

CIENCIA 22 (Número Especial), 137 - 146, 2014
Maracaibo, Venezuela

Mejoramiento de la estabilidad de catalizadores Fe-Mo en la reacción de HDS, mediante la obtención de aerogeles de carbón

Aida Liliana Barbosa^{1*}, *Raquel Sofía del Toro*², *Eduardo del Rio*¹, *Javier Caraballo*¹ y *Andrés Felipe Vega*¹

¹Dpto. de Química. Laboratorio de Investigaciones en Catálisis y Nuevos Materiales, LICATUC, Universidad de Cartagena, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Campus de Zaragocilla, Edificio Farmacia, Cartagena Colombia. ²Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Centro de Química, Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies-Carretera Panamericana Km 11, Altos de Pipe-Caracas Venezuela

Recibido: 14-02-14 Aceptado: 07-07-14

Resumen

Se prepararon catalizadores de FeMo soportados sobre aerogeles de carbón a partir de la descomposición de resorcinol y sílice ludox, empleando técnicas de atmosfera controlada. Los catalizadores fueron caracterizados por medio de espectroscopia infrarrojo FT-MIR, difracción de rayos X(DRX), microscopia electrónica SEM y composición química por estudios EDS. Los resultados de espectroscopia FT-IR muestran que el hierro se incorporó en la matriz carbonosa, DRX reveló la presencia de tres compuestos y cuatro fases cristalinas $\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$, MoO_3 , alfa- FeMoO_4 y beta- FeMoO_4 esta última, responsable de la actividad catalítica. Los estudios de microscopia muestran que el hierro a concentraciones bajas, queda muy pobremente distribuido en la matriz del carbón y que a concentraciones altas, tiende a agregarse. La mayor dispersión se alcanzó cuando se incorporó un 5% FeMo(II); en este caso, los aerogeles que tenían una estructura predominantemente mesoporosa, estabilizaron de una mejor forma la fase metálica que los soportes microporosos. Los resultados en los ensayos de actividad catalítica, indicaron una de conversión de tiofeno entre 60% y 70% en 100 minutos de reacción, concluyéndose que el carbón actúa como un estabilizante de la fase FeMo (II) evitando su sinterización, debido a distribución más homogénea y uniforme apreciada en el mapeo de los óxidos metálicos.

Palabras claves: materiales carbonosos, HDS de tiofeno, síntesis en atmosfera controlada.

Improving the stability of Fe-Mo catalysts in the HDS reaction, by obtaining carbon aerogels

Abstract

FeMo catalysts supported on carbon aerogels were prepared by decomposition of resorcinol and Ludox silica using controlled atmosphere techniques. Catalysts were characterized by infrared spectroscopy FT- MIR, X-ray diffraction (XRD), SEM electron microscopy and EDS

* Autor para la correspondencia: abarbosal@unicartagena.edu.co

chemical composition studies. The results of FT-IR spectroscopy show that the iron was incorporated into the carbon matrix, XRD revealed the presence of three compounds and four crystalline phases $\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$, MoO_3 , $\alpha\text{-FeMoO}_4$, and $\beta\text{-FeMoO}_4$, it is responsible for the catalytic activity. The microscopy studies show that the iron at low concentrations is poorly distributed in the carbon matrix and that at high concentrations tends to aggregate. The greater dispersion was achieved when a 5% of FeMo(II) was incorporated; **in this case**, the aerogels which had a predominantly mesoporous structure, stabilized the metallic phase in a better way than microporous supports. Results of catalytic activity indicated that between 60% and 70% conversion of thiophene was obtained in 100 hours of reaction, concluding that the carbon acts as a stabilizer of FeMo (II), avoiding sintering because of a more homogeneous and uniform distribution appreciated in the mapping of metal oxides.

Keywords: carbonous materials, thiophene HDS, controlled atmosphere synthesis.

Introducción

La exploración de petróleo en América Latina, tiene ahora su mayor expansión, incrementándose en la última década la producción de crudo pesado altamente contaminado (1), para usos energéticos y fuente de combustible vehicular, el cual debe estar libre de compuestos azufrados (2). Es fundamental desarrollar y mejorar las formulaciones catalíticas, haciéndolas muy activas en reacciones de hidrodesulfuración (HDS), resistentes a la desactivación, la deposición de los metales y que sean amigables medioambientalmente (3-4). Para ello la selección y empleo de métodos de síntesis adecuados como impregnación incipiente, métodos de adsorción y deposición –filtración junto con la obtención de soportes, que sean buenos dispersantes de las fases activas, es motivo de creciente investigación.

Es claro que un mejoramiento de la dispersión de las fases MoS_2 o (WS_2) juega un papel importante en el incremento de la actividad de HDS. El carbón activo obtenido a partir de material vegetal, tiene efectos benéficos sobre la adsorción y dispersión y ha sido el material de carbón, más comúnmente utilizado como soporte de metales y compuestos metálicos, incluyendo MoS_2 , debido a su superficie específica alta y baja acidez (5). Sin embargo, este carbón activo tiene una actividad catalítica baja, debido a su baja densidad de empaquetamiento, com-

parada con otros soportes carbonosos, tales como el grafeno (3).

Yu y col. (6) y Jin y col. (7) concluyeron que la naturaleza del material carbonoso podría jugar un papel muy importante en el desempeño catalítico del MoS_2 en la reacción de HDS. Teniendo en cuenta que uno de los pasos para la desactivación de los sistemas catalíticos empleados en HDS, es la limitación difusional dentro de los poros del soporte, que se convierte este en uno de los aspectos a controlar en el material carbonoso a emplear (8-9).

Generalmente compositos tipo óxidos Co(Ni)-Mo soportados sobre Al_2O_3 han sido ampliamente usados en HDS (10) y se ha demostrado la influencia de la composición de la fase de molibdatos sulfurados de Fe(II), Co(II) y Ni(II), en la actividad catalítica. Solo ocasionalmente se ha empleado hierro y en particular la fase $\beta\text{-FeMoO}_4$ (11), sin embargo uno de los principales problemas es su desactivación rápida, debido a la sinterización y el cambio de la fase ferrosa activa, durante la reacción (12-13). Por su bajo costo, su abundancia y beneficio medioambiental se han hecho estudios para su mejoramiento, empleando diversos soportes entre ellos carbón, TiO_2 , ZrO_2 y Al_2O_3 (14-15). También se ha propuesto que la génesis de la formación de la fase activa, está fuertemente correlacionada con el ensamble de la fase precursora oxidica y de la interacción metal soporte (16).

En este trabajo se propone el empleo de la síntesis de los catalizadores empleando atmósfera controlada, lo que permitiría estabilizar las especies de Mo y Fe, cambiando la naturaleza del entorno químico de las fases depositadas, durante la preparación del precursor oxidado y fortalecer una mayor interacción con la matriz carbonosa del soporte (17), lo cual no se lograría con una atmósfera rica en oxígeno. Para de esta forma obtener una mayor dispersión de la fase activa FeMo(II) sobre el soporte, evitando la rápida sinterización que sufre el hierro, una de las causas que propicia su desactivación.

Materiales y métodos

Síntesis del soporte

Para la síntesis de carbón poroso (Cp), se mezcló en relación molar 1:2:7.5:86, los reactivos resorcinol (99%, reactivo ACS), formaldehído (37% p/v) (reactivo ACS), sol de sílice (Ludox HS-40, Aldrich) y agua, respectivamente. Se ajustó el pH inicial de la mezcla hasta 8 con hidróxido de sodio 1N (Panreac). Se dejó por una semana a 85°C, con agitación constante hasta obtener el aerogel de resorcinol-formaldehído (gel R-F). El material resultante se secó a 85°C por dos días al aire libre, posteriormente se pirolizó desde 25°C hasta 850°C, manteniendo esta temperatura por 3 h en una atmósfera de nitrógeno (N₂) con un flujo de 100 mL/min. El agregado de sílice en la matriz de carbón, fue removido mediante un lavado con solución acuosa de fluoruro de hidrógeno (HF) al 48% en peso (J.T.Baker) por 12 h, seguida por filtración y lavado con agua desionizada hasta obtener aproximadamente un pH igual a 7. Para la preparación del molibdato ferroso fue utilizada una línea Schlenk; las bases para los catalizadores tipo FeMo(II), se obtuvieron a partir de la mezcla de heptamolibdato de amonio (NH₄)₇Mo₇O₂₄·4H₂O (Merck) y sulfato ferroso amoniacal (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O (Fluka)(18). La síntesis utilizada para la obtención del molibdato ferroso FeMoO₄ se describió en trabajos precedentes (19-21).

Obtención del molibdato ferroso FeMoO₄

El sulfato ferroso amónico 0.5 M, 100 mL, se llevó a un matraz Schlenk a 80°C y se le adicionó 100 mL de una solución de heptamolibdato de amonio, 0.25 M a 80°C, esta solución se llevó hasta un pH cerca de 7 con NaOH 1 M, formándose un precipitado café-verdoso en una solución de color azul marino, que se dejó envejecer por dos horas; posteriormente se conectó una cánula para transferir la solución a otro matraz Schlenk, esta solución se mantuvo a temperatura baja con hielo seco, luego se redujo el nivel de agua con un baño maría a una temperatura controlada de 60°C por 5 h bajo N₂, obteniéndose un precipitado color azul marino correspondiente al molibdato ferroso, el cual fue la base del catalizador. Los precursores catalíticos soportados tipo FeMo(II)/C en los porcentajes de 3, 5 y 6%, se obtuvieron por impregnación húmeda incipiente, la cual consistió en la dispersión de la cantidad adecuada de FeMoO₄ en el soporte catalítico de carbón y bajo atmósfera controlada.

Etapa presulfurante y ensayo catalítico

Los sistemas catalíticos soportados sobre carbón poroso fueron activados in situ bajo una mezcla a 1 vol% CS₂/H₂ a 400°C por 2 h, para lograr la formación de la fase activa Fe-Mo-S. Los ensayos de tiofeno fueron llevados a cabo en un reactor de lecho fijo que se operó en flujo continuo a 400°C y presión atmosférica. Las condiciones del ensayo fueron: 250 mg de catalizador, un flujo de 100 cm³.min⁻¹ de tiofeno (2.27 mol%)/H₂ de mezcla. Los productos fueron analizados por medio de cromatografía de gases, tomando muestras de la corriente gaseosa de productos a intervalos de 10 minutos con una válvula de doble vía. Las muestras fueron sensadas por duplicado o triplicado. Siendo la reproducibilidad mayor del 5%. Con el fin de apreciar la interacción de la matriz con la fase metálica y apreciar las características de los grupos funcionales, remanentes en el carbón se realizaron los análisis de espec-

troscopia infrarroja FT-IR-MIR. Los espectros FT-IR fueron tomados en un equipo Nicolet Magna IR 560, en un rango de 4000 cm^{-1} a 500 cm^{-1} , en la cual se utilizó la técnica de elaboración de pastillas de KBr.

La determinación de las fases de cristalinidad metálicas de interés, fue hecha por difracción de rayos X en un rango de 10° a 90° , empleando un difractor Siemens 5000D con radiación $K\alpha\text{Cu}=1.5456$,

Para los estudios de microscopia electrónica, se empleó un Microscopio Electrónico de Barrido Marca Hitachi, Modelo S2400, acoplado a un EDX marca Thermo Fisher Scientific, con un voltaje de aceleración 20 KV utilizando electrones secundarios, y acoplado con el programa KS-400 (v-3.1, desarrollado por Imaging Associates). Para los estudios de características texturales se los catalizadores másicos y soportados preparados se determinó el área superficial que fue calculada usando el método Brunauer-Emmett-Teller, con una presión parcial relativa de P/Po de 0.05-0.3 em-

pleando un analizador de área superficial Gemini V Micromeritics.

Resultados y discusión

Análisis de superficie específica

Los catalizadores y soportes esencialmente difieren en sus propiedades texturales como se aprecia en la (tabla 1). El catalizador másico FeMo(II) posee una área superficial baja correspondiente a un óxido de naturaleza no porosa, $2.24 \pm 0.14\text{ (m}^2/\text{g)}$. Mientras que el aerogel de carbón activo pirrolizado, alcanzó un área alta de $189.36 \pm 1.55\text{ (m}^2/\text{g)}$. La adición de las fases metálicas al soporte registró una disminución del área superficial de los catalizadores FeMo (II) 3%, $71.67 \pm 0.20\text{ (m}^2/\text{g)}$ y para el FeMo (II) 5% $71.20 \pm 0.24\text{ (m}^2/\text{g)}$, indicando que la deposición del metal se llevó a cabo más dentro de los poros del soporte, fenómeno más notorio en el porcentaje de impregnación mayor de 6% siendo, el área superficial menor con un valor de $67.67 \pm 0.15\text{ (m}^2/\text{g)}$.

Tabla 1

Propiedades superficiales de los catalizadores FeMo(II) másico y soportados en aerogeles de carbón para la deshidrodesulfuración (HDS) de tiofeno

Composición	Área específica BET (m^2/g)	Color	Parámetro C (BET)	Fuerza de Interacción adsorbente -adsorbato
FeMo(II)	2,24 0,14	Azul marino	30,44	Formación completa de la monocapa, menor interacción entre las moléculas de gas y la superficie sólida.
FeMo(II) 3%/C	71,67 0,20	Gris	113,36	Atracción muy fuerte entre las moléculas de gas y la superficie sólida.
FeMo(II) 5%/C	71,20 0,24	Gris	77,97	Formación completa de la monocapa, interacción medianamente fuerte entre las moléculas de gas y la superficie sólida.
FeMo(II) 6%/C	67,67 0,15	Negro	113,73	Atracción muy fuerte entre las moléculas de gas y la superficie sólida.

Análisis de espectroscopia Infrarroja FT-IR MIR

Los espectros FT-IR obtenidos para los catalizadores Fe-Mo(II), se ilustran en la figura 1. El espectro de la muestra másica FeMoO₄ (figura 1a) presentó una banda ubicada a 800 cm⁻¹ y un hombro a 963 cm⁻¹, debido a estiramientos asimétricos de grupos Fe-O-Mo del molibdato férrico y oxígenos terminales Mo=O octaédricos (18), esto último, queda confirmado con el aumento tan considerable del hombro a 647 cm⁻¹ asignado a Mo⁶⁺ octaédrico. La incorporación del carbón al FeMo(II) enmascara las bandas entre 1000 cm⁻¹ y 500 cm⁻¹ del catalizador másico, apareciendo una banda ancha y señales relacionadas con grupos OH en 3400 cm⁻¹ y 3600 cm⁻¹ aportados por el carbón. Es de recalcar que en la zona del espectro FT-IR entre 2854 cm⁻¹ y 2919,7 cm⁻¹, presente en el carbón activo, las bandas aumentaron de intensidad, con la incorporación de un porcentaje mayor de impregnación de FeMo(II), este cambio puede asociarse a una modificación del entorno químico del carbón por la coordinación del hierro. El hombro a 963 cm⁻¹, el cual aparece en los espectros del precursor másico y de los catalizadores soportados, es debido a los estiramientos asimétricos de grupos Fe-O-Mo del molibdato férrico y oxígenos terminales Mo=O octaédricos, lo cual queda confirmado con la aparición del hombro a 620 cm⁻¹ asignado a Mo⁶⁺ octaédrico. La banda fuerte a 799 cm⁻¹ puede ser atribuida a estiramientos asimétricos del oxígeno puente en Mo-O-Mo (22). La banda pequeña a 960 cm⁻¹ es debido al estiramiento Fe-O-Fe (25), además las bandas a 2926 cm⁻¹ y 2853 cm⁻¹ corresponden a estiramientos CH₂ y CH₃ (24).

La figura 2 presenta el difractograma del FeMo másico, calcinado a 500°C por 2 horas, donde se aprecia que al calcar esta fase, que era principalmente ferrosa Fe(II) se torna en una mezcla de tres fases con alta cristalinidad, correspondientes a Fe(MoO₄)₃, alfa-FeMoO₄ y beta-FeMoO₄ coincidiendo sus picos con las fichas N° .35-0183, 22-1115 y 22-0628. También aparece una señal asignada al MoO₃(◇), que puede disgregarse por efecto de la alta temperatura de calcinación impurificando la fase beta-FeMoO₄ de acuerdo a la ficha:85-2405, con valores 2θ= de 23.46°, 27.34° y 33.58°. La fase alfa-FeMoO₄ (■) estuvo en una proporción baja con una señal en 2θ= 28.2°; la fase beta-FeMoO₄ (Δ)

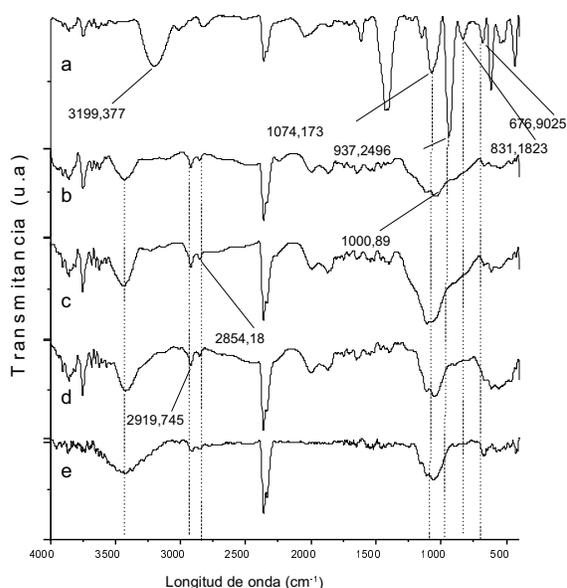


Figura 1. Espectros FT-IR de los catalizadores FeMo (II) másico (a), FeMo (II) 3%/C (b), FeMo (II) 5%/C (c), FeMo (II) 6%/C (d), carbón activo soporte (e).

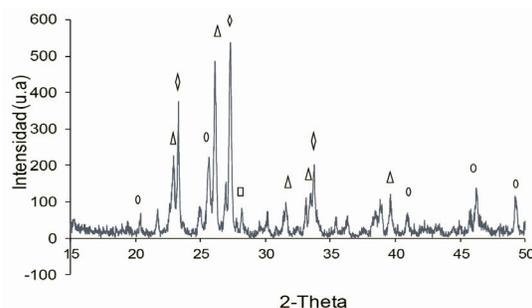


Figura 2. Patrón de DRX para el FeMo(II) másico, calcinado a 500°C; (o) β-FeMoO₄, (■) α-FeMoO₄, Fe(MoO₄)₃ (Δ), MoO₃(◇).

nada al MoO₃(◇), que puede disgregarse por efecto de la alta temperatura de calcinación impurificando la fase beta-FeMoO₄ de acuerdo a la ficha:85-2405, con valores 2θ= de 23.46°, 27.34° y 33.58°. La fase alfa-FeMoO₄ (■) estuvo en una proporción baja con una señal en 2θ= 28.2°; la fase beta-FeMoO₄ (Δ)

mostró señales a 22.88° , 36.14° , 31.72° , 33.20° , y 39.54° y por último el $\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3(\text{o})$, propio de la oxidación del hierro a (Fe^{3+}) , presentó señales en $2\theta = 19.46^\circ$, 25.5° , 41.02° , 46.34° y 42.22° .

La figura 3 presenta el patrón de DRX de las muestras FeMo (II)/C 3% (figura 3a), FeMo (II)/C 5% (figura 3b) y FeMo (II)/C 6% (figura 3c). Las formas de los difractogramas con picos anchos y amorfos, coincide con la estructura de un carbón activo (25). Se aprecia la presencia de un pico ancho entre $2\theta = 20^\circ$ y 25° , el cual corresponde a la reflexión del plano 002 del carbón debido al apilamiento de capas de compuestos aromáticos presentes en el carbón (26). Se observan diferencias de amplitud en el pico 002 en cada una de las muestras. Cuando la cantidad impregnada de FeMo(II) es 3% (figura 3a), la familia de los planos se desplaza hacia ángulos más bajos, lo que implicaría mayores espaciados entre las capas. Cuando se impregna con 5% y 6% de FeMo(II), la amplitud de este pico 002 fue ligeramente mayor debido al aumento del grado de desorden de la estructura del carbón (25). La atmósfera de nitrógeno durante la carbonización y la síntesis en atmósfera controlada, condujo a pequeños cambios en el ensanchamiento de los planos (002) de la estructura del carbón y podría pensarse que se consiguieron pequeñas dimensiones de las cristalitas, que se orientarían de forma perpendicular a las capas aromáticas, lo que propició una mayor resistencia de la fase activa metálica a sinterizarse. Kogan y col. (27) consideran que la morfología de la fase activa cristalina, su longitud, su número de coordinación y posición dentro del soporte pueden influir fuertemente en las propiedades catalíticas.

Para los catalizadores con alto contenido de FeMo(II) 5% y FeMo(II) 6%, se apreciaron señales correspondientes a las fases: $\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ (Δ), alfa- $\text{FeMoO}_4(\text{o})$ y beta- FeMoO_4 (\square), los cuales coincidieron con la ficha No 35-0183, 22-1115 y 22-0628. JCPDS library.

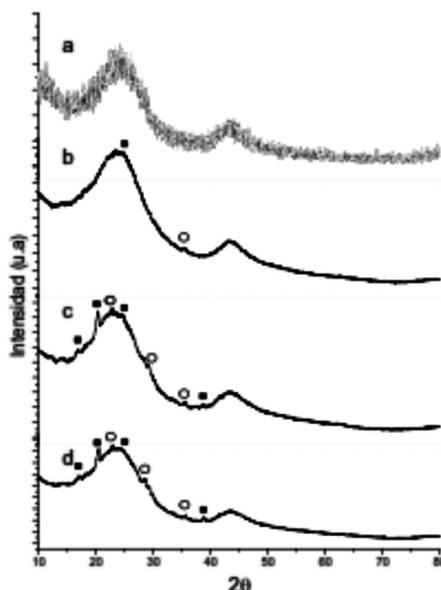


Figura 3. Patrones de DRX de las muestras Carbón activo soporte (a), FeMo (II)/C 3% (b), FeMo (II)/C 5% (c), FeMo (II)/C 6% (d); (O) β - FeMoO_4 , (■) α - FeMoO_4 .

Los estudios de caracterización por SEM fueron llevados a cabo con el objeto de analizar la distribución del hierro sobre la superficie del carbón sintetizado. Se realizaron tomando cinco puntos en las muestras y elaborando el mapeo de los elementos y la determinación de la composición. Para la discusión se seleccionó un promedio de los resultados que se muestran en la figura 4.

La figura 4a representa la microfotografía del FeMo(II)/C 3% con una magnificación de 300, en la cual se aprecia la presencia de algunos conglomerados consistentes en un gran número de partículas pequeñas de molibdeno (color amarillo), que pudieron haberse formados después de la calcinación, y partículas sueltas más pequeñas de forma redonda, a lo largo de la superficie del soporte; en tanto que el hierro (color rojo), aparece más finamente disperso. Cuando la cantidad de FeMo(II) soportada, se elevó al 5%, las partículas fueron más pequeñas y más homogéneas, lográndose una mayor distribución por

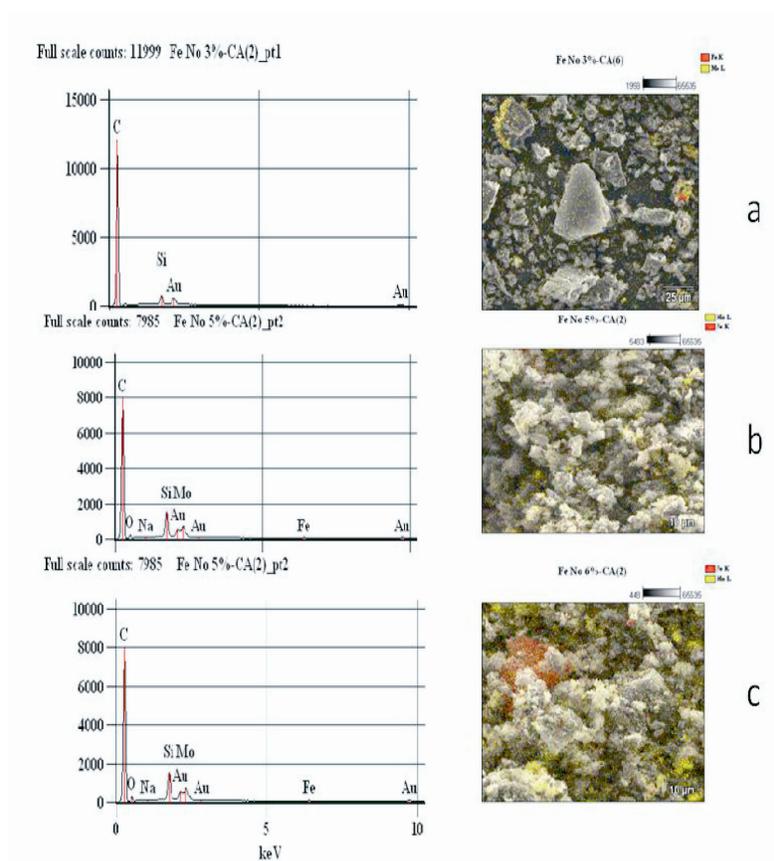


Figura 4. Microfotografías SEM y análisis EDS para las muestras FeMo (II)/C 3%(a), FeMo (II)/C 5% (b) y FeMo (II)/C 6% (c).

el soporte, figura 4b. La microfotografía en la figura 4c revela que para una adición de un 6% de FeMo(II) al soporte poroso, las partículas de Fe y/o molibdeno aparecen en sitios ensanchados en la superficie del carbón, con una presencia de pequeños agregados de partículas de óxidos de molibdeno; ocasionalmente, también se observan partículas separadas de los óxidos, dispersas a lo largo de la superficie y dentro de los poros. Sin embargo es de notar que el hierro mantuvo una tendencia a aglomerarse en sitios preferenciales del carbón y su dispersión en relación con las otras muestras es mucho menor, figura 4c. Esto conduce a pensar que existe un porcentaje óptimo de FeMo(II) a impregnar para lograr una mejor distribución del Fe sobre el soporte. Las microfotografías

presentadas del mapeo de los elementos carbón, hierro y molibdeno y los respectivos análisis EDS, muestran la existencia de impurezas tales como silicio que podrían permanecer en el catalizador calcinado, pese a los tiempos largos de limpieza y exhaustivos lavados, que fueron utilizados en la síntesis los aerogeles de carbón.

En la figura 5 se muestra las curvas típicas de la HDS de tiofeno, expresadas como conversión de tiofeno en función del tiempo. Una pérdida muy rápida de actividad la presentó el catalizador másico, el cual alcanzó estado estacionario en la primera hora de reacción (28), pese a poseer una gran cantidad de fase activa (todo su contenido), este está conglomerado y en el momento de la reacción, se tiene menor superficie de contac-

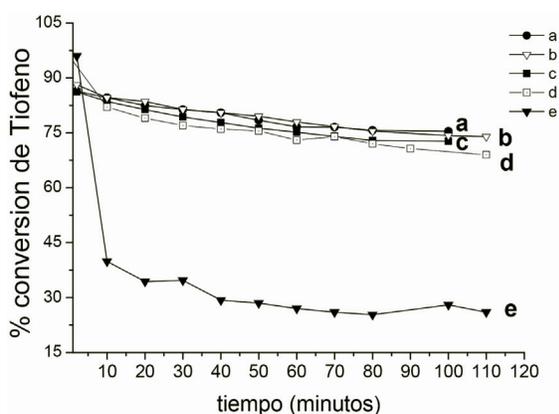


Figura 5. Actividad catalítica en HDS de tiofeno para las muestras preparadas FeMo (II)5%/C (a), FeMo (II)3%/C (b), FeMo (II)6%/C (c), FeMo(II) (d), FeMo(III,II) (e)

to, que sumado al área superficial muy baja, cerca ($2 \text{ m}^2/\text{g}$) se desactiva en los primeros instantes de la reacción, debido a procesos de envejecimiento y sinterización de las partículas metálicas. La síntesis ultrasónica, bajo atmosfera inerte y el ensayo catalítico inmediato del catalizador másico FeMo(II), condujo a mejores resultados de actividad y estabilidad, que la muestra FeMo(II) que se censó tres meses después, la diferencia en la actividad HDS de tiofeno del FeMoO₄ mas fresco, pudo deberse a variaciones en las propiedades químicas y electrónicas del sulfuro FeMoS_x, inducidas por el ultrasonido (29, 30). De otra parte en la síntesis ultrasónica se logra disminuir el tamaño de cristalita acercándonos a la escala nano de la especie (Fe²⁺), lo cual podría reducir la sinterización y facilitar que permanezca más tiempo reducida, mejorando notoriamente su actividad. La fuerte desactivación del catalizador FeMo(II) sensado tres meses después, pese a que se guardo bajo atmosfera inerte, se debió a la formación de la mezcla de estados de oxidación (Fe²⁺) y (Fe³⁺), (apreciado por el cambio de coloración de azul a verde), siendo más rico en (Fe³⁺), que es inactivo para HDS (12, 13). El efecto benéfico del soporte carbonoso poroso sobre la fase metálica, la

dota de una mayor estabilidad asociada al grado de dispersión y la distribución de las fases activas, sobre la superficie del carbón, permaneciendo el hierro (Fe²⁺) más tiempo reducido y disperso, dificultándose su sinterización y produciendo una cinética de desactivación más lenta.

La mayor estabilidad se obtuvo en el catalizador con 5% de FeMo(II) depositado, lo cual está acorde con la distribución más homogénea y uniforme apreciada en el mapeo de los elementos por SEM y coherente con el menor valor de la constante de desactivación que se mantuvo en un orden de magnitud de 10^{-2} , con valores de k_{HDS} de 0.0024 mmolTh/g.min, 0.0016 mmolTh/g.min, 0,0014 mmolTh/g.min, 0.0019 mmolTh/g.min, para los sistemas catalíticos FeMoO₄, FeMo(II)/C 3%, FeMo(II)/C 5% y FeMo(II)/C 6%, respectivamente. En los sistemas catalíticos estudiados, se apreciaron la influencia de varios efectos sobre la actividad HDS de tiofeno, predominando la dispersión de las fases metálicas sobre el soporte y la permanencia de la fase reducida del hierro FeMoS_x, lo que se pudo corroborar con los resultados del área superficial y el estudio de SEM. Las muestras FeMo(II)/C 3% y FeMo(II)/C 5% poseen resultados de área superficial semejantes, pero la actividad fue mayor en el FeMo(II)/C 5%, el cual mostró una mayor distribución y dispersión de la fase metálica. De otra parte debido a que la deposición de la fase metálica, se da en el poro del soporte impregnaciones de hierro por encima del 6%, llenan los poros y favorecen la agregación y la pérdida de área superficial, lo que condujo a una estabilidad menor del catalizador.

Conclusiones

La obtención de aerogeles de carbón en atmosfera controlada con ultrasonido y pirolisis con nitrógeno fueron efectivos para dispersar y estabilizar las fases metálicas tipo FeMo(II), activas en la reacción de hidrosulfuración de tiofeno. Se alcanzó una conversión de tiofeno en estado estacionario en-

tre 60 y 70% en un tiempo de 100 minutos. El catalizador que mostró mejor estabilidad fue el FeMo(II)5%/C, que presentó una dispersión uniforme y partículas muy pequeñas de los óxidos precursores sobre la superficie del soporte, evitando los fenómenos de sinterización y envejecimiento rápido.

Agradecimientos

El ingeniero Andrés Felipe Vega Pardo, agradece al Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación Colciencias la Beca Joven Investigador de Colciencias convenio No. 0722- 2012. Javier Caraballo S, a Colciencias y a la Universidad de Cartagena por la financiación de su trabajo de grado en el marco del proyecto No. 110756933287. Eduardo del Rio, al Instituto Venezolano de Investigaciones científicas IVIC, por su estancia de pasantía. A la empresa Importechnical S.A de Colombia por el aporte del equipo para determinación de área superficial, a los Ing. María Victoria Vidal y Sebastián Valderrama por sus medidas de área superficial.

Referencias bibliográficas

1. RANA M.S., SÁMANO V., ANCHEYTA J. **Fuel** 86: 1216-31. 2007.
2. MAITY S.K., BLANCO E., ANCHEYTA J., ALONSO F., FUKUYAMA H. **Fuel** 100:17-23. 2012.
3. HUIFENG L., MINGFENG L., YANG CHU., FENG L., HONG N. **Fuel** 116: 168-174. 2014.
4. PAPADOPOULOU CH., VAKROS J., MATRALIS H.K., VOYIATZIS G.A., KORDULIS CH. **J Colloid Interf Sci** 274:159-66. 2004.
5. VAKROS J., PAPADOPOULOU CH., VOYIATZIS G.A., LYCOURGHIOTIS A., KORDULIS CH. **Catal Today** 127:85-91. 2007
6. YU X., HUO Y., YANG J., CHANG S., MA Y., HUANG W. **Appl Surf Sci** 280:450-5. 2013.
7. JIN L., SI H., ZHANG J., LIN P., HUA Z., QIU B. **Int J Hydrogen Energy** 38:10373-80. 2013.
8. LI M., LI H., JIANG F., CHU Y., NIE H. **Catal Today** 149:35-9. 2010.
9. LI H., LI M., CHU Y., LIU F., NIE H. **Appl Catal A** 403:75-82. 2011.
10. EGOROVA M., PRINS R. **J Catal** 225: 417-427. 2004.
11. GROOT C.K., D. VAN DE GENDER P.J., NIEDZWIEDZ W.S., VAN DER KRAAN A.M., DE BEER V.H.J., PRINS R. **Bull Soc Chim Belg** 97:167-176. 1988.
12. BRITO J., BARBOSA A. L., **J Catal** 171,2: 467-475. 1997.
13. RODRIGUEZ JA., HANSON JC., CHATURVEDI S., BRITO JL. **Stud Surf Sci and Catal** 130:2795-2800. 2000.
14. BARBOSA A.L., DEL RIO E., DEL TORO R., BRITO J.L. **XIII Reunión de la Sociedad Catalítica Española Secat**, p. 44, Sevilla-(España), 2013.
15. JIN L., SI H., ZHANG J., LIN P., HUA Z., QIU B. **Int J Hydrogen Energy** 38:10373-80. 2013.
16. LI H., LI M., CHU Y., LIU F., NIE H. **Appl Catal A** 403:75-82. 2011.
17. BLANCHARD P., LAMONIER C., GRIBOVAL A., PAYEN E. **Appl Catal A** 322:33-45. 2007.
18. PECORARO T.A., CHIANELLI., R.R. **J Catal** 67, 430-445. 1981.
19. SEREDYCH M., RAWLINS J., BANDOSZ T. **Ind Eng Chem Res** 50: 14097-14104. 2011.
20. BARBOSA A.L., MUÑOZ R., BRITO J.L., PUELLO E., DEL TORO R. **XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis** 3857. 2004.
21. NAKAMOTO K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds** (Eds. John Wiley and Sons). New York. 1978.

-
22. CHASE B. **Raman Spectroscopy: From the visible to the infrared.** (Eds John Wiley & sons).N.Y (USA). 1990.
 23. FUENTE, E., MENÉNDEZ, J., DIEZ, M., SUAREZ, D., MONTES-MORÁN, M. **J Phys Chem B** 107:6350-6359. 2003.
 24. IWASHITA N., PARK C. R., FUJIMOTO H., SHIRAISHI M., INAGAKI M. **Carbon** 42: 701-714. 2004.
 25. YOSHIZAWA N., MARUYAMA Y., YAMADA Y., ZIELINSKA-BLAJET M. **Fuel** 79(12): 1461-1466. 2000.
 26. KOGAN V.M., NIKULSHIN P.A., ROZHDESTVENSKAYA N.N. **Fuel** 100: 2-16. 2012.
 27. TOPSØE H., CLAUSEN B.S., MASSOTH F.E., IN: J.R. ANDERSON., M. BOUNDART. **Catalysis – Science and Technology. Hydrotreating Catalysis**, Vol. 11, Springer.-N.Y: 310. 1996.
 28. PRABHU N., DALAI A.K., ADJAYE J. **J Appl Catal A** 1:401-407. 2011.
 29. VANDERBILT D. **Phys Rev B** 41: 7892-7895. 1990.
 30. MONKHORST H, J., PACK J.D. **Phys Rev B** 13: 5188- 5192. 1976.