

# Estudio de Síntesis en Medio Ácido de Catalizadores Base $\text{MoS}_2\text{-SiO}_2$ y $\text{M-MoS}_2\text{-SiO}_2$ (M = Ni, Co or NiCo) para Reacción Modelo de Hidrodesulfuración

M. Terán-Sáenz<sup>1</sup>, L. Álvarez-Contreras<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C. Miguel de Cervantes 120,  
Complejo Industrial Chihuahua., C.P. 31109, Chihuahua, Chih. México.

\*lorena.alvarez@cimav.edu.mx

## Resumen.

El presente trabajo muestra la síntesis de catalizadores para la hidrodesulfuración (HDS) por el método hidrotérmico a pH ácido y con un aditivo nanométrico base  $\text{SiO}_2$  con la finalidad de aumentar el área superficial específica y con ello aumentar la actividad catalítica de los materiales. Fueron estudiados catalizadores mono, bi y trimetálicos con níquel, cobalto y níquel-cobalto. La mejor actividad catalítica obtenida la presentó un catalizador trimetálico.

## I. Introducción.

El hidrotreamiento de los combustibles de origen fósil cobra cada vez más importancia como una medida para proteger el medio ambiente al reducir las emisiones de los vehículos [1] ya que es conocido que la contaminación del aire y el cambio climático están íntimamente relacionados [2]. Por lo tanto, la industria moderna de la refinación de petróleo ha aumentado el interés en la investigación para mejorar la eficiencia de los procesos catalíticos [3].

Los catalizadores de HDS no soportados se preparan típicamente por diferentes métodos, como comaceración, la precipitación homogénea de sulfuros y la descomposición tiosales [4]. Se han empleado aditivos que modifiquen la fase activa de los catalizadores, sin embargo, los modificadores de acidez en la superficie de los materiales catalíticos no se han estudiado [5]. Este trabajo estudia la síntesis en medio ácido de catalizadores base  $\text{MoS}_2$  y  $\text{M-MoS}_2$  (M = Ni, Co o NiCo) para su aplicación en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de la molécula modelo dibenzotiofeno (DBT).

## II. Metodología.

Se sintetizaron cristales de tiomolibdato de amonio (TMA) siguiendo la metodología ya reportada por Kruss (1984) [6] y para ello se disuelve  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en una solución de agua y  $[\text{NH}_4\text{OH}]$ , finalmente se burbujea  $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$  por dos horas hasta formar los cristales de TMA. Los cristales obtenidos se disolvieron en agua y se añadió un aditivo nanométrico, de óxido de silicio (Aerosil 200 ®).

A la solución se le adicionaron los precursores de los promotores catalíticos en el caso de los que son promovidos ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y/o  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Posteriormente, la solución se ajusta a pH 3 con  $\text{HNO}_3$  1M. La solución fue envejecida durante 72 hrs a  $60^\circ\text{C}$  con agitación constante.

La solución se transfirió a un recipiente de teflón con chaqueta de acero para darle un tratamiento hidrotérmico a  $200^\circ\text{C}$  durante 48 hrs. Posteriormente, el material fue filtrado y secado a temperatura ambiente. El sólido precipitado fue descompuesto y activado en una sola etapa bajo flujo de nitrógeno durante cuatro horas a  $400^\circ\text{C}$ . Los catalizadores resultantes se probaron en la reacción modelo de HDS del dibenzotiofeno (DBT) en un reactor por lotes bajo atmósfera de hidrógeno.

Todos los materiales fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX), adsorción de nitrógeno (BET), microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía electrónica de transmisión (MET) tanto antes como después de la reacción modelo.

### **III. Resultados y Discusión.**

#### *3.1. Difracción de Rayos X.*

Los patrones de difracción de rayos X mostrados en las figuras 1 y 2 corresponden a los materiales antes y después de la prueba catalítica, respectivamente. Se observa que en general presentan la estructura débilmente cristalina del  $\text{MoS}_2$  en todos los casos, esto puede ser muy atractivo en su uso como catalizadores, ya que se pueden considerar un mayor número de defectos en la estructura cristalina y por tanto una mayor posibilidad de sitios activos. Además de la fase de  $\text{MoS}_2$  en el caso de los materiales promovidos con Ni, Co y NiCo se observan las señales correspondientes a los sulfuros de dichos metales.

En los patrones de los materiales después de la reacción de prueba (Fig. 2), no presentan señales adicionales ni cambios importantes en la intensidad de los planos por lo que se puede decir que todos los materiales estudiados en este trabajo mostraron una buena estabilidad estructural en las condiciones de temperatura/presión de la reacción modelo de HDS. Es observable además en algunos de los patrones de difracción tanto antes como después de reacción planos cristalinos correspondientes al  $\text{MoO}_2$ .

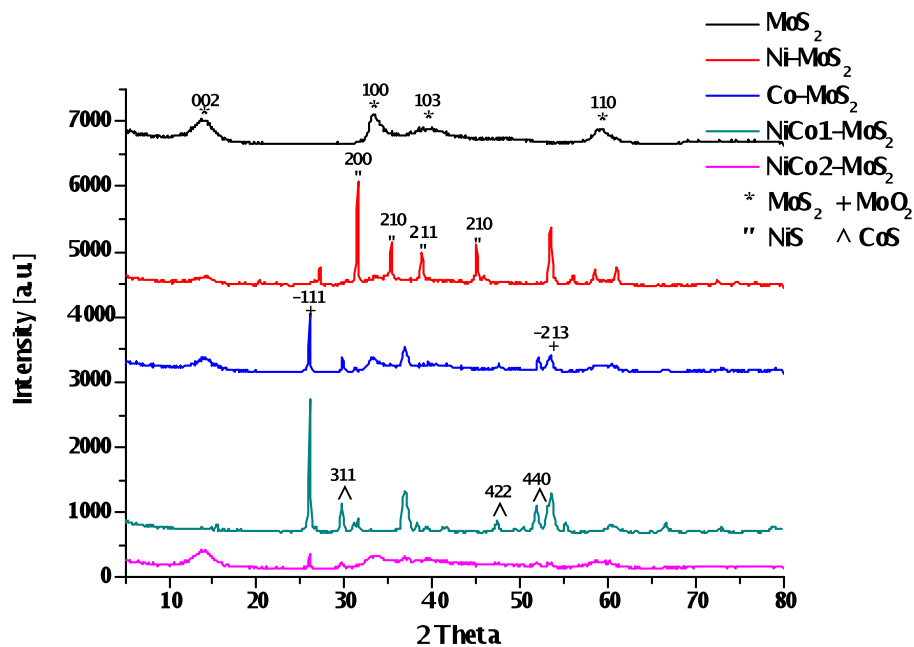


Figura 1. Patrones de difracción de los catalizadores antes de reacción.

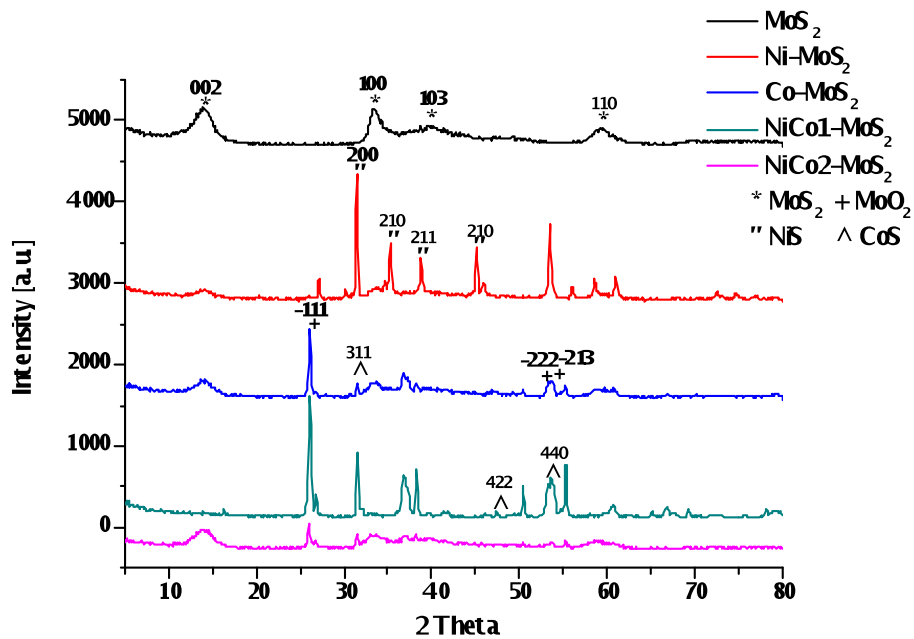


Figura 2. Patrones de difracción de los catalizadores después de reacción.

### 3.2. Determinación de Propiedades Texturales por Adsorción de Nitrógeno a través del método BET.

En esta sección se presentan los resultados área superficial y el diámetro de poro, determinados por adsorción de nitrógeno.

### 3.2.1. Área superficial.

En la gráfica presenta en la figura 3 se muestran los valores de área superficial específica de los catalizadores obtenidos durante este trabajo. Se observa claramente la influencia de la incorporación de los promotores sobre esta propiedad de los materiales. La mayor área obtenida en este grupo de catalizadores es la de MoS<sub>2</sub> sin promover con 156 m<sup>2</sup>/g, mientras que la menor corresponde al catalizador NiCo1-MoS<sub>2</sub> con 4.3 m<sup>2</sup>/g.

La reducción en el área superficial específica de los catalizadores promovidos se puede atribuir a que, durante la síntesis, el TMA en solución en presencia de las sales precursoras de los promotores forman un complejo insoluble, lo cual origina el crecimiento de los cristales precursores del catalizador, por lo tanto al tener tamaños de partícula más grandes consecuentemente el área superficial puede disminuir.

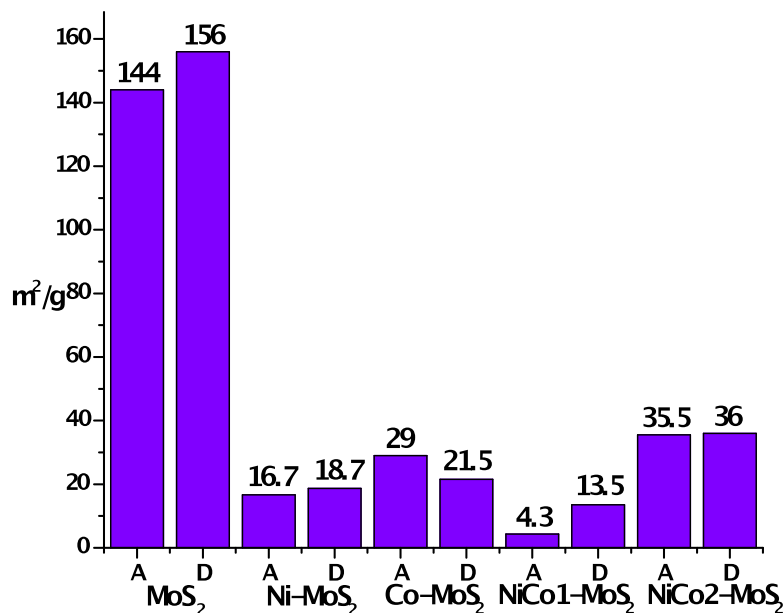


Figura 3. Área superficial específica.

### 3.2.2. Distribución de tamaño de poro.

La totalidad de los materiales estudiados presenta características de meso-porosidad tanto antes como después de la reacción modelo de HDS del DBT, presentando valores de diámetro promedio de poro de aproximadamente 36 Å. Tales resultados se resumen en la tabla 1 mostrada a continuación.

Tabla 1. Distribución de tamaño de poro.

<i>Distribución de Tamaño de Poro(Å)</i>		
<b>Catalizadores</b>	<b>Antes de Reacción</b>	<b>Después de Reacción</b>
MoS <sub>2</sub>	36.1	36.1
Ni-MoS <sub>2</sub>	35.9	35.8
Co-MoS <sub>2</sub>	36.1	36
NiCo1-MoS <sub>2</sub>	36	35.8
NiCo2-MoS <sub>2</sub>	36.5	36.1

### 3.3. Microscopía Electrónica.

#### 3.3.1. Microscopía Electrónica de Barrido.

El análisis de los materiales a través de MEB mostró que todos presentan una morfología de aglomerados de partículas de formas irregulares con tamaños  $\leq 1 \mu\text{m}$ . La figura 5 muestra micrografías de MEB representativas de los catalizadores antes y después de reacción.

De igual manera por MEB se efectuó un análisis elemental con la finalidad de cuantificar los elementos presentes en los materiales sintetizados usando la técnica de espectroscopía por dispersión de energía (EDS) mismos que se resumen en la tabla 2. En dicha tabla se puede observar que los materiales estudiados presentan buena estabilidad química a las condiciones de la reacción de prueba al comparar las relaciones atómicas de los diferentes componentes antes y después de la evaluación catalítica.

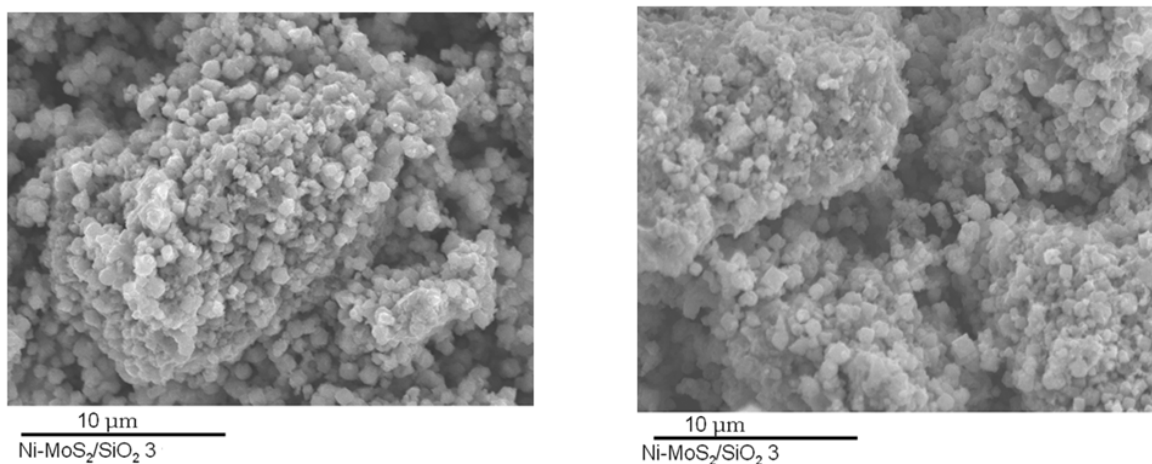


Figura 5. Micrografía de MEB antes (Izq.) y después (Der.) de reacción.

Tabla 2. Composición elemental por EDS antes y después de reacción.

<i>Relaciones Atómicas M/Mo M = S, Si Ni o Co</i>								
	<b>Antes de Reacción</b>				<b>Después de Reacción</b>			
<b>Catalizadores</b>	<b>S/Mo</b>	<b>Si/Mo</b>	<b>Ni/Mo</b>	<b>Co/Mo</b>	<b>S/Mo</b>	<b>Si/Mo</b>	<b>Ni/Mo</b>	<b>Co/Mo</b>
MoS <sub>2</sub>	2.1	0.04	-	-	2.3	-	-	-
Ni-MoS <sub>2</sub>	4.4	-	2.4	-	2.8	-	2.1	
Co-MoS <sub>2</sub>	1.9	0.12	-	0.6	2	1.1	-	0.6
NiCo1-MoS <sub>2</sub>	2.9	-	0.7	1.2	2.9	-	0.7	1.2
NiCo2-MoS <sub>2</sub>	2	0.05	0.2	0.3	2.2	0.04	0.2	0.3

### 3.3.2. Microscopía Electrónica de Transmisión.

En las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión se pueden apreciar los apilamientos del plano 002 característico del MoS<sub>2</sub> en todos los materiales estudiados, la distancia interplanar es de 0.61 nm, la cual está de acuerdo con lo reportado previamente en la literatura [7].

En la figura 6 se muestran de manera representativa unas imágenes de los catalizadores estudiados en este trabajo.

### 3.4. Hidrodesulfuración del Dibenzotiofeno.

La tabla 3 resume los resultados obtenidos de la reacción modelo de HDS del DBT. En ella se muestra la constante de velocidad de reacción, la selectividad y el porcentaje de conversión en función del área superficial. Se puede observar que la mejor actividad es la del catalizador NiCo1-MoS<sub>2</sub> con una constante de velocidad de reacción de  $8.14 \times 10^{-8}$  mol/m<sup>2</sup>.seg, mientras que el catalizador que presenta mejor selectividad es NiCo2-MoS<sub>2</sub>, con un valor de 0.2 así como la mayor conversión de DBT.

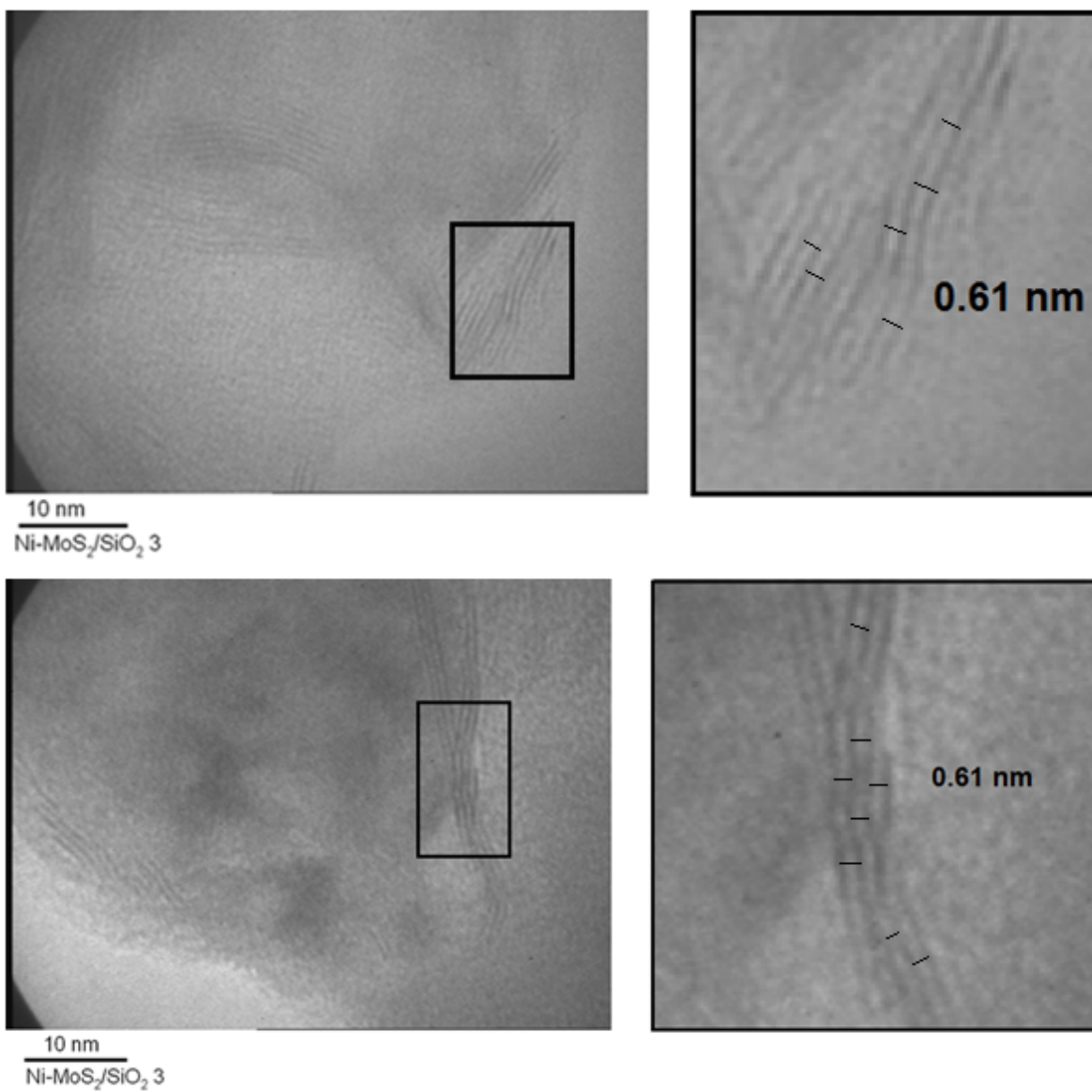


Figura 7. Micrografía por MET representativas de los catalizadores obtenidos.

Tabla 3. Resultados de actividad catalítica.

Catalizadores	K X 10 <sup>-8</sup> (mol/m <sup>2</sup> ·seg)	Selectividad (HYD/DHS)	Conversión de DBT (%)
MoS <sub>2</sub>	0.32	2.5	27
Ni-MoS <sub>2</sub>	4.79	1	43
Co-MoS <sub>2</sub>	6.14	0.4	62
NiCo1-MoS <sub>2</sub>	8.14	0.9	24
NiCo2-MoS <sub>2</sub>	6.54	0.2	70.1

#### **IV. Conclusiones**

La preparación ácida de catalizadores para hidrosulfuración base M-MoS<sub>2</sub> con aditivo nanométrico es una ruta de síntesis prometedora para generar materiales activos en la remoción de azufre de los combustibles de origen fósil, reduciendo de esta manera el nivel de emisiones y contribuyendo al combate del cambio climático.

Los catalizadores de este trabajo más activos son los promovidos con Ni y Co, sin embargo, se sugiere optimizar la ruta de síntesis para alcanzar valores de área superficial más altos, ya que de esta manera se tiene la posibilidad de un mayor número de sitios activos por gramo de catalizador.

#### **V. Referencias**

- [1] Y. Okamoto, K. Ochiai, M. Kawano, T. Kubota, J. Catal. 222 (2004) 143-151.
- [2] E. Paoletti, K. Omasa y A. Bytnerowicz. Environmental Pollution 147 (2007) 438e445.
- [3] G. Hagenbach, P. Courty, B. Delmon, J. Catal. 31 (1973) 264.
- [4] R. Candia, B.S. Clausen, H. Topsoe, J. Catal. 77 (1982) 564.
- [5] Pinzón M. H., Centeno A., Giraldo S. A., Applied Catalysis A: General 302 (2006) 118-126.
- [6] G. Kruss, Ann. Chem. 225 (1884) 1.
- [7] Y. Feng, D. Yu, Y. Zhu, X. Zhang, B. Li, H. Liu, Materials Research Bulletin 46 (2011) 1504–1509.