + S 2s para la muestra A(3)S(3.5)

Tabla 3: Relaciones de S/Mo determinadas por XPS

Sólido	Mo ⁴⁺ 3d _{5/2} (eV)	Mo ⁶⁺ 3d _{5/2} (eV)	S/Mo	% Mo ⁴⁺	% Mo ⁶⁺	S/Mo ⁺⁴
A(3)S(10)	229,0	232,1	2,23	92,6	7,4	2,41
A(3)S(6)	229,2	232,3	1,78	82,4	17,6	2,16
A(3)S(3,5)	229,1	232,3	1,51	72,3	27,7	2,08
A(1.5)S(10)	229,0	232,2	2,17	89,8	10,2	2,41

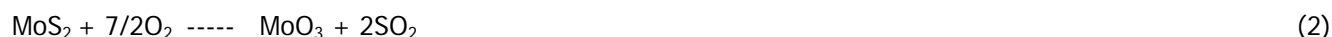
En base a la información provista por la técnica de XPS, es posible establecer con precisión la relación atómica sulfuro/molibdeno reducido (S/Mo⁴⁺). Cabe destacar, que si bien relaciones atómicas S/Mo⁴⁺ cercanas a 2 indicarían una estequiometría óptima, el enriquecimiento superficial de los sólidos en azufre conduce a un incremento notable en este valor. Así, en la tabla 2, se observa que para valores de 3,5% de sulfuro de amonio se establece una relación atómica S/Mo⁴⁺ de 2,08 en el sólido, mientras que este valor se incrementa sistemáticamente a medida que se emplean mayores concentraciones de sulfuro en la preparación de la emulsión, alcanzando 2,41 para el caso de 10% de sulfuro de amonio. En otras preparaciones de sulfuro de molibdeno por el método de emulsiones se han reportado igualmente relaciones mayores de 2 (entre 2,2 y 2,7) (Escalona et al., 2004). Las diferencias en la relación atómica S/Mo⁴⁺ detectadas en el sólido al variar la cantidad de agente sulfurante utilizado en las emulsiones durante la etapa de formulación pueden deberse a la formación colateral de otras especies de Mo⁺⁴, como oxisulfuros o MoO₂ (Genuit et al., 2005). Estos resultados evidencian que la cantidad de sulfuro de amonio colocada en la fase acuosa de la emulsión es de crucial importancia para establecer la estequiometría final de las fases tipo MoS₂ preparadas de manera ultradispersa mediante el método de emulsiones descrito en el presente trabajo. En cuanto al carbono presente en las muestras, solo se detectó mayoritariamente una señal que se asignó arbitrariamente a carbono adventicio en 284,6 eV.

Análisis de TPO-QMS

Con el propósito de obtener mayor información sobre la estructura del carbón presente en los sólidos sulfurados, se analizó por oxidación a temperatura programada un grupo de las muestras obtenidas por la descomposición térmica de emulsiones. Conjuntamente se estudio por TPO un sulfuro de molibdeno comercial.

En la figura 2 se muestran los termogramas correspondientes a los sólidos sintetizados empleando soluciones de 10% de sulfuro de amonio y la de un MoS₂ comercial, donde se incluye un nuevo sólido con 0,5% de surfactante.

En los termogramas se observa que en los primeros 150 °C existe una leve pérdida de masa correspondiente a la humedad absorbida por los sólidos por su exposición al ambiente. El porcentaje de masa final obtenido para el MoS₂ de referencia fue de 88 %, corrigiendo por el porcentaje de masa de los gases adsorbidos del medio ambiente de alrededor de un 1,5 %. Estos valores permiten proponer que el producto final de la oxidación del MoS₂ es MoO₃, cuyo porcentaje de masa final teórico sería de 89,9%. Los sólidos sintetizados por el método de las emulsiones presentaron un porcentaje de masa final de alrededor de 82,5 %. Si se toma en cuenta que la cantidad de carbono determinada para estos sólidos esta entre 6 y 7 % (Tabla 1), es posible concluir que la oxidación de estos sólidos genera igualmente el mismo producto final MoO₃, lo cual sugiere que las reacciones de oxidación ocurren de la siguiente forma:



donde $z = x + y + 3/2$

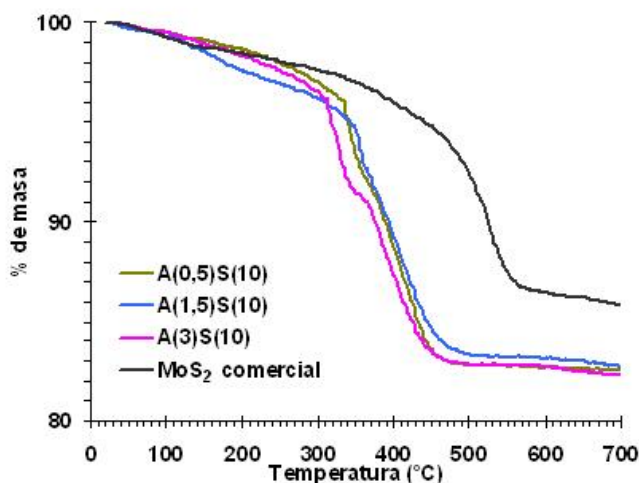


Fig. 2: TPO de los sólidos obtenidos mediante la descomposición térmica de emulsiones con 10% de (NH₄)₂S en la fase acuosa.

La derivada de la pérdida de masa de los TPO presentados en la figura 2 se muestra en la figura 3. Esta representación permite visualizar más fácilmente la presencia de dos procesos de oxidación exclusivamente para las muestras sintetizadas por el método de emulsiones, que ocurren en rangos de temperatura considerablemente más bajos (318 - 354 °C y 396 - 406 °C) que para el caso del MoS₂ de referencia, cuyo proceso de oxidación ocurre a 525 °C en un etapa única. Los procesos detectados a bajas temperaturas (318-354°C) muestran una velocidad de reacción muy rápida, y más adelante se analizarán en más detalle.

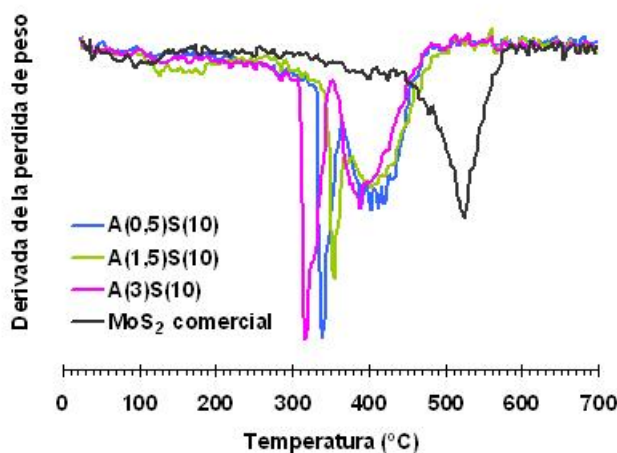


Fig. 3: Derivada de la pérdida de masa de los sólidos estudiados por TPO.

Tal y como se ha descrito con anterioridad en este trabajo, el uso de un espectrómetro de masas cuadrupolar (QMS) acoplado a la termobalanza, permitió analizar simultáneamente la evolución de los gases emitidos durante el desarrollo de los TPO, con lo cual se consigue discriminar en función de la temperatura la salida de CO_2 y SO_2 . En la figura 3, se muestra de manera comparativa la evolución de CO_2 y SO_2 generados durante el proceso de oxidación, y vale la pena mencionar que los resultados se presentan en unidades arbitrarias sin una calibración. Es posible confirmar que la oxidación del MoS_2 comercial procede principalmente con la generación de SO_2 y una cantidad marginal de CO_2 , mientras que para los sólidos sintetizados las cantidades de CO_2 son notablemente mayores. La evolución de SO_2 para el MoS_2 comercial se detecta mediante un pico relativamente simétrico a 525 °C, lo cual sugiere la oxidación de un solo tipo de azufre. Sin embargo, para el caso de los sistemas dispersos, la evolución del SO_2 durante la combustión presenta una envolvente más compleja, y además se manifiesta a temperaturas claramente menores que para el caso del compuesto comercial, indicando que los sulfuros sintetizados en el presente trabajo son más reactivos. Cabe destacar la presencia de dos picos coincidentes tanto en las señales de CO_2 como del SO_2 obtenidas para los sólidos sintetizados, lo cual concuerda con lo discutido anteriormente para las curvas de la derivada de pérdida de masa.

Es ampliamente conocido que la descomposición térmica del tetratiomolibdato de amonio en atmósfera de $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ produce precursores catalíticos del tipo MoS_{2+z} , donde z representa el exceso de azufre posiblemente localizado selectivamente en los bordes de la fase sulfurada (Berhault et al., 2002; Kelly et al., 2007). Proponemos que la evolución de SO_2 detectada a bajas temperaturas en nuestras experiencias de TPO se origina de la combustión de este azufre "z" no estequiométrico que se encontraría igualmente presente en el MoS_2 ultradisperso preparado en este trabajo mediante la técnica de emulsiones. Adicionalmente, esto concuerda con los resultados arrojados por XPS, donde se obtuvieron relaciones atómicas S/Mo(IV) alrededor de 2,4 ($z = 0.4$). Es importante resaltar que la temperatura de combustión del azufre no estequiométrico en las muestras ultradispersas del presente trabajo está claramente relacionado con las condiciones de preparación (ver figura 4, panel inferior).

Por otra parte, el azufre mayoritario que se oxida a temperaturas de alrededor de 400 °C puede ser convenientemente asignado al sulfuro estequiométrico.

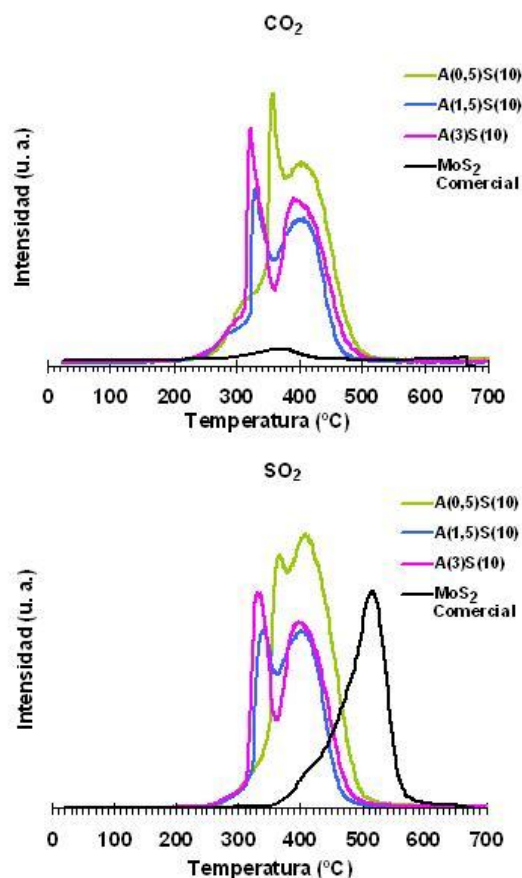


Fig. 4: Evolución de CO_2 y SO_2 mediante el desarrollo de los TPO.

De igual manera, los estudios de TPO-QMS sugieren la existencia de al menos dos tipos de carbón en las muestras preparadas, uno que se oxida rápidamente a temperaturas menores de $350\text{ }^\circ\text{C}$, y que probablemente se deba a un carbono superficial altamente reactivo, y otro que es oxidado de manera progresiva y a mayores temperaturas posiblemente relacionadas con residuos carbonosos depositados durante la síntesis. Adicionalmente, el hecho de que los picos de SO_2 y CO_2 se originen a temperaturas muy similares y con envolventes muy parecidas, sugiere que ambos elementos, carbón y azufre, se oxidan paralelamente en estos sistemas nanoestructurados. Esto permitiría proponer que el carbón más fácilmente oxidable posiblemente está localizado en la superficie del sólido. Berhault et al. (2002), reportaron que el exceso de azufre (z) en los catalizadores es reemplazado por carbón una vez que el catalizador es expuesto al ambiente catalítico, para dar la estequiometría MoS_xC_y . Ellos lo denominaron como el estado superficial catalíticamente estable del sólido tipo MoS_2 .

El método de descomposición térmica de emulsiones empleado en este trabajo con el propósito de generar y caracterizar sólidos sulfurados ultradispersos, también puede simular un eventual ambiente de reacción donde la fase activa se genera *in situ* en un medio carbonoso limpio provisto por la fase orgánica compuesta por 1-metilnaftaleno y hexadecano. Por esta razón, y en concordancia con los estudios de TPO, muy posiblemente un tipo de carbón este compartiendo la superficie de los sólidos nanoestructurados con el azufre en exceso (z) presente luego del proceso de preparación de las fases tipo MoS_2 . Sin embargo, como se mencionó anteriormente, por XPS en la región de C 1s no se pudo detectar la presencia de especies adicionales al carbono adventicio, por lo que no es posible asegurar que el carbono superficial este necesariamente enlazado químicamente al azufre no estequiométrico.

Adicionalmente, el carbón incorporado en los sólidos obtenidos en este trabajo posiblemente debilite el enlace azufre-metal, haciendo este enlace más lábil. Posiblemente este efecto le proporciona mayor actividad al catalizador, de acuerdo a lo reportado por otros autores (Chianelli y Berhault, 1999; Glasson et al. 2002), ya que al debilitar este enlace se pierde más fácilmente el azufre, formando de esta manera la vacancia que sería el eventual sitio activo del sólido para los procesos de hidrot ratamiento.

Escalona (2005), reportó mediante determinaciones calorimétricas de los porcentajes de S y C, que la presencia de carbón en sólidos obtenidos mediante la descomposición térmica de emulsiones induce la formación de SO_2 con un menor requerimiento calórico, relacionando este hecho con la formación de sitios coordinativamente insaturados.

Por otro lado, también se realizó un estudio por TPO-QMS a los sólidos obtenidos por la descomposición térmica de emulsiones en cuya preparación se mantuvo constante la concentración de surfactante (1,5 %) y se varió la del agente sulfurante, cuyos perfiles de evolución de CO_2 y SO_2 se muestran en la figura 5.

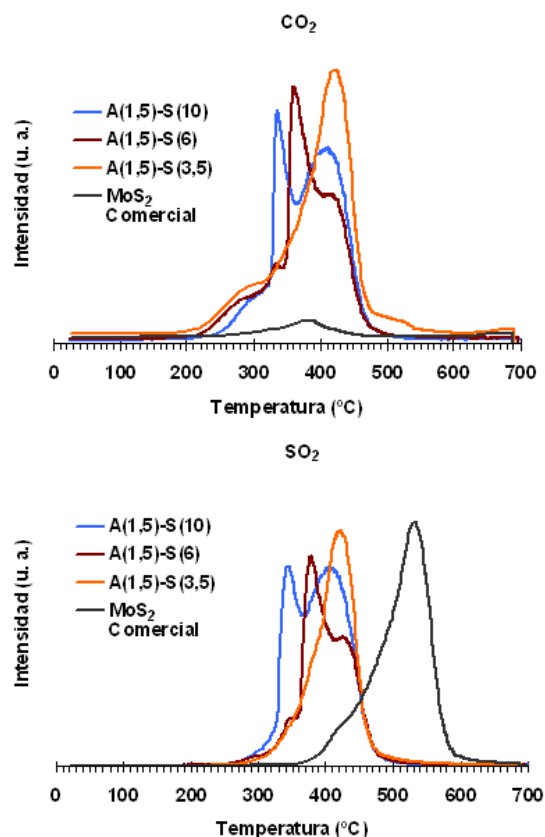


Fig. 5: Evolución de CO_2 y SO_2 mediante el desarrollo de los TPO a los sólidos obtenidos empleando 1,5 % de surfactante.

En esta serie de sólidos, el perfil de evolución de los gases de la muestra con 6% de sulfuro de amonio mostró un comportamiento muy similar a los discutidos anteriormente, donde el proceso de oxidación ocurre en dos pasos principales sugiriendo la presencia de dos tipos de carbonos estructurales. Sin embargo, el proceso de oxidación del azufre presente en la muestra obtenida empleando la menor cantidad sulfuro de amonio (3,5%) parece centrarse en un solo paso, y el mismo se corresponde con la señal a mayores temperaturas observada para los otros sólidos. Este resultado es razonablemente esperado, tomando en cuenta que al no haber

suficiente azufre en el medio de descomposición térmica de la emulsión, el sólido pudo formarse con una superficie pobre de azufre y por tal razón no se observe una señal de oxidación a SO_2 a más bajas temperaturas como se encontró para los sólidos sintetizados con mayor porcentaje de sulfuro de amonio (10 y 6 %). Adicionalmente, al igual que para los sólidos estudiados inicialmente por TPO, los perfiles de oxidación del carbón en estas muestras mostraron un comportamiento muy semejante al perfil de oxidación del azufre, sugiriendo también que el carbón presente está íntimamente asociado al azufre y que ambos se oxidan simultáneamente en etapas similares. Esto nos permite definir que el carbón asociado al sulfuro de molibdeno preparado mediante esta vía pareciera tener dos efectos importantes; disminuir la temperatura de oxidación del sólido y conducir a una mayor pérdida de masa que el sólido que no lo contiene. Sin embargo, con las experiencias realizadas no se puede inferir como se encuentra estructurado el carbón en el sulfuro de molibdeno, aunque se pudiese descartar que el carbón actúe como soporte ya que las relaciones atómicas C/Mo indican que el carbón está presente en bajas cantidades relativas.

CONCLUSIONES

A través de los resultados es posible concluir que la descomposición térmica de emulsiones W/O que contienen una sal precursora de molibdeno conjuntamente con un agente sulfurante es un método eficiente para la generación de partículas altamente dispersas de sulfuros de molibdeno, con una significativa estabilidad a la oxidación por exposición al aire. La superficie de estos sólidos está enriquecida en azufre, y la cantidad de azufre incluido en la formulación de las emulsiones mediante un agente sulfurante soluble en agua es crucial para controlar la estequiometría en los sulfuros de molibdeno sintetizados por esta metodología.

Los perfiles de oxidación del carbono sugieren que el carbón presente está íntimamente asociado al azufre y que ambos se oxidan simultáneamente en etapas similares. Estos resultados conducen a la necesidad de considerar la presencia de carbono en el modelaje de las fases de sulfuro de molibdeno activas en los procesos de hidrodesulfuración.

Este primer trabajo refleja resultados arrojados primordialmente a través de la caracterización fisicoquímica de los sólidos sintetizados, ya que los estudios de reactividad en HDS empleando una molécula modelo están en desarrollo actualmente.

REFERENCIAS

- Afanasiev, P.; Xia, G.; Berhault, G.; Jouget, B.; Lacroix, M. (1999); *Surfactant-assisted synthesis of highly dispersed molybdenum sulfide*. Chemistry of Materials: 11, 3216-3219.
- Berhault, G.; Cota Araiza, L.; Duarte Moller, A.; Mehta, A.; Chianelli, R.R. (2002); *Modifications of unpromoted and cobalt-promoted MoS₂ during thermal treatment by dimethylsulfide*. Catalysis Letters: 78, 81-90.
- Brule, J.E.; Hayden, Y.T.; Callahan, K.P.; Edwards, J.O. (1988); *Equilibrium and rate constants for mononuclear oxythiomolybdate interconversions*. Gazzetta Chimica Italiana: 118, 93-99.
- Candia, R.; Clausen B.; Topsøe, H. (1982); *The origin of catalytic synergy in unsupported Co--Mo HDS catalysts*. Journal of Catalysis: 77(2), 564-566.
- Chianelli, R.; Pecoraro, T. (1985); *Hydrogenation processes using carbon-containing molybdenum and tungsten sulfide catalysts*. U.S. Patent 4,528,089.
- Chianelli, R.R.; Berhault, G. (1999); *Symmetrical synergism and the role of carbon in transition metal sulfide catalytic materials*. Catalysis Today: 53(3), 357-366.
- Chianelli, R.R.; Berhault, G.; Torres, B. (2009); *Unsupported transition metal sulfide catalysts: 100 years of science and application*. Catalysis Today: 147, 275-286.

- Escalona, E. (2005); *Síntesis y caracterización de catalizadores ultradispersos preparados a partir de descomposición térmica de emulsiones*. Tesis Doctoral, Universidad Central de Venezuela. Caracas. <http://www.postgrado.ucv.ve/biblioteca/default.htm>
- Escalona, E.; Rivas, G.; Marzin, R.; Scott, C.; Pereira, P. (2004); *Empleo de emulsiones para producir catalizadores de hidrotreatmento*. Proceedings of the XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis. Mérida, México p. 1534.
- Genuit, D.; Bezverkhyy I.; Afanasiev P. (2005); *Solution preparation of the amorphous molybdenum oxysulfide MoOS₂ and its use for catalysis*. Journal of Solid State Chemistry: 178, 2759–2765
- Glasson, C.; Geantet, C.; Lacroix, M.; Labruyere, F.; Dufresne, P. (2002); *Beneficial Effect of Carbon on Hydrotreating Catalysts*. Journal of Catalysis: 212(1), 76-85.
- Kelly, S.P.; Berhault, G.; Chianelli, R.R. (2007); *The role of carbon in catalytically stabilized transition metal sulfides*. Applied Catalysis: A General: 322, 9-15.
- León, V.; Carraza, J. (1989); *X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) sensitivity factors: A general and simple approach*. Revista Técnica INTEVEP: 9, 81-88
- Panariti, N.; Del Bianco, A.; Del Piero, G.; Marchionna, M. (2000); *Petroleum residue upgrading with dispersed catalysts: Part 1. Catalysts activity and selectivity*. Applied Catalysis A: General: 204(2), 203-213.
- Pecoraro, T.; Chianelli, R. (1981); *Hydrodesulfurization catalysis by transition metal sulfides*. Journal of Catalysis: 67(2), 430-445.
- Seiver, R.; Chianelli, R. (1984); *Supported carbon-containing molybdenum and tungsten sulfide catalysts, their preparation and use*. U.S. Patent 4,430,443.
- Song, C.S. (2003); *An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel*. Catalysis Today: 86, 211-263.
- Song, C.S.; Ma, X.L. (2003); *New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization*. Applied Catalysis B: Environmental: 41, 207-238.
- Topsoe, H.; Clausen, B.S.; Massoth, F.E. (1996); *Hydrotreating catalysis*, in: Catalysis Science and Technology, (J.R. Anderson, M. Boudart, Eds.), pp. 162, vol. 11, Springer, Berlin.
- Wagner, C.D.; Riggs, W.M.; Davis, L.E.; Moulder J.F.; Muilenberg, G.E. (1979); *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Minesota.
- Yoshimura, Y.; Matsubayashi, N.; Yokokawa, H.; Sato, T.; Shimada, H.; Nishijima, A. (1991); *Temperature-programmed oxidation of sulfided cobalt-molybdate/alumina catalysts*. Industrial & Engineering Chemistry Research: 30, 1092-1099.
- You, J.F.; Wu, D.; Liu, H.Q. (1986); *Electrochemical studies of molybdate and thiomolybdates*. Tetrahedron: 5, 535–537.
- Zdrzil, M. (1988); *Recent advances in catalysis over sulphides*. Catalysis Today: 3(4), 269-365.