

# Síntesis de nanoestructuras de sulfuros de Co-Mo-W y su aplicación en la HDS del DBT

M. G. Sánchez-Bautista<sup>1\*</sup>, José Lemus-Ruiz<sup>2</sup>, C. Ornelas<sup>3</sup>, R. Huirache-Acuña<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Facultad de Ingeniería en Materiales, Instituto Tecnológico de Morelia

<sup>2</sup> Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, UMSNH

<sup>3</sup> Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., CIMAV, Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chih., 31109, México.

<sup>4</sup> CFATA-UNAM, Boulevard Juriquilla 3001, Juriquilla Querétaro, 76230, México

*\*autor responsable: rekso@hotmail.com*

## 1. Introducción

Actualmente los materiales nanoestructurados juegan un papel muy importante en diferentes campos de la ciencia, por lo cual es necesario desarrollar nuevas nanoestructuras que puedan incidir en las diversas áreas de la nanotecnología. De la gran variedad de compuestos nanoestructurados, los óxidos y sulfuros de molibdeno y tungsteno presentan propiedades interesantes como sensores, emisores de campo y semiconductores [1-6]. Además, se exploran nuevas aplicaciones de estos materiales como catalizadores y lubricantes [7-9]. La industria moderna de la refinación del petróleo realiza muchos esfuerzos en el desarrollo de nuevos catalizadores para ser utilizados en la etapa de hidrot ratamiento del petróleo con el objetivo de disminuir la cantidad de azufre y nitrógeno presente en los combustibles [10]. Por tal motivo, en el presente trabajo se muestra la síntesis de nanoestructuras de sulfuros de Co-Mo-W y su aplicación como catalizadores en la reacción de Hidrodesulfurización (HDS) de Dibenzotiofeno (DBT).

## 2. Objetivo

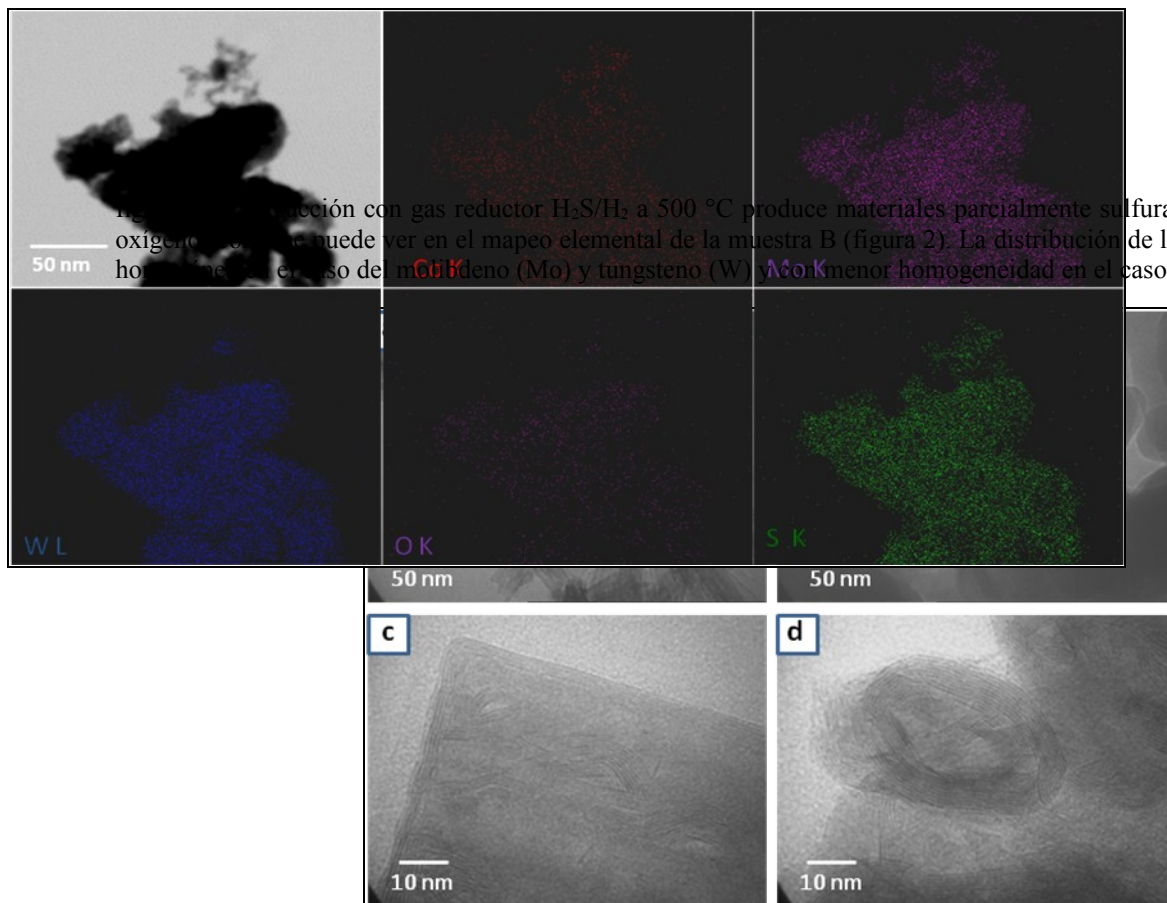
Desarrollar materiales nanoestructurados de sulfuros de Co-Mo-W y estudiar su comportamiento como catalizadores en la HDS de DBT.

## 3. Metodología

Las nanoestructuras de sulfuros de Co-Mo-W fueron obtenidas a través de un método en dos etapas: hidrotérmico/reducción en fase gas. Se prepara una solución saturada de heptamolibdato de amonio tetrahidratado  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ , metatungstato de amonio  $[(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}]$  y nitrato de cobalto hexahidratado  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ , con una relación molar de 1:1:.5 (Co:Mo:W) y se acidifica usando  $\text{HNO}_3$  2.2 N hasta alcanzar un  $\text{pH} = 5$ . Posteriormente la solución se transfiere a un recipiente sellado herméticamente para mantenerla en agitación y a una temperatura de 60 °C por un tiempo de envejecimiento de 48 horas. Al finalizar este proceso, se toma 5 mL de cada solución y se diluye con 5 mL de agua desionizada. La solución resultante se coloca por separado en un contenedor de teflón que se inserta en una autoclave de acero inoxidable para llevar a cabo el tratamiento hidrotérmico a 200 °C durante 48 h. Los materiales obtenidos se lavan con agua desionizada y se secan por 12 h. Posteriormente una porción de la muestra es sometida a un tratamiento térmico a 500 °C. Las muestras fueron etiquetadas como A (sin tratamiento térmico) y B (tratamiento térmico). Las muestras A y B fueron sulfuradas (por separado) bajo una atmósfera de gas reductor  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  (15% de  $\text{H}_2\text{S}$ ) a 500 °C por un periodo de 4 h para producir materiales sulfurados de Co-Mo-W en forma nanoestructurada (muestras A-Sulfurada y B-Sulfurada).

## 4. Resultados

En la figura 1 se presentan imágenes de microscopía electrónica de transmisión (MET) de las nanoestructuras de Co-Mo-W en forma de óxidos (a y b) y sulfuros (c y d). En la figura 1a, se observan partículas en forma de “laminas” con longitudes entre 50-200 nm y ancho de 25-50 nm aproximadamente. El tratamiento térmico a 500 °C modifica la morfología de las nanoestructuras. Se observan partículas de forma irregular y diferente tamaño formando aglomerados (figura 1b). Es evidente que el cambio en la morfología es el resultado de la sinterización del material. En las figuras 1c y d se presentan las “franjas” características de los sulfuros de Mo y W [11]. En la figura 1c, se observan capas de sulfuro de Mo(W) en diferentes zonas de la misma y rodeando la partícula de forma rectangular. Por otro lado, capas de forma circular “encapsulando” a los óxidos de Co-Mo-W se presentan en la



La reacción con gas reductor  $H_2S/H_2$  a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  produce materiales parcialmente sulfurados (existencia de oxígeno) como puede ver en el mapeo elemental de la muestra B (figura 2). La distribución de los metales es muy homogénea en el caso del molibdeno (Mo) y tungsteno (W) y con menor homogeneidad en el caso del cobalto (Co).

Figura 1. Imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión: a) Muestra A, b) Muestra B, c) Muestra A- Sulfurada y d) Muestra B-Sulfurada.

Figura 2. Mapeo elemental de la muestra B-Sulfurada

Las nanoestructuras obtenidas fueron utilizadas como catalizadores en la reacción de HDS de DBT. La actividad catalítica se mide mediante la reacción de hidrodesulfurización del dibenzotiofeno, la cual se lleva a cabo mediante dos rutas paralelas y competitivas, una de ellas se llama desulfuración directa (DSD) la cual genera bifenilo (BF), la otra se llama ruta de hidrogenación (HID) la cual genera ciclohexilbenceno (CHB) y tetrahidro-dibenzotiofeno (THDBT), de tal manera que la selectividad se puede determinar de la siguiente forma como se expresa en la ecuación:

$$\text{HID/DSD} = ([\text{CHB}] + [\text{THDBT}]) / [\text{BF}] \quad (1)$$

Un gramo de catalizador fue depositado en un reactor tipo batch de alta presión con una solución al 5% de DBT en decalinas. El reactor fue presurizado a 3.1 MPa con hidrógeno y calentado a 350 °C. Las muestras fueron tomadas cada 30 minutos y analizadas en un cromatógrafo de gases para determinar la dependencia entre la conversión y el tiempo. La actividad catalítica en la HDS del DBT es ligeramente mayor en el caso de la muestra A-sulfurada ( $k = 3.5 \times 10^{-7}$  mol/g\*s), comparado con el valor mostrado por la muestra B-Sulfurada ( $k = 3 \times 10^{-7}$  mol/g\*s). Los valores de la constante de actividad catalítica ( $k$ ) son muy semejantes a los reportados por G. Camacho-Bragado y col. [12] para “nanowires” de MoS<sub>2</sub> y mayores a los presentados por Álvarez y col. [13] para MoS<sub>2</sub> no nanoestructurado. La selectividad se ve favorecida hacia la trayectoria de desulfurización directa (DSD) por efecto del Cobalto presente en la estructura.

## 5. Conclusiones

Nanoestructuras parcialmente sulfuradas de Co-Mo-W fueron obtenidas utilizando un método en dos etapas: hidrotérmico/reducción en fase gas (H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>). En este estudio el tratamiento térmico a 500°C modifica la morfología de los materiales nanoestructurados. Se obtienen materiales con una actividad catalítica moderada para la HDS del DBT y preferencia por la trayectoria de desulfurización directa (DSD).

## 6. Referencias

- [1] R. Tenne, Colloids Surf. 208 (2002) 83.
- [2] C.N.R. Rao, M. Nath, Dalton Trans. 1 (2003) 1.
- [3] A. Arulraj, F. Goutenoire, M. Tabellout, O. Bohnke, P. Lacorre, Chem. Mater 14 (2002) 2492.
- [4] M. Ferroni, V. Guidi, G. Martinelli, M. Sacerdoti, P. Nelli, G. Sberveglieri, Sensors and Actuators B48 (1998) 285–288.
- [5] Y.B. Li, Y. Bando, D. Goldberg, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 1962.
- [6] R. Chevrel, M. Hirrien, M. Sergent, Polyhedron 5 (1986) 87.
- [7] M. A. Albiter, R. Huirache-Acuña, F. Paraguay-Delgado, J. L. Rico and G. Alonso-Núñez, Nanotechnology, Vol. 17 No. 14 (2006) 3473-3481.
- [8] R. Huirache-Acuña, F. Paraguay-Delgado, M. A. Albiter, L. Alvarez, L. Chávira-Saénz, C. Ornelas, G. Alonso and R. Martínez-Sánchez. The 16<sup>th</sup> International Microscopy Congress, Sapporo, Japan, (2006) 1577.
- [9] Changsheng Li, Junmao Li, Kehong Yan, Yanqing Liu, Wanzhang Liu, Xinya Song, Zhou Qian, Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, NEMS apos; 06. Volume , Issue 18-21, (2006) 1142-1146.
- [10] R. Huirache-Acuña, M. A. Albiter, F. Paraguay-Delgado, J. A. Lumbreras-Pacheco, C. Ornelas, R. Martínez-Sánchez y G. Alonso-Núñez, Revista Mexicana de Ingeniería Química, Vol. 5, No. 3 (2006) 285-292.
- [11] R. Huirache-Acuña, M. A. Albiter, C. Ornelas, F. Paraguay-Delgado, R. Martínez-Sánchez, G. Alonso-Núñez, Applied Catalysis A: General 308 (2006) 134-142.
- [12] Camacho-Bragado M. G. A, Elechiguerra J. L., Olivas A., Fuentes S., Galvan D. and José Yacaman, M., *J. Catal.* 234 (2005) 182–90.
- [13] Alvarez, L., Espino, J., Ornelas, C., Rico, J. L., Cortez, M.T., Berhault, G., Alonso, G., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 210 (2004) 105-117.