

Primer Reporte Semestral (2008) 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 Teórico-Experimental de Laboratorios Compartidos en Ciencias de Materiales”

1. Antecedentes

Actualmente el diseño, la modelación, la síntesis y la caracterización de materiales nanométricos se realiza 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} De las técnicas más usadas en la caracterización de este tipo de materiales son la Microscopía Electrónica de Barrido y Transmisión.

2. Actividades de investigación realizadas en este periodo

- **Preparación de los catalizadores NiMoS_2 .** (Diego Valencia, Tatiana Klimova)
- **Caracterización por Microscopía Electrónica de Ultra Alta Resolución.** (Vicente Garibay, Patricia Santiago y Nicolás Cayetano).
- **Modelación y Simulación:** (Isidoro García Cruz, Fernando Alvarez Ramírez, Diego Valencia).

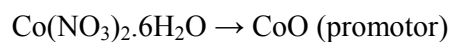
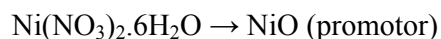
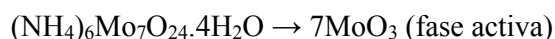
2.1 Preparación de los soporte y catalizadores

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 ⁹ et al. 16. Para el caso específico del SBA-15, para la formación de este sólido se usa el copolímero de 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 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 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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 MoO_3 es el heptamolibdato de amonio tetrahidratado, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, el precursor de NiO es el nitrato de níquel hexahidratado, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. 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.

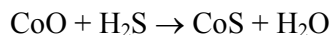
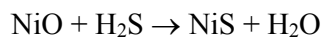
Tabla 1 Catalizadores preparados

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 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 llevará 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. Las imágenes obtenidas por alta resolución de manera remota en el equipo JEOL JEM 2200 con filtro omega y el análisis de las imágenes se realiza actualmente y se presentará en el próximo reporte.

2.2 Metodología computacional para el estudio de los catalizadores

Para abordar el estudio teórico de MoS₂ de un sistema real, 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 estudiará las distintas superficies y mediante la Densidad de Estados (DOS) se determinará el grosor que reproduzca de manera adecuada la estructura electrónica del sistema en bulto. Además, la DOS nos ayudará a analizar la reactividad de las distintas superficies propuestas. Estos cálculos también nos proporcionarán la estabilidad de las distintas estructuras de MoS₂. En esta primera etapa la metodología empleada será la macano-cuántica

utilizando el programa CASTEP y DMol³, los cuales forman parte del paquete de programas del Materials Studio 4.0 (MS). En la segunda etapa se pretende estudiar la interacción de DBT y 4,6-DMDBT sobre los distintos modelos del MoS₂. Para estudiar interacción de las moléculas orgánicas con el MoS₂, se emplearán metodologías de dinámica clásica para determinar de manera cualitativa los sitios activos para la adsorción. Los modelos que se obtiene a partir del modelo de celda unidad o bulto, en el cual uno de los ejes c será incrementado, mientras, que a y b quedan constantes, al igual que en la primera etapa obtendremos la estabilidad y los parámetros cristalinos de las estructuras. A partir de la segunda etapa se obtendrán las diferentes energías de adsorción de los modelos de MoS₂ y las moléculas orgánicas adsorbidas, con lo cual cada estructura que presente la mayor adsorción será estudiada mediante metodologías de mecánica cuántica ab-initio a través del programa CASTEP. Y para finalizar, se harán simulaciones de dinámica molecular clásica y cuántica, tomando en cuenta las condiciones físicas tales como presión, temperatura, densidad, entre otras, para determinar el mecanismo de difusión y adsorción de los de las moléculas orgánicas, -DBT y 4,6-DMDBT-, en el interior y superficies de los MoS₂.

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 sí 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.

Los resultados obtenidos hasta ahora nos ha permitido presentar algunos trabajos en reuniones científicas, tales como:

- “Effect of Nickel and Cobalt Promoters on Mo/SBA-15 Catalysts for Deep Hydrodesulfuration”. D. Valencia, Oliver Gutiérrez, T. Klimova, F. Alvarez-Ramírez, V. Garibay-Feblés, Isidoro García-Cruz. XXVII International

Materials Research Congress 2008 and the VII International Engineers Nace International Section Mexico Congress. Cancún, Q. Roo. MEXICO, August 17-21, 2008

- “Theoretical Models to Study of Dezulfurization of Organosulfur Compounds”, D. Valencia, T. Klimova, E. Escamilla-Roa, F. Alvarez, **I. García-Cruz**, F. Illas. Mexican Congress on Chemical Reaction Engineering (MCCRE-2008), Ixtapa-Zihuatanejo, MEXICO. June 15-19, 2008

4. 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 Q. Wang, and J. K. Johnson. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 4809
 - 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