



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE OXIDOS DE CoMoW PARCIALMENTE SULFURADAS Y SU APLICACIÓN EN LA HDS DE DBT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PARTIALLY SULFIDED CoMoW OXIDES NANOSTRUCTURES AND THEIR APPLICATION IN THE HDS OF DBT

R. Huirache-Acuña^{1*}, M.G. Sánchez-Bautista², J. Lemus-Ruiz², C. Ornelas³,
F. Paraguay-Delgado³ y E.M. Rivera-Muñoz⁴

¹Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo Ciudad Universitaria, 58060, Morelia, Michoacán, México.

²Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo Ciudad Universitaria, 58060, Morelia, Michoacán, México.

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

⁴Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, A.P. 1-1010 Querétaro, Qro., Mexico, C.P. 76000, México.

Recibido 5 de Agosto 2009; Aceptado 3 de Mayo 2010

Resumen

En este trabajo, se presenta la síntesis y caracterización de nanoestructuras de óxidos de CoMoW parcialmente sulfuradas y su aplicación como catalizadores en la reacción de hidrodesulfurización (HDS) de dibenzotiofeno (DBT). Las nanoestructuras se obtuvieron a través de un método en dos etapas: hidrotérmico / reducción en fase gas. En la primera etapa (hidrotérmico) se obtiene el precursor en forma de óxidos de CoMoW. Subsecuentemente, se realizó la reducción y activación de los precursores en atmósfera de H₂S/H₂ a 500 °C (reducción en fase gas). Se analizó la morfología, estructura cristalina y propiedades texturales de los materiales mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), Difracción de Rayos X (DRX), área superficial específica por el método BET, evaluando la actividad catalítica y la selectividad en la reacción de HDS de DBT.

Palabras clave: nanoestructuras, CoMoW, hidrodesulfurización, dibenzotiofeno.

Abstract

In this paper, the synthesis and characterization of CoMoW nanostructured oxides, partially sulfided, as well as its application as catalysts in the reaction of hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophene (DBT) is presented. All nanostructures were obtained by a two-step hydrothermal/gas phase reduction. Firstly, CoMoW oxides precursors were prepared using a hydrothermal method. Subsequently, all precursors were reduced and activated under H₂S/H₂ at 500°C. Nanostructures were characterized by transmission electron microscopy (TEM), X-ray powder diffraction (XRD) and the specific surface areas of the materials were measured using the BET method. The catalytic activity and selectivity measurements in the HDS of DBT reaction were also presented.

Keywords: nanostructures, CoMoW, hydrodesulfurization, dibenzothiophene.

*Autor para la correspondencia. E-mail: rafael.huirache@yahoo.it
Tel. +52-443-322-35-00, ext. 4316, Fax +52-443-3-16-71-76

1 Introducción

Actualmente los materiales nanoestructurados juegan un papel muy importante en diferentes campos de la ciencia. De la gran variedad de compuestos nanoestructurados, los óxidos y sulfuros de molibdeno y tungsteno presentan propiedades interesantes como sensores (Galatsis *y col.*, 2001), semiconductores (Tenne, 2002) y emisores de campo (Li *y col.*, 2003). Además, se exploran nuevas aplicaciones de estos materiales como lubricantes (Changsheng *y col.*, 2006) y catalizadores (Albiter *y col.*, 2006). A este respecto, la industria moderna de la refinación del petróleo realiza muchos esfuerzos en el desarrollo de nuevos catalizadores para ser utilizados en la etapa de hidrotreamiento del petróleo con el objetivo de disminuir la cantidad de azufre y nitrógeno presente en los combustibles (Chianelli *y col.*, 2009). La hidrosulfuración (HDS) de compuestos orgánicos como tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno es generalmente llevada a cabo con sulfuros de molibdeno y tungsteno soportados en alúmina y promovidos con elementos del grupo VIII como cobalto o níquel (Kabe *y col.*, 1994; Breyse *y col.*, 2008). El desarrollo de un catalizador trimetálico (no soportado) basado en los metales Ni-Mo-W (Soled *y col.*, 2001) el cual es tres veces más activo que los catalizadores industriales convencionales, renovó el interés en la búsqueda de materiales catalíticos para reacciones de hidrotreamiento. Recientemente, varios autores han reportado la síntesis de catalizadores trimetálicos no soportados para HDS con mejores propiedades catalíticas que las presentadas por catalizadores tradicionales de Ni(Co)Mo/Al₂O₃ evaluados a condiciones similares de reacción (Nava *y col.*, 2005; Huirache-Acuña *y col.*, 2006; Olivas *y col.*, 2009).

Por otro lado, es de gran importancia el estudio de nanomateriales de tipo trimetálico que puedan incidir en este campo, ya que es bien conocido que al disminuir el tamaño de partícula se puede lograr un incremento en el número de sitios activos en el catalizador. Este efecto varía dependiendo de las condiciones de síntesis y el tipo de precursor utilizado (Huirache-Acuña *y col.*, 2009). Tomando como referencia lo anterior, en este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de nanoestructuras de óxidos de Co-Mo-W parcialmente sulfuradas y su aplicación como catalizadores en la reacción

de hidrosulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT).

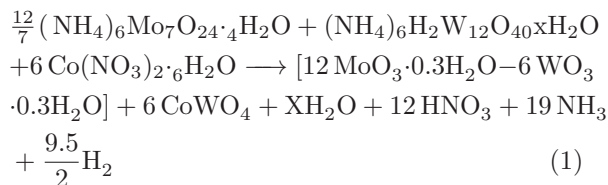
2 Metodología

2.1 Síntesis de nanoestructuras

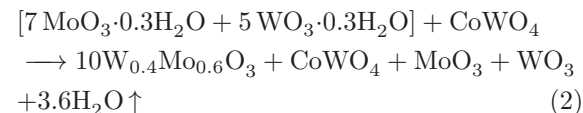
Las nanoestructuras de óxidos de CoMoW parcialmente sulfuradas fueron obtenidas utilizando un método en dos etapas: hidrotérmico/reducción en fase gas.

En la primera etapa se preparó una solución acuosa saturada de heptamolibdato de amonio tetrahidratado [(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O], metatungstato de amonio [(NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀·xH₂O] y nitrato de cobalto hexahidratado [Co(NO₃)₂·6H₂O], con una relación molar de 0.5:1:1 (Co:Mo:W) (pH = 5). Esta solución se transfirió a un recipiente sellado, el cual se mantuvo en agitación a temperatura de 60 °C por un tiempo de envejecimiento de 48 horas. Posteriormente, se tomaron 20 mL de la solución envejecida y se diluyeron con 10 mL de agua desionizada; finalmente se acidificó con HNO₃ 2.2 N para obtener un pH = 1. La solución resultante se colocó por separado en un contenedor de teflón que se insertó en una autoclave de acero inoxidable para llevar a cabo el tratamiento hidrotérmico a 200 °C durante 48 h.

Los materiales obtenidos se filtraron y lavaron con agua desionizada y se secaron durante 12 h a temperatura ambiente. La probable reacción de síntesis se muestra en la ecuación (1), aunque muchos pasos intermedios y fases pueden existir.



Finalmente, una porción de la muestra se sometió a un tratamiento térmico a 550 °C



Lo anterior se realizó con el objetivo de estudiar el efecto del tratamiento en las propiedades de los materiales. Las muestras fueron nombradas:

A (sin tratamiento térmico) y B (tratamiento térmico).

En la segunda etapa, las muestras A y B fueron sulfuradas (por separado) bajo una atmósfera de gas reductor H_2S/H_2 (15% de H_2S) a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por un tiempo de 4 h para producir materiales parcialmente sulfurados de CoMoW. Las muestras fueron etiquetadas como $A_{\text{Sulfurado}}$ y $B_{\text{Sulfurado}}$.

2.2 Caracterización

Las imágenes de microscopia electrónica de transmisión (MET) y el análisis por EDS se obtuvo en un equipo Philips CM200; el análisis por difracción de rayos X (DRX) se realizó usando un difractómetro Philips X Pert MPD y un difractómetro Rigaku modelo MiniFlex, ambos con una radiación $K\alpha$ del Cu, cuya longitud de onda es $\lambda=1.54056\text{ \AA}$; las mediciones de área superficial específica se llevaron a cabo en un equipo Quantachrome AUTOSORB-1 utilizando el método BET ($\pm 5\%$ de error). Las muestras fueron desgasificadas bajo flujo de argón a $200\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h previo a la adsorción de nitrógeno.

2.3 Actividad catalítica

La medición de actividad catalítica ($\pm 2\%$ de desviación) se realizó en un reactor tipo "batch", el cual se cargó con 150 mL de solución al 2.5% de DBT en decalina y 0.5 g de catalizador. El sistema se operó a $350\text{ }^\circ\text{C}$, 490 psi y 600 rpm, tomando muestras cada 30 minutos durante 5 horas. El avance de reacción se realizó analizando las muestras obtenidas en un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer Clarus 500 provisto con automuestreador. Para la determinación de la constante de actividad de reacción se consideró un comportamiento cinético de "pseudo" orden cero (Harris y Chianelli, 1986). Después de la reacción de HDS, las muestras fueron etiquetadas como A_{HDS} y B_{HDS} .

3 Resultados y discusión

3.1 Difracción de rayos X (DRX)

Los patrones de difracción de los materiales obtenidos se reportan en las figs. 1 y 2. En el correspondiente a la muestra A (Fig. 1a) se aprecia la presencia de las estructuras cristalinas Mo_4O_{11} (JCPDS-ICDD 13-0142) y

$CoWO_4$ (JCPDS-ICDD 15-0867), así como la presencia de una fase amorfa. En la Fig. 1b, correspondiente a la muestra B se observa la presencia de las fases cristalinas $W_{0.4}Mo_{0.6}O_3$ (JCPDS-ICDD 32-1391) y $CoWO_4$ (JCPDS-ICDD 15-0867). Es claro que, a diferencia de la muestra A, la muestra B presenta estructuras altamente cristalinas, lo que es indicativo de que existe una transformación de fases en estado sólido como producto de la difusión de especies debida al tratamiento térmico a $550\text{ }^\circ\text{C}$, presumiblemente el Mo_4O_{11} reacciona con átomos de tungsteno para transformarse en $W_{0.4}Mo_{0.6}O_3$, aumentando así el tamaño de los cristales de esta estructura.

En el caso de las muestras $A_{\text{Sulfurado}}$, $B_{\text{Sulfurado}}$, A_{HDS} y B_{HDS} , se observan los planos característicos y representativos de estructuras pobremente cristalinas de MoS_2 y WS_2 (JCPDS-ICDD 37-1492, 8-237) (Liang y col., 1986). La estructura pobremente cristalina de $Mo(W)S_2$ esta relacionada con las condiciones de reducción y el agente reductor (H_2S/H_2) utilizado. Además, se observa la presencia de intensidades que corresponden al óxido de tungsteno (WO_3) de tipo hexagonal (ICSD 32,001, JCPDS 33-1387) y óxido de molibdeno (MoO_2) monoclinico (JCPDS-ICDD 32-0671). Por tal razón, se puede mencionar que los materiales se encuentran parcialmente sulfurados, mostrando dificultad para sulfurarse a las condiciones utilizadas en este trabajo. A este respecto, Albiter y col., (2006), reportan una dependencia de la temperatura de activación y el grado de sulfuración en el caso de "nanorodillos" de MoS_2 . Por otro lado, Huirache-Acuña y col., (2009), mencionan diferencias en el grado de cristalización y la actividad catalítica de nanoestructuras de WS_2 al modificar las condiciones de activación. Los óxidos de molibdeno y tungsteno presentan picos con mayores intensidades en la muestra $B_{\text{Sulfurado}}$; la cual no presenta cambios significativos en su estructura después de la reacción de HDS de DBT (Fig. 2b). El material $A_{\text{Sulfurado}}$ presenta un cambio en su patrón de difracción después de la reacción de HDS (A_{HDS}) (Fig. 2a). Las intensidades de las fases de $Mo(W)S_2$ aumentan como resultado de una mayor cristalinidad. Este comportamiento fue observado en materiales de NiMoW no nanoestructurados por Huirache-Acuña y col., (2006), y puede ser atribuido a la temperatura de reacción ($350\text{ }^\circ\text{C}$) y al solvente presente (decalina), los cuales favorecen una

mayor cristalización. Además, el material A_{HDS} presenta la señal más intensa del pico (002) a $2\theta = 14^\circ$. La intensidad de esta señal es re-presentativa de la dirección de apilamiento de la estructura en el eje “c” en este tipo de materiales (Liang y col., 1986). Más aún, como se muestra en la Tabla 1, la reacción de HDS no afecta significativamente el tamaño de cristal en las fases sulfuradas de $Mo(W)S_2$, salvo en el caso de la fase de WO_3 , en la cual aumenta alrededor de 4 veces después de dicha reacción.

3.2 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Las figs. 3a-d corresponden al análisis EDS de la muestra sulfuradas antes y después de la reacción

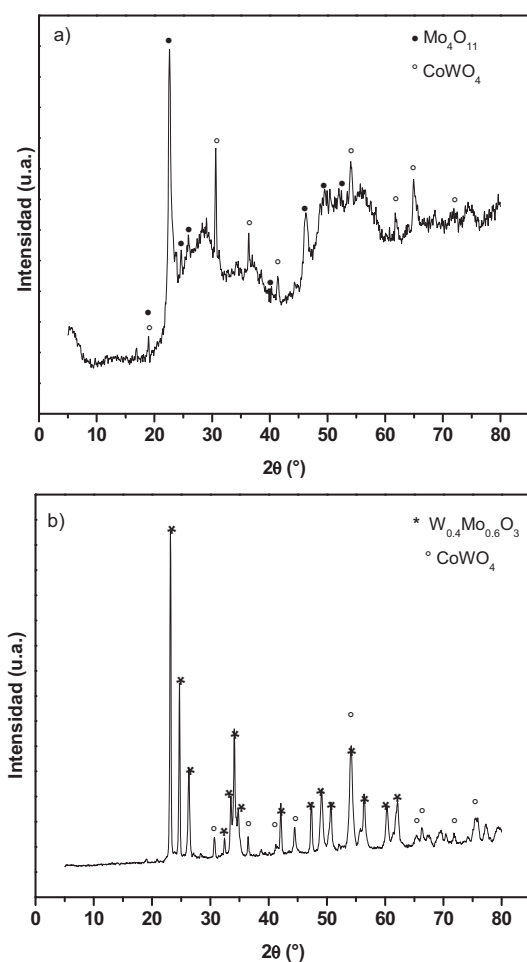


Fig. 1: Patrones de difracción de rayos X de óxidos de CoMoW: (a) Muestra A, (b) Muestra B.

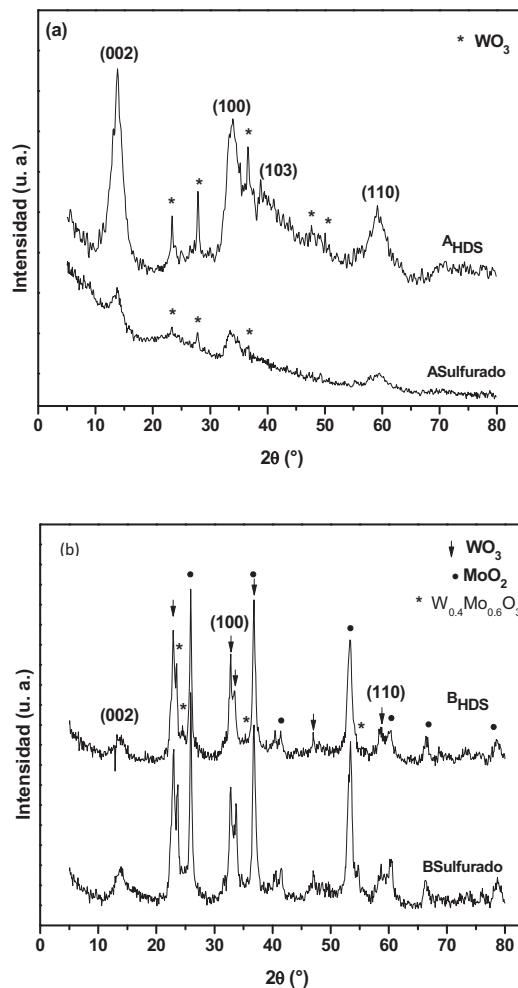


Fig. 2: Patrones de difracción de rayos X: (a) Muestra $A_{Sulfurado}$ (antes de HDS) y A_{HDS} (después de HDS), (b) Muestra $B_{Sulfurado}$ (antes de HDS) y B_{HDS} (después de HDS). En donde (002), (100), (103) y (110) representan los picos característicos de MoS_2 y WS_2 .

Tabla 1. Tamaños de cristal calculados utilizando la ecuación de Debye-Scherrer

	MoS_2	WO_3	MoO_2
$A_{Sulfurado}$	5.1 nm	45.3nm	–
A_{HDS}	5.2nm	181.2nm	–
$B_{Sulfurado}$	6.1 nm	33.4 nm	19.0 nm
B_{HDS}	6.0 nm	47.4 nm	15.9 nm

de HDS, indicando que las cantidades relativas de los metales permanecen sin cambios significativos mientras que el oxígeno y el azufre, como era de esperarse son elementos que por efecto de la difusión modifican su concentración.

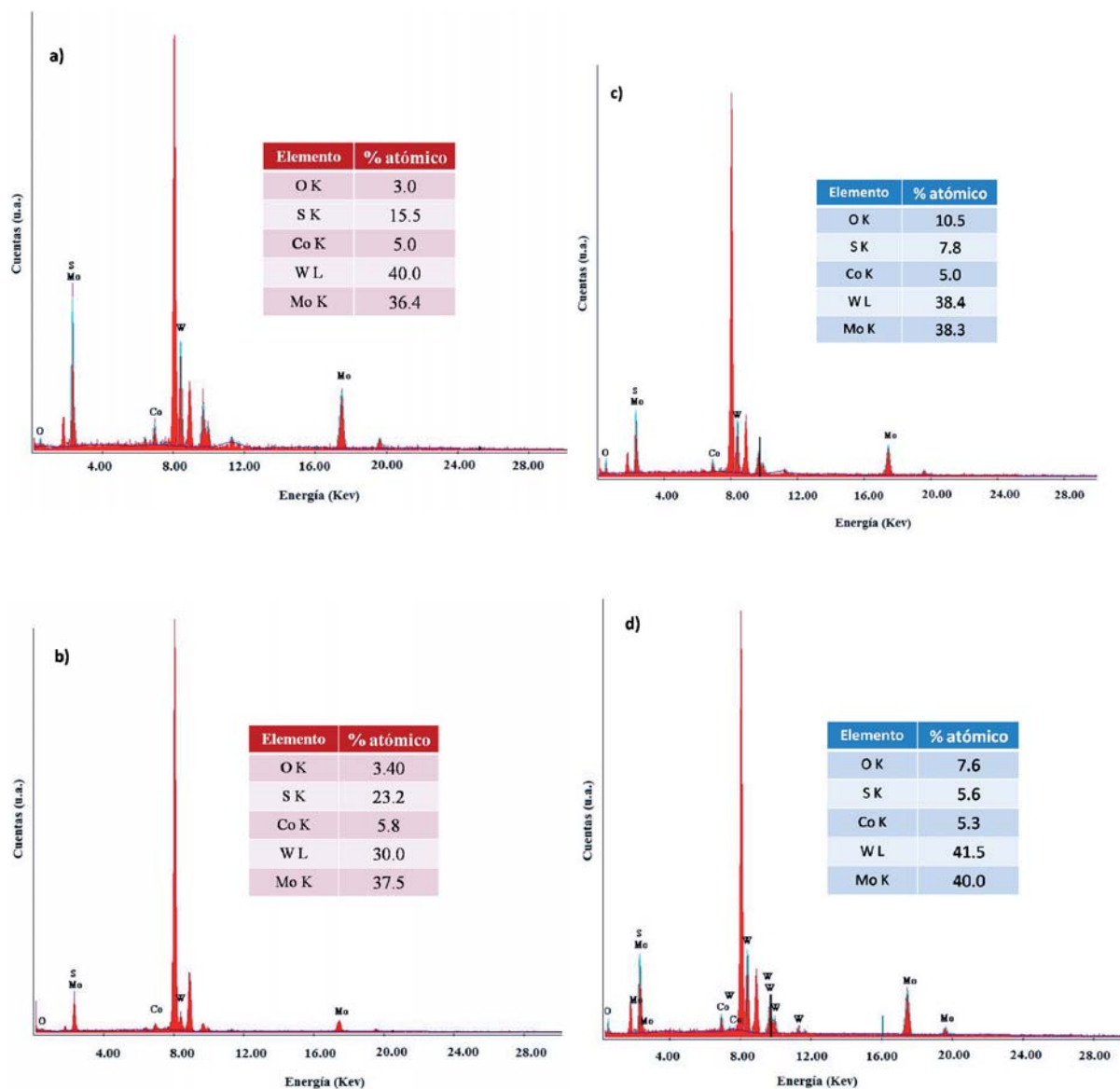


Fig. 3: Análisis EDS de nanoestructuras de CoMoW: a) A_{Sulfurado}, b) B_{Sulfurado}, c) A_{HDS} y d) B_{HDS}.

En las figs. 4 y 6 se presentan imágenes de microscopía electrónica de transmisión (MET) de las nanoestructuras de CoMoW en forma de óxidos y sulfuros. Para la muestra (A) (Fig. 4a) se observan partículas en forma de “laminas” con longitudes entre 70-200 nm y ancho de 25-50 nm aproximadamente. El tratamiento térmico a 550 °C (Muestra B) modifica la morfología de las nanoestructuras. Se observan partículas de forma irregular y diferente longitud (40, 82 y 117 nm) formando aglomerados (Fig. 4b) debido a su alta energía superficial

(Therese y col., 2005). El proceso de reducción-sulfuración a 500 °C provoca modificaciones en la estructura (ver DRX), sin embargo, la morfología permanece sin cambios significativos. En las figs. 4c-f, se presentan imágenes con las “franjas” características de los sulfuros de Mo y W. Se observa la presencia del apilamiento de “franjas” de sulfuro de Mo(W) en diferentes zonas, rodeando partículas de forma rectangular (figs. 4c y e) y formando estructuras tipo “fullereno” (figs. 4d y f) (Tenne, 2002). Al medir la distancia interplanar se obtiene un valor de 0.62 nm,

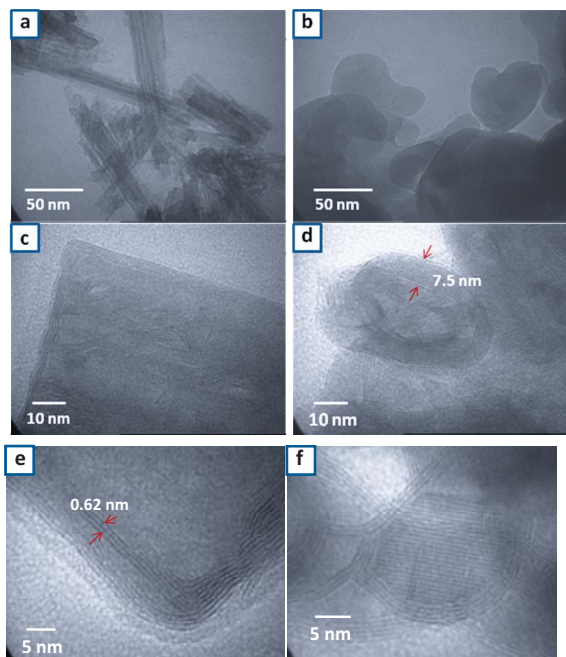


Fig. 4: Micrografías de MET de nanoestructuras de CoMoW: a) Muestra A, b) Muestra B, c) y e) A_{Sulfurado}, d) y f) B_{Sulfurado}.

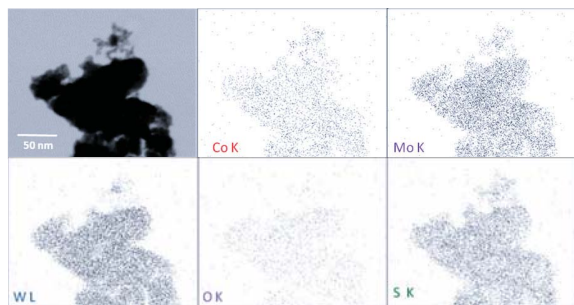


Fig. 5: Mapeo elemental de la muestra B_{Sulfurado}.

el cual es muy cercano al reportado para los planos (002) en el Mo(W)S₂. A pesar de que en varias regiones las “franjitas” tienen un apilamiento regular, su organización es también desordenada (Fig. 4c), la cual es típica de estructuras pobremente cristalinas de Mo(W)S₂ (Chianelli y col., 1979). La Fig. 4f muestra un alto grado de ordenamiento estructural, tal como era de esperarse de acuerdo a los resultados de difracción de rayos X y soporta la idea que esa es la razón por la cual disminuye el área superficial reportada por los análisis de BET. Como se mencionó anteriormente, la reacción con gas reductor H₂S/H₂ a 500 °C produce materiales parcialmente sulfurados

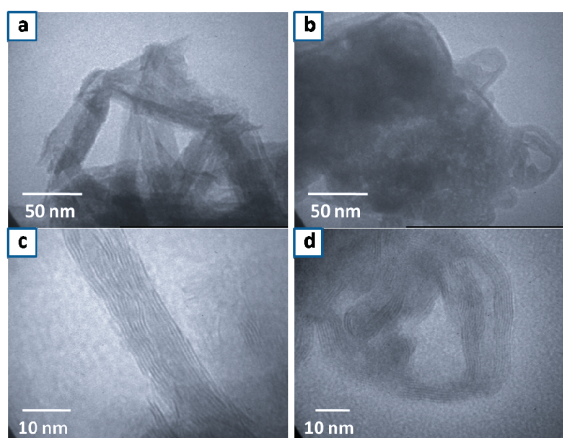


Fig. 6: Micrografías de MET de nanoestructuras de CoMoW después de HDS: a) y c) Muestra A_{HDS}, b) y d) Muestra B_{HDS}.

(presencia de oxígeno) como se observa en el mapeo elemental de la muestra B_{Sulfurado} (Fig. 5), en donde se observa que 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). Después de la reacción de HDS no se observan cambios significativos en la morfología del material A_{Sulfurado}. En la micrografía 6c se observa que la nanoestructura presenta un apilamiento más regular en las capas de sulfuro comparado con el observado antes de realizar la reacción de HDS. De acuerdo a los resultados de difracción de rayos X, las fases presentes en el material B_{Sulfurado} son estables durante la reacción de HDS de DBT. Sin embargo, el área superficial del material se incrementa, esto puede deberse a la formación de poros los cuales probablemente fueron producidos por las condiciones de temperatura y presión elevadas. Lo anterior se observó en las figs. 6b y d, en donde se detectó la presencia de huecos en las partículas, los cuales no se observaron antes de la prueba catalítica.

3.3 Área superficial específica (S_{BET}), actividad catalítica y selectividad (HID/DSD)

El área superficial (antes y después de HDS) se reporta en la Tabla 2. Se observa que la ruta de síntesis influye directamente en las propiedades texturales de este tipo de materiales. La muestra

Tabla 2. Área superficial específica ($\pm 5\%$ error), constante de velocidad de reacción (k) ($\pm 2\%$ de desviación) y selectividad (HID/DSD) calculada al 15% de conversión de DBT.

Muestra	Área superficial específica (m^2/g)	k ($\text{mol}/\text{g}^*\text{s}$)	k ($\text{mol}/\text{m}^2*\text{s}$)	Selectividad HID/DSD
Óxidos				
A	72	–	–	–
B	7.8	–	–	–
Sulfuros				
A _{Sulfurado}	20	3.5×10^{-7}	0.175×10^{-7}	0.30
B _{Sulfurado}	1.1	3.0×10^{-7}	2.8×10^{-7}	0.35
A _{HDS}	18.8	–	–	–
B _{HDS}	6.0	–	–	–

(A) presenta el mayor valor de S_{BET} ($72 \text{ m}^2/\text{g}$) y es evidente el cambio en el valor de S_{BET} al someter la muestra a un tratamiento térmico (muestra B). Se presenta una gran disminución en el valor de S_{BET} ($7.8 \text{ m}^2/\text{g}$) debido a la difusión de las especies presentes en la nanoestructura que conducen a la densificación del material. Lo anterior esta de acuerdo con lo resultados de difracción de rayos X, donde se mencionó que las estructuras presentes en la muestra B son altamente cristalinas, lo que indica que el tamaño de los cristales ha aumentado, disminuyendo así la porosidad y por ende el área superficial. La sulfuración de las nanoestructuras (reducción en fase gas) modifica las fases presentes en los materiales y por lo tanto los valores de S_{BET} disminuyen como resultado del reordenamiento de los materiales. En el caso de la muestra (A) la disminución es de un 72.1% (A_{Sulfurado}) y para la muestra (B) de un 86.3% (B_{Sulfurado}). Después de la reacción de HDS el comportamiento de ambos materiales es diferente. El material A_{Sulfurado} no presenta cambios significativos en el valor de S_{BET} (disminución de 6.1%). Por otro lado, el material B_{Sulfurado} incrementa su valor inicial de S_{BET} de 1.1 a $6.0 \text{ m}^2/\text{g}$. Este comportamiento puede estar relacionado con la formación de poros en el material durante la reacción de HDS, provocado por las condiciones de alta presión (490 psi) y temperatura ($350 \text{ }^\circ\text{C}$) utilizadas (ver MET). La actividad catalítica y selectividad (HID/DSD) a 5 h de reacción se reporta en la Tabla 2. La constante de velocidad de reacción (k) de “pseudo” orden cero (porque la concentración de DBT disminuye linealmente con el tiempo) está dada en moles de DBT transformados por segundo por gramo de catalizador y fue calculada con la pendiente experimental de la grafica de

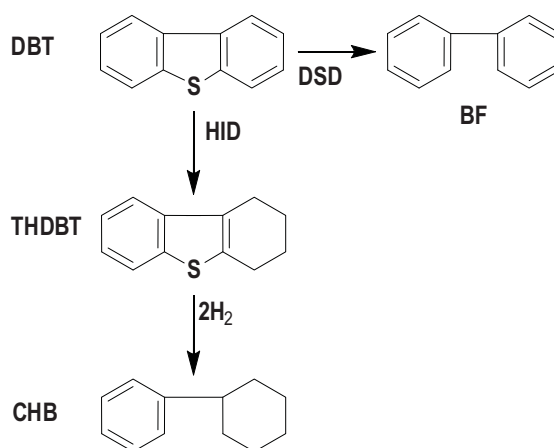


Fig. 7: Esquema de reacción de la transformación de dibenzotiofeno (DBT) en Bifenilo (BF), tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y ciclohexilbenceno (CHB).

concentración de DBT vs. Tiempo, en donde 17.9 mmol es la concentración inicial de DBT como se muestra en la Ec. (3):

$$[\text{Pendiente (1/Hr)}] \times (\text{Hr}/3600 \text{ s}) \quad (3)$$

$$\times (1 \text{ mol}/1000 \text{ mmol}) \times (17.9 \text{ mmol}) \times (1/g_{\text{catal}})$$

El dibenzotiofeno es un compuesto modelo apropiado para utilizarse en nuestros experimentos debido a la dificultad para remover el azufre presente en su estructura; además existe una gran cantidad de reportes en la literatura lo que facilita su comparación con datos previamente reportados.

Las nanoestructuras obtenidas fueron utilizadas como catalizadores en la reacción de HDS de DBT, la cual se lleva a cabo mediante dos rutas paralelas y competitivas (Whitehurst *y col.*, 1998), una de ellas denominada desulfuración directa (DSD) la cual

genera bifenilo (BF), y la ruta de hidrogenación (HID) la cual genera ciclohexilbenceno (CHB) y tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) (Fig. 7), de tal manera que la selectividad se puede determinar de la siguiente forma como se expresa en la Ec. (4):

$$\text{HID/DSD} = ([\text{CHB}] + [\text{THDBT}]) / [\text{BF}] \quad (4)$$

En este estudio se observa que el tratamiento térmico afecta la morfología, propiedades texturales y estructura final del producto. Los cambios anteriores afectan la cantidad de sitios catalíticamente activos. Sin embargo, solo se observó un ligero incremento en el valor de actividad catalítica para el catalizador con mayor S_{BET} ($A_{\text{Sulfurado}}$) ($k = 3.5 \times 10^{-7}$ mol/g*s, 20.03 m²/g), comparado con su contraparte ($B_{\text{Sulfurado}}$) ($k = 3.0 \times 10^{-7}$ mol/g*s, 1.07 m²/g), el cual presenta un valor menor de S_{BET} . Si se normaliza la actividad catalítica tomando en cuenta el área superficial (Tabla 2), tenemos que por unidad de área el catalizador $B_{\text{Sulfurado}}$ es más activo, lo anterior está relacionado con una mayor cantidad de sitios activos superficiales presentes en el material $B_{\text{Sulfurado}}$ comparado con la cantidad de sitios en el $A_{\text{Sulfurado}}$. Si se observa la morfología de ambos materiales (micrografías TEM), el material $A_{\text{Sulfurado}}$ presenta morfología en arreglo de “laminas” mientras que el material $B_{\text{Sulfurado}}$ presenta arreglos curvados tipo “esferas” irregulares. Por lo anterior, es posible que los cristales de la muestra $B_{\text{Sulfurado}}$ tengan más defectos cristalinos y/o expuesto un mayor número de aristas, lo que resulta en un mayor cantidad de sitios activos. Por otro lado, el catalizador $A_{\text{Sulfurado}}$ presenta menor densidad de sitios activos a pesar de tener mayor área superficial, es decir gran parte de su área superficial podría formar el plano basal de la estructura cristalina el cual es inerte a la reacción de HDS (Chianelli *y col.*, 2009). Además, en estudios realizados recientemente por Albiter *y col.* (2006), se observa un posible efecto del MoO₂ en el incremento de la actividad catalítica de “nanorodillos” de MoS₂ parcialmente sulfurados y aplicados como catalizadores de HDS.

Los valores de la constante de actividad catalítica (k) son muy semejantes a los reportados por Camacho-Bragado *y col.* (2005) y Huirache-Acuña *y col.*, (2009), para “nanowires” de MoS₂ y nanoestructuras de WS₂ (respectivamente). Además, los materiales $A_{\text{Sulfurado}}$ y $B_{\text{Sulfurado}}$

fueron más eficientes catalíticamente que catalizadores de MoS₂ (no nanoestructurado) (Albiter *y col.*, 2006). Esta mejora puede estar relacionada a un cambio en la morfología y estructura de las partículas con respecto a los materiales no nanoestructurados. Estudios de Microscopía de Barrido por Tunelaje (Bollinger *y col.*, 2001) han confirmado la presencia de estados metálicos especiales en los bordes de cúmulos pequeños de MoS₂. Esta diferencia en configuración afectaría en gran medida las propiedades catalíticas de materiales en los que el tamaño de partícula se encuentra en el orden de nanómetros. La selectividad se ve favorecida hacia la trayectoria de la desulfurización directa (DSD) por efecto del cobalto presente en la estructura (Tabla 2). Este comportamiento ha sido observado por diferentes autores (Nava *y col.*, 2007; Huirache-Acuña *y col.* 2009) y es común en catalizadores comerciales de CoMo/Al₂O₃ (Albiter *y col.*, 2006).

Conclusiones

Nanoestructuras de CoMoW parcialmente sulfuradas fueron sintetizadas utilizando un método en dos etapas: hidrotérmico/reducción en fase gas. En este estudio el someter la muestra a un tratamiento térmico previo a la etapa de reducción-sulfuración, afectó las propiedades texturales, estructurales y catalíticas de los nanomateriales obtenidos. Además se observó que las muestras presentan una marcada preferencia por la trayectoria de la desulfurización directa (DSD), favoreciendo el rompimiento del enlace C-S en lugar de la hidrogenación.

Agradecimientos

Los autores agradecen a W. Antúnez, E. Torres y Dra. Beatriz Millán Malo por la asistencia técnica en Microscopía Electrónica de Trasmisión y Difracción de rayos X. Este trabajo fue apoyado por CONACYT, PAPIIT-DGAPA-UNAM IN113806.

Referencias

- Albiter, M. A., Huirache-Acuña, R., Paraguay-Delgado, F., Rico, J. L., Alonso-Núñez, G. (2006). Synthesis of MoS₂ nanorods

- and their catalytic test in the HDS of Dibenzothiophene. *Nanotechnology* 17 (14), 3473-3481.
- Bollinger, M.V., Lauritsen, J.V., Jacobsen, K.W., Norskov, J.K., Helveg, S., Besenbacher, F. (2001). One-dimensional metallic edge states in MoS₂. *Physics Review Letters* 87, 196803.
- Breyse, M., Geantet, Ch., Afanasiev, P., Blanchard, J., Vrinat, M. (2008). Recent studies on the preparation, activation and design of active phases and supports of hydrotreating catalysts. *Catalysis Today* 130, 3-13.
- Camacho-Bragado, G. A., Elechiguerra, J.L., Olivas, A., Fuentes, S., Galván, D., José Yacamán, M. (2005). Structure and catalytic properties of nanostructured molybdenum sulfides. *Journal of Catalysis* 234, 182-190.
- Changsheng, Li, Junmao, Li, Kehong, Yan, Yanqing, Liu, Wanzhang, Liu, Xinya, Song, Zhou, Qian (2006). The Synthesis and Nanotribology Study of MS₂ Nanotube, Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, NEMS '06. *1st IEEE International Conference* pp. 1142-1146.
- Chianelli, R. R., Prestidge, E. B., Pecoraro, T. A., Deneufville, J. P. (1979). Molybdenum Disulfide in the Poorly Crystalline "Rag" Structure. *Science* 203, 1105-1107.
- Chianelli, R.R., Berhault, G., Torres, B. (2009). Unsupported transition metal sulfide catalysts: 100 years of science and application. *Catalysis Today* 147, 275-286.
- Galatsis, K., Li, Y.X., Wlodarski, W., Kalantar-zadeh, K. (2001). Sol-gel prepared MoO₃-WO₃ thin-films for O₂ gas sensing. *Sens Actuators B* 77, 478-83.
- Harris, S. y Chianelli, R. R., (1986). Catalysis by Transition Metal Sulfides: A Theoretical and Experimental Study of the Relation between the Synergic Systems and the Binary Transition Metal Sulfides. *Journal of Catalysis* 98, 17-31.
- Huirache-Acuña, R., Albiter, M. A., Espino, J., Ornelas, C., Alonso-Núñez, G., Paraguay-Delgado, F., Rico, J. L., Martínez-Sánchez, R. (2006). Synthesis of Ni-Mo-W sulfide catalysts by *ex-situ* decomposition of trimetallic precursors. *Applied Catalysis A: General* 304, 124-130.
- Huirache-Acuña, R., Albiter, M. A., Ornelas, C., Paraguay-Delgado, F., Martínez-Sánchez, R., Alonso-Núñez, G. (2006). Ni(Co)-Mo-W Sulphide unsupported HDS catalysts by *ex-situ* decomposition of alkylthiomolybdotungstates. *Applied Catalysis A: General* 308, 134-142.
- Huirache-Acuña, R., Paraguay-Delgado, F., Albiter, M.A., Alvarez-Contreras, L., Rivera-Muñoz, E.M. y Alonso-Núñez, G. (2009). Synthesis and Characterization of WO₃ and WS₂ hexagonal phase nanostructures and catalytic test in sulfur remotion. *Journal of Materials Science* 44, 4360-4369.
- Huirache-Acuña, R., Pawelec, B., Rivera-Muñoz, E., Nava, R., Espino, J., Fierro, J.L.G. (2009). Comparison of the morphology and HDS activity of ternary Co-Mo-W supported on P-modified SBA-15 and SBA-16 substrates. *Applied Catalysis B: Environmental*, 92, 168-184.
- Kabe, T., Qian, W., Ishihara, A. (1994). Study of Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene on Ni-Mo/Al₂O₃, Mo/Al₂O₃, and Ni/Al₂O₃ Catalysts by the Use of Radioisotope ³⁵S Tracer. *Journal of Catalysis* 149, 171-180.
- Li, Y.B., Bando, Y., Goldberg, D. (2003). MoS₂ nanoflowers and their field-emission properties. *Applied Physics Letters* 82, 1962-1964.
- Liang, K. S., Chianelli, R. R., Chien, F. Z., y Moss S. C. (1986). Structure of poorly crystalline MoS₂-A modeling study. *Journal of Non-Crystalline Solids* 79, 251-273.
- Nava, H., Pedraza, F. y Alonso G. (2005). Nickel-Molybdenum-Tungsten sulfide catalysts prepared by in situ activation of tri-metallic (Ni-Mo-W)

- alkylthiomolybdotungstates. *Catalysis Letters* 99, 65-71.
- Nava, R., Morales, J., Alonso, G., Ornelas, C., Pawelec B. and Fierro, J.L.G. (2007). CoMo/Ti-SBA-15 catalysts for dibenzothiophene desulfurization. *Applied Catalysis A: General* 321, 58-70.
- Olivas, A., Galván, D.H., Alonso, G., Fuentes, S. (2009). Trimetallic NiMoW unsupported catalysts for HDS. *Applied Catalysis A: General* 352, 10-16.
- Soled, S.L., Miseo, S., Krycak, R., Vroman, H., Ho, T. C., Riley, K. Nickel molybdotungstate hydrotreating catalysts. *United States Patent 6,299,760* October 9, 2001.
- Tenne, R. (2002). Fullerene-like materials and nanotubes from inorganic compounds with a layered (2-D) structure. *Colloids and Surface A* 208, 83-92.
- Therese, H. A., Li, J., Kolb, U., Tremel, W. (2005). Facile large scale synthesis of WS₂ nanotubes from WO₃ nanorods prepared by a hydrothermal route. *Solid State Sciences* 7, 67-72.
- Whitehurst D.D., Isoda T. and Mochida I. (1998). Present state of the art and future challenges in the hydrodesulfurization of polyaromatic sulfur compounds. *Advances in Catalysis* 42, 345-471.