

Reporte Final del proyecto CUDI“*Diseño, Modelación, Síntesis y Caracterización por Microscopía Electrónica de Nanomateriales de Interés para la Industria Petrolera Nacional Mediante una Red Virtual Aplicada a la Manipulación Remota de Equipos de Microscopía y Servidores de última Generación: Primer GRID Téorico-Experimental de Laboratorios Compartidos en Ciencias de Materiales*”

1. Antecedentes

Actualmente el diseño, la modelación, la síntesis y la caracterización de materiales nanométricos se realizan de acuerdo a propósitos específicos. Este tipo de materiales ha recibido gran atención, entre otras cosas por su capacidad para almacenar energía y por sus propiedades catalíticas.^{1,2,3,4}

Las líneas de investigación en el diseño, y la caracterización de materiales nanométricos con propiedades específicas en la actualidad son de gran interés, para el sector energético. El conocimiento obtenido podría ser útil para la ingeniería molecular de materiales avanzados con propiedades específicas de interés para la industria. Así, en el caso particular de la industria petrolera, el proceso de hidrodesulfuración (HDS) ha sido ampliamente estudiado, no obstante aún hace falta conocimientos básicos y fundamentales para entender a nivel atómico y molecular el mecanismo de como funcionan los catalizadores a base de MoS_2 promovidos con Co y Ni.^{5,6,7,8}

2. Parte Experimental

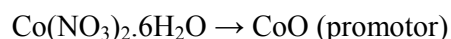
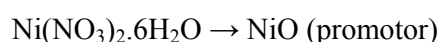
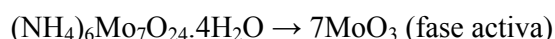
2.1 Metodología Experimental para la preparación de soportes y catalizadores

El catalizador de MoS_2 , se soportará en SBA-15. El mecanismo para la obtención de este sólido es el establecido de acuerdo a D. Zhao et al.⁹ Para el caso específico del SBA-15, en la preparación de este sólido se usa el copolímero de óxido de etileno y óxido de propileno es EO20-PO70-EO20 (Pluronic 123), el cual se disuelve en medio ácido, sobre la estructura formada por la mesofase hexagonal y se precipitan las especies de sílice SiO_2 , en solución a través del tetraetilortosilicato (TEOS) y se dejan en tratamiento hidrotérmico por diferentes lapsos de tiempo, para posteriormente filtrar y lavar el precipitado de sílice correspondiente. El sólido obtenido conserva el arreglo hexagonal de la mesofase. Las propiedades texturales del SBA-15 en un intervalo de tiempo y temperatura son variables. Se pueden obtener materiales con área superficial BET de 698 a 920 m^2/g , con una espesor de pared de 31 a 64 Å y un diámetro de poro de 47 a 89 Å.

Para la formación del soporte Zr-SBA-15 se usa la técnica de injertado químico con ZrO_2 , usando como disolvente 1-propanol anhidro. El SBA-15 calcinado se mantiene a una temperatura de 100 °C antes de injertarlo para evitar la adsorción de agua por SiO_2 . El injertado se hace con 0.5 g de SBA-15 suspendiéndolo en 200 ml de 1-propanol anhidro con agitación constante, adicionándole 1.8 ml de n-propóxido de zirconio (IV), $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$, con una estequiometría para injertar de 50 % de ZrO_2 . El sistema se pone a reflujo y se mantiene con agitación constante.

Para efectos de comparación se obtiene la γ -Al₂O₃ a través de la calcinación de la Boehmita B, a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min hasta alcanzar una temperatura de de 700 °C durante 4 horas.

La preparación de los catalizadores NiMo y CoMo se lleva a cabo por impregnación incipiente de la fase activa de Molibdeno y el promotor Ni o Co. El precursor de MoO₃ es el heptamolibdato de amonio tetrahidratado, (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, el precursor de NiO es el nitrato de níquel hexahidratado, Ni(NO₃)₂·6H₂O. Dependiendo de la carga de la fase activa, del promotor y de la cantidad de sólido a impregnar se calcula la masa de los precursores de Mo y Ni, para obtener el porcentaje planeado de óxidos impregnados. La estequiometría se establece con las siguientes relaciones para la fase activa y promotor.



La Tabla 1 muestra los catalizadores preparados en este período.

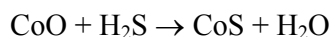
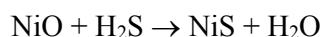
Tabla 1 Catalizadores preparados

Catalizador	Soporte	%ZrO ₂	%MoO ₃	%NiO
12NiMo/SBA-15	SBA-15	0	12	3
12NiMo/SBA-15 (1)	SBA-15 (1)	27	12	3
12NiMo/SBA-15(2)	SBA-15 (2)	47	12	3
18NiMo/SBA-15 (2)	SBA-15 (2)	47	18	4.5
12NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃	0	12	3

En total se prepararon 5 catalizadores. Cuatro catalizadores al 12 % de MoO₃ y 3 % de NiO, solo en uno se aumentará la carga metálica a 18 % de MoO₃ y 4.5 % de NiO. El cálculo para cada proporción de carga metálica se hace con base a la estequiometría establecida en porcentaje en peso. Primero se impregna el precursor de Mo, posteriormente el catalizador se seca a 100 °C por 6 horas y se calcina a 500 °C por 4 horas a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min. Al finalizar al catalizador se le impregna el precursor de Ni o Co y se seca y calcina igual que como se hizo la impregnación de Mo.

Por otro lado, la activación de los materiales catalíticos se lleva a cabo con una mezcla de H₂S/H₂ en un reactor tubular de vidrio. Para todos los catalizadores se pesan 0.15 g

del catalizador previamente secado a 100 °C. La activación se hace con una mezcla de H₂S/H₂ (15 % de volumen de H₂S), manteniéndose a flujo continuo de 20 ml/s a una temperatura de 400 °C durante 6 horas. Al finalizar se obtiene un sólido de color negro, a consecuencia de la formación de MoS₂ y NiS. El sólido se deja en el reactor en atmósfera de N₂ durante 24 horas, para posteriormente realizar la actividad catalítica y evitar la oxidación del catalizador al aire libre.



La evaluación catalítica de los catalizadores sintetizados se llevará a cabo en un reactor por lotes, a través de la reacción de dibenzotiofeno DBT y 4,6-dimetildibenzotiofeno 4,6-DMDBT, a una temperatura de 300 °C con agitación constante durante 8 horas. El análisis de la actividad catalítica y la distribución de productos se realizarán por cromatografía de gases.

La caracterización de los materiales sintetizados se llevó a cabo mediante diferentes técnicas espectroscópicas y con especial énfasis con técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM), Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), etc.

2.2 Metodología computacional para el estudio de los catalizadores

El estudio se llevará a cabo en tres etapas. En la primera etapa se calcularán en el modelo de celda unidad la estructura cristalina del MoS₂ en el sistema real obteniendo a partir de este primer estudio, parámetros cristalinos y la geometría de los cristales (enlaces Mo-S, Ni-S, Co-S y los ángulos S-Mo-S, S-Ni-S, S-Co-S). Posteriormente se estudiaron las distintas superficies y mediante la Densidad de Estados (DOS) se determinó el grosor que reproduce de manera adecuada la estructura electrónica del sistema en bulto. Además, la DOS nos ayudo a analizar la reactividad de las distintas superficies propuestas. Estos cálculos nos proporcionaron información sobre la estabilidad de las distintas estructuras de MoS₂.

3. Actividades de investigación realizadas en este periodo

- **Modelación y Simulación:** (Isidoro García Cruz, Fernando Alvarez Ramírez, Diego Valencia).
- **Síntesis de los catalizadores NiMoS₂.** (Diego Valencia, Tatiana Klimova)
- **Caracterización por Microscopía Electrónica de Ultra Alta Resolución.** (Vicente Garibay , Patricia Santiago y Nicolás Cayetano).
- **Instalación de 2 servidores cada uno con cuatro núcleos dobles.** (Fernando Alvarez Ramírez, Isidoro García Cruz)

Hemos realizado una serie de simulaciones para determinar la estructura electrónica y la reactividad de la superficie de MoS₂, así como la de MoS₂ usando como promotor Níquel, frente a hidrocarburos azufrados. Lo que hemos encontrado es la superficie de MoS₂ por si sola no es reactiva, para activarla hay que someterla a presión de hidrógeno.

Por otra parte, se han sintetizado por el método tradicional y caracterizado por microscopía electrónica de ultra alta resolución nuevos catalizadores de MoS₂ promovidos por Níquel. Lo que se observa que estos materiales se apilan de entre 4 y 6 capas, mostrando una gran estabilidad y una dispersión de partículas de níquel.

La instalación y funcionamiento de los servidores, nos ha permitido realizar cálculos de estructura electrónica del MoS₂.

4. Logros obtenidos:

- Obtención del Grado de Maestro en Ciencias con la tesis: *Efecto del promotor (Ni y Co) en catalizadores HDS soportados en materiales nanoestructurados SBA-15*, Tesis de Maestría, Facultad de Química UNAM, Febrero 2009.
- **Noemí Jazmín Salazar Hermenegildo**. Observación de Oxidos complejos del NbWO (oxido de Niobio tungsteno) por HAADF (High angle annular dark field) y Holografía de electrones. Licenciatura en Ciencias (Física). Asesor: Patricia Santiago. 12 de Septiembre de 2008

4.1 Presentación de trabajos en foros nacionales e internacionales

1. “Afinidad Protónica de Hidrocarburos presentes en el Proceso de Hidrotratamiento”, Diego Valencia, Tatiana Klimova, I. García-Cruz. *Plática*. VII Reunión Mexicana de Físico Química Teórica, Xalapa, VER., MEXICO, Noviembre 13-15, 2008.
2. “Effect of Nickel and Cobalt promoters on SBA-15-supported MoS₂ catalysts for deep hydrodesulfurization”. D. Valencia, O. Y. Gutiérrez, **I. García-Cruz**, T. Klimova. 21st National Annual Meeting, San Francisco, California, USA, June 7-12, 2009.
3. “Estimation of nitrogen atomic charges in N-containing aromatic compound and their relevance in hydrotreatment”. D. Valencia, T. Klimova, F. Illas, **I. García-Cruz**. 21st National Annual Meeting, San Francisco, California, USA, June 7-12, 2009.
4. “Theoretical study on the stability of methane hydrates”, F. Alvarez-Ramírez, **I. García-Cruz**, Y. Ruiz-Morales, A. Romero-Martínez. Seventeenth Symposium on Thermophysical Properties, NIST Boulder Colorado, USA. June 21-26, 2009.
5. “Vinculación Teoría - Experimento en el Estudio de Materiales Nanoestructurados Orgánicos e Inorgánicos”, **I. García-Cruz**. *Plática* 10^a Reunión CUDI, Primavera 2009, Cholula, PUE., MEXICO, Aril 22, 2009
6. “Estabilidad de Hidratos de Metano”, Ascención Romero-Martínez, Fernando Alvarez-Ramírez, Yosadara Ruiz-Morales, **I. García-Cruz**. *Plática* VII

Reunión Mexicana de Físico Química Teórica, Xalapa, VER., MEXICO, Noviembre 13-15, 2008

7. “Afinidad Protónica de Hidrocarburos presentes en el Proceso de Hidrotratamiento”, Diego Valencia, Tatiana Klimova, **I. García-Cruz**. *Plática VII Reunión Mexicana de Físico Química Teórica, Xalapa, VER., MEXICO, Noviembre 13-15, 2008*
8. “Efecto del Anion en la Estructura de los Liquidos Iónicos”, Alberto Murillo-Hernández, Simón López-Ramírez, J. M. Domínguez, C. Durán-Valencia, **I. García-Cruz**. *Póster VII Reunión Mexicana de Físico Química Teórica, Xalapa, VER., MEXICO, Noviembre 13-15, 2008*
9. SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION BY HRTEM OF ONE-DIMENSIONAL Zn/ZnO CORE-SHELL AND ZnO DOPED WITH Li NANOSTRUCTURES IN LOW-TEMPERATURE HYDROTHERMAL PROCESS
 1. Santiago, Patricia; Trejo, Martin; Rendon, Luis; Garibay-Flebes, Vicente, Octubre 2009.

4.2 Artículos Publicados:

1. “Survey on ionic liquids effect based on metal anions over the thermal stability of heavy oil”. J. Alberto Murillo-Hernández, Simón López-Ramírez, J. Manuel Domínguez, C. Durán-Valencia, Isidoro García.-Cruz, J. A. González-Guevara. *J. Thermal Analysis and Calorimetry* **2009**, 95, 173-179.
2. “ Proton Affinity of S-containing aromatic compounds: Implications for crude oil hydrodesulfurization”. Isidoro García-Cruz, Diego Valencia-Mendoza, Tatiana Klimova, José Manuel Martínez-Magadán, Rodolfo Gómez-Balderas, Francesc Illas. *J. Molecular Catalysis A: Chemical* **2008**, 281, NUM. 1-2, 79-84.
3. Stimulated emission and optical third order nonlinearity in Li-doped ZnO nanorods. Torres-Torres, Carlos; Trejo, Martin; Sobral, Hugo; **Santiago, Patricia**; Reyes-Esqueda, Jorge. *Journal of Physical Chemistry C*. **2009**, 113 (31), pp 13515–13521. (2009)

4.3 Artículos en preparación:

Actualmente se está preparando el siguiente manuscrito:

4. *Huckel's Rule in Pyrrole and Pyridine Aromatic Derivatives. A Chemical Point of View in Hydrotreatment Catalyst Poisoning*. Diego Valencia, Tatiana Klimova, Francesc Illas, **Isidoro García-Cruz**

4.4 Conferencias impartidas:

1. “*Materiales nanoestructurados orgánicos e inorgánicos: Una vinculación teoría-experimento*” por **Dr. Isidoro García-Cruz**, Conferencia en el Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada (CICATA-IPN U. A). Altamira, Tamaulipas, MEX., 24 de Abril de 2009.

2. “Estudio por dinámica molecular ab initio sobre la estabilidad de hidratos de metano”, por **Dr. Isidoro García-Cruz**, Seminario del Departamento de Química de la UAM-Iztapalapa, México, D. F., MEX., 25 de Febrero de 2009.
3. “Catalizadores de MoS_2 para Hidrotratamiento del Petróleo Crudo: Un estudio Teórico-Experimental”, por **Dr. Isidoro García-Cruz**, Seminario Extraordinario, Centro de Investigación en Materiales Avanzados CIMAV, Monterrey, N.L., MEX., 11 de Noviembre de 2008.
4. “Modelos Teóricos para Estudiar la Desulfuración de Compuestos Organosulfurados”, por **Dr. Isidoro García-Cruz**, Seminario Jacobo Gómez Lara de la Coordinación de del Posgrado Institucional en Química de la Universidad de Guanajuato, Guanajuato, Gto, MEX., 22 de Mayo de 2008.

5. Referencias

-
- ¹ P. Demontis, and G. B. Suffriti. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2845
 - ² T. Sagar, J. Klassen, and E. Ganz. *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 12543
 - ³ J. L. Belof, A. C. Stern, M. Eddaoudi, and B. Space. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 15202
 - ⁴ J. L. Belof, A. C. Stern, M. Eddaoudi, and B. Space. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 15202
 - ⁵ J. G. Kushmerick, S. A. Kandel, P. Han, J. A. Johnson, and P. S. Weiss. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 2980
 - ⁶ J. Kibsgaard, J. V. Lauritsen, E. Laegsgaard, B. S. Clausen, H. Topsoe, and F. Besenbacher. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 13950
 - ⁷ J. F. Paul, and E. Payen. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 4057
 - ⁸ L. P. Nielsen, S. V. Christensen, H. Topsoe, and B. S. Clausen. *Catal. Lett.* **2000**, 67, 81
 - ⁹ D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelca, and G. D. Stucky. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6024