



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO

CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

Síntesis y Caracterización de nanocubos NiMoS
para Hidrodesulfuración de 3-metil-tiofeno

Tesis

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
LICENCIADA EN NANOTECNOLOGÍA

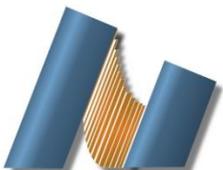
P R E S E N T A:

Sofía Quintana Gamboa

TUTOR DE TESIS

Dr. Jorge Noé Díaz de León Hernández

Ensenada Baja California a febrero 2020





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

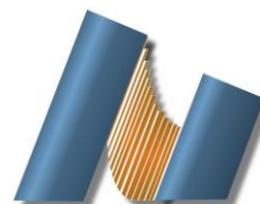
DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA



LICENCIATURA EN NANOTECNOLOGÍA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCUBOS DE NiMoS
PARA HIDRODESULFURACIÓN DE 3-METIL-TIOFENO

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
LICENCIADA EN NANOTECNOLOGÍA

PRESENTA:

C. SOFÍA QUINTANA GAMBOA

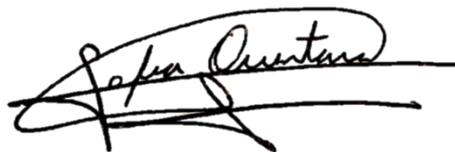
DIRECTOR DE TESIS

DR. JORGE NOÉ DÍAZ DE LEÓN HERNÁNDEZ

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, FEBRERO 2020

Hago constar que el trabajo que presento es de mi autoría y que todas las ideas, citas textuales, datos, ilustraciones, gráficas, etc. sacados de cualquier obra o debidas al trabajo de terceros, han sido debidamente identificados y citados en el cuerpo del texto y en la bibliografía y acepto que en caso de no respetar lo anterior puedo ser sujeto de sanciones universitarias.

Afirmo que el material presentado no se encuentra protegido por derechos de autor y me hago responsable de cualquier reclamo relacionado con la violación de derechos de autor.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Sofía Quintana Gamboa', written over a horizontal line.

Sofía Quintana Gamboa

DEDICATORIA

*A mis padres y hermanos,
por todo el apoyo y cariño incondicional que me han brindado.*

AGRADECIMIENTOS

A mi mamá, que siempre me ha apoyado en todas mis decisiones y por su amor incondicional que me hace ser mejor persona.

A mi papá, por ser el mejor ejemplo a seguir y por todos los sacrificios que hace por la familia. Por ser mi inspiración a superarme cada día.

A Paola y Alfonso, por ser mis mejores compañeros de vida. Por compartir muchas experiencias, ya sean buenas o malas, pero que siempre son únicas. Por hacerme reír y pasar buenos momentos.

A Andrés que me inspira a esforzarme y salir de mi zona de confort. Por todo el cariño y apoyo que me ha dado, por cuidarme y todos los momentos compartidos.

Al Dr. Noé Díaz de León por su asesoría durante la elaboración del presente trabajo. Por compartir sus enseñanzas, por su enorme paciencia y apoyo.

A Gil que me ayudó durante la elaboración de este trabajo y por arreglar el reactor cada vez que yo lo usaba.

A los sinodales, Dr. Sergio Fuentes, Dr. Gabriel Alonso, Dr. José Romo y Dr. David Domínguez, por sus comentarios y revisión de la tesis.

A Francisco Ruiz, Jaime Mendoza, y Víctor Gradilla por el apoyo técnico en la caracterización de los materiales.

Se agradece los proyectos PAPIIT-IA101018 y SENER-CONACyT-117373 por el financiamiento de este trabajo y la beca otorgada.

A la UNAM y CNyN por apoyarme en mi formación académica.

CONTENIDO

CAPÍTULO 1 – INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Marco Global.....	1
1.2. Marco Nacional.....	2
Referencias.....	7
CAPÍTULO 2 – ANTECEDENTES.....	9
2.1. NEBULA.....	10
2.2. Catalizadores avanzados para HDS.....	11
2.3. Síntesis de nuevos catalizadores.....	13
2.4 Catalizadores NiMoS.....	13
2.5. Efecto de la morfología en catalizadores.....	14
2.6. Hipótesis.....	16
2.7. Objetivo General.....	16
2.8. Objetivos Específicos.....	16
Referencias.....	17
CAPÍTULO 3 – TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	19
3.1 Síntesis de los catalizadores.....	19
3.2 Técnicas de Caracterización utilizadas.....	21
3.2.1 <i>Microscopía electrónica de barrido (MEB)</i>	21
3.2.2 <i>Microscopía de transmisión electrónica (MET)</i>	21
3.2.3 <i>Difracción de rayos X (XDR)</i>	21
3.3 Evaluación catalítica.....	21
3.3.1 <i>Hidrodesulfuración</i>	21
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	23
4.1 Microscopía electrónica de Barrido (MEB).....	23
4.1.1. Caracterización del material NiS.....	23

4.1.2. Caracterización de los materiales con Precursor: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$	23
4.1.3. Caracterización de los materiales con Precursor: Na_2MoO_4	25
4.1.4. Caracterización de las muestras nC-S-0.25 y nC-S-1.0.	27
4.2. Microscopía de transmisión electrónica (MET).	28
4.2.1 Caracterización por HRTEM de las muestras nC-S-y.	30
4.3. Análisis por dispersión de energía de rayos x (EDS)	34
4.4. Difracción de rayos X (DRX).	34
4.5. Evaluación de la actividad catalítica.....	36
4.6. Análisis de la estabilidad de la morfología después de reacción.....	40
4.7 Análisis por contraste Z de la muestra nC-S-0.75.	42
Discusión.....	45
CAPÍTULO 5 – CONCLUSIÓN.....	49

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.1. Porcentaje de emisiones de GEI de cada sector en México en el año 2015.....	2
FIGURA 1.2. Demanda de petrolíferos del 2018 registrada por la Secretaría de Energía.....	3
FIGURA 1.3. Esquema general del proceso de hidrodesulfuración.....	5
FIGURA 1.4. Distinción entre nano catalizadores y catalizadores soportados.....	6
FIGURA 2.1. Compuestos azufrados presentes en gasolina.....	9
FIGURA 2.2. Impacto del catalizador NEBULA.....	11
FIGURA 3.1. Esquema general de la síntesis hidrotermal de nanocubos NiMoS.	19
FIGURA 4.1. Micrografías de la muestra nC-SP-0 obtenidas por MEB.....	23
FIGURA 4.2. Micrografías de la muestra nC-A-0.50 obtenidas por MEB.	24
FIGURA 4.3. Micrografías de la muestra nC-A-0.75 obtenidas por MEB.	25
FIGURA 4.4. Micrografías de la muestra nC-S-0.50 obtenidas por MEB.....	26
FIGURA 4.5. Micrografías de la muestra nC-S-0.75 obtenidas por MEB.....	26
FIGURA 4.6. Micrografías de la muestra nC-S-0.25 obtenidas por MEB.....	27
FIGURA 4.7. Micrografías de la muestra nC-S-1 obtenidas por MEB.	27
FIGURA 4.8. Micrografías de la muestra nC-A-0.50 obtenidas por MET.	28
FIGURA 4.9. Micrografías de la muestra nC-SP-0 obtenidas por MET.....	29
FIGURA 4.10. Distancia interplanar de la muestra nC-SP-0.	29
FIGURA 4.11. Micrografías de la muestra nC-S-0.25 obtenidas por MET.....	30
FIGURA 4.12. Micrografías de la muestra nC-S-0.50 obtenidas por MET.....	31
FIGURA 4.13. Distancia interplanar de la muestra nC-S-0.50.	31
FIGURA 4.14. Micrografías de la muestra nC-S-0.75 obtenidas por MET.....	32
FIGURA 4.15. Micrografías de la muestra nC-S-1 obtenidas por MET.	33
FIGURA 4.16. Distancia interplanar de la muestra nC-S-1.....	33
FIGURA 4.17. Difractogramas por DRX de las muestras nC-SP-0 y nC-S-y.....	35
FIGURA 4.18. Difractogramas obtenidos de la literatura para NiS ₂ , NiS, Ni ₃ S ₄ , NiSO ₄ +6H ₂ O.	35
FIGURA 4.19. Conversión de 3MT (%) vs tiempo de la muestra nC-S-0.25.	36
FIGURA 4.20. Conversión de 3MT (%) vs tiempo de la muestra nC-S-0.50.	37
FIGURA 4.21. Conversión de 3MT (%) vs tiempo de la muestra nC-S-0.75.	38
FIGURA 4.22. Conversión de 3MT (%) vs tiempo de la muestra nC-S-1.....	38
FIGURA 4.23. Mecanismo de reacción de HDS del 3-metil-tiofeno.	39

FIGURA 4.24. Selectividad a 280°C de la muestra nC-S-0.50 y nC-S-0.75 durante la HDS de 3MT.	39
FIGURA 4.25. Micrografías obtenidas por MEB de la muestra nC-S-0.75 antes y después de reacción.	41
FIGURA 4.26. Micrografías de la muestra nC-S-0.75 después de HDS.....	42
FIGURA 4.27. Micrografías de campo oscuro de las muestras nC-S-0.75 y nC-S-0.75.....	43
FIGURA 4.28. Esquema de la celda unitaria de la pirita y del NiMoS.....	44

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 3.1. Nomenclatura de los materiales sintetizados.....	20
TABLA 3.2. Tiempo de retención para reactivos y productos HDS de 3-metil-tiofeno.....	22
TABLA 4.1. Análisis por dispersión de energía de rayos x.....	34
TABLA 4.2. Porcentaje de rendimiento de DDS a 80°C para las muestras nC-S-0.50 y nC-S-0.75.....	40

CAPÍTULO 1 – INTRODUCCIÓN

1.1. Marco Global.

El cambio climático es un reto global que requiere de acciones y trabajo coordinado de todos los países. Este es causado por el calentamiento global, el cual ocurre por las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) en la atmósfera. La Tierra naturalmente presenta ciclos de aumento y disminución de la temperatura, pero en los últimos años, las actividades humanas han generado un gran incremento de la temperatura promedio en muy poco tiempo lo cual pone en riesgo la vida en el planeta. En 2015 se acordó durante la XXI Conferencia sobre Cambio Climático (COP 21) el “Acuerdo de París” el cual establece medidas para la reducción de las emisiones de GEI y se propuso la meta global de limitar el aumento de la temperatura promedio global en 2°C [1]. En el mismo año las Naciones Unidas aprobaron la Agenda para el Desarrollo Sostenible, esta incluye lo que se llamó los Objetivos del Desarrollo Sostenibles (ODS-17). Particularmente, el objetivo número 7 plantea garantizar el acceso a una energía asequible, segura, sostenible y moderna para todos. Una de las metas de este objetivo es “aumentar la cooperación internacional para facilitar el acceso a la investigación y la tecnología relativas a la energía limpia, incluidas las fuentes renovables, la eficiencia energética y las tecnologías avanzadas menos contaminantes que los combustibles fósiles y así promover la inversión en infraestructura energética y tecnologías limpias” [2]. Debido a que actualmente los petrolíferos son la principal fuente de energía, la industria debería apoyar los esfuerzos para reducir las emisiones a partir del desarrollo de nuevas tecnologías para producir combustibles con un menor impacto ambiental.

1.2. Marco Nacional.

Se sabe que en México el 24.5% de las emisiones de GEI corresponden al sector transporte y que 64% de las emisiones corresponden al consumo de combustibles fósiles. Además, en 2015 en nuestro país se emitieron cerca de 683 millones de toneladas de dióxido de carbono (CO₂) equivalente (MtCO_e). En la Figura 1.1 se puede observar el porcentaje de emisión de GEI de cada sector elaborado a partir del Inventario Nacional de Emisiones de Gases de Efecto Invernadero 2015 [3].

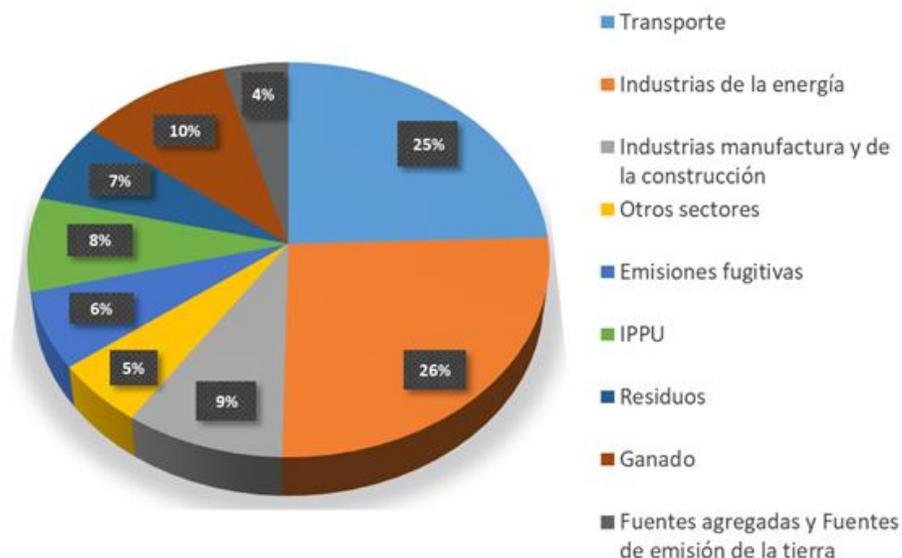


Figura 1.1. Porcentaje de emisiones de GEI de cada sector en México en el año 2015. [3]

En 2018 la demanda de petrolíferos en México fue de 1,406 millones de barriles diarios (Mbd), de los cuales el 56% es gasolina como se observa en la Figura 1.2. Además, la gasolina abarca el 53% del volumen de las ventas de petrolíferos de 2019 de la empresa mexicana PEMEX [4].

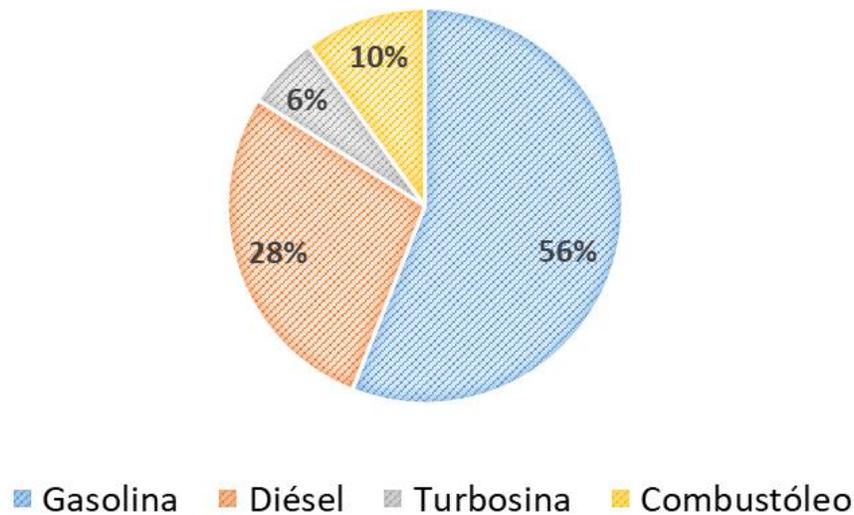


Figura 1.2. Demanda de petrolíferos del 2018 registrada por la Secretaría de Energía [5].

Dentro de los GEI emitidos por la quema de combustibles fósiles se encuentran los óxidos de nitrógeno (NO_x), los óxidos de azufre (SO_x), los compuestos orgánicos volátiles y las partículas suspendidas totales (PST) [6]. De entre ellos la emisión de SO_x trae como consecuencia la formación de lluvia ácida, además de que este gas es tóxico para los seres vivos y está relacionado con afecciones respiratorias en la población.

Los riesgos que genera la liberación de GEI, en especial los SO_x , han ocasionado que se establezcan normas que regulen la calidad de los combustibles fósiles, por ejemplo, implementar la disminución de la cantidad de azufre contenido en la gasolina y diésel. En México la Norma Oficial Mexicana de Emergencia NOM-EM-005-CRE-2015 establece los rangos y características de la calidad de las gasolinas, diésel, turbosina, combustóleo y gas licuado de petróleo. También implanta el suministro de diésel de Ultra Bajo Azufre (UBA), esto es, con un contenido máximo de 15 partes por millón (ppm) de azufre. Así mismo insta que toda la gasolina de México debe ser UBA (30ppm), sin rebasar un máximo de 80 ppm [7]. En 2016 fue publicada la NOM-016-CRE-2016 que tiene como objetivo establecer las especificaciones de calidad de los petrolíferos en cada etapa de la cadena de producción y suministro, en territorio

nacional, incluyendo su importación [8]. En este sentido, se espera que para los próximos años pueda eliminarse por completo el azufre de la gasolina y el diésel con ayuda de los avances tecnológicos y las futuras normativas.

La producción de gasolina UBA depende en gran medida de la refinación del petróleo. La refinería convierte petróleo crudo a través de una serie compleja de reacciones químicas y cambios físicos en distintos productos, como, por ejemplo: gasolina, asfaltos, gas licuado petróleo, combustóleos y coque [9].

Uno de los procesos químicos más importantes en las refineras es el hidrotratamiento, el cual consiste en la adición de hidrógeno que induce reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis para remover azufre, nitrógeno y metales pesados a elevadas temperaturas y en presencia de un catalizador, sin cambiar el peso molecular promedio de la mezcla [10]. El hidrotratamiento utilizado para eliminar azufre se llama hidrodeshulfuración en el cual, el hidrógeno reacciona para formar sulfuro de hidrógeno (H_2S) e hidrocarburos libres de azufre. Además, la hidrodeshulfuración funciona como pretratamiento de las cargas a reformación catalítica para prevenir la contaminación con azufre del catalizador de platino. Se debe desulfurar la mayoría de las fracciones pesadas del petróleo incluyendo diésel, turbosina, combustóleo y residuos para prevenir la contaminación atmosférica, debido a que la combustión de los hidrocarburos es la principal fuente de formación de SO_x en la atmósfera [11]. En la Figura 1.3 se muestra un esquema general del mecanismo de hidrodeshulfuración.

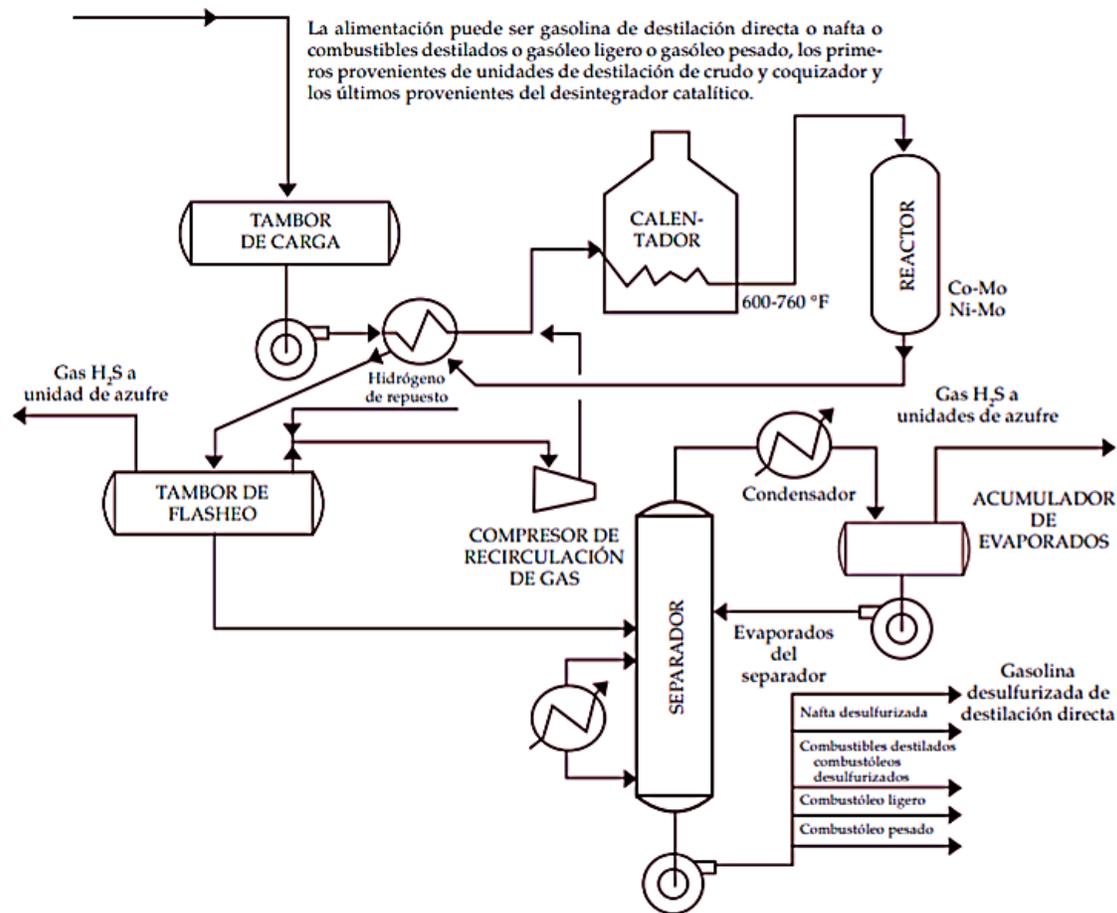


Figura 1.3. Esquema general del proceso de hidrodesulfuración, tomado de [10].

En la hidrodesulfuración catalítica se utilizan principalmente materiales basados en metales de transición, siendo molibdeno, tungsteno, cobalto y níquel los más utilizados debido a su alta actividad catalítica. Los catalizadores empleados actualmente alcanzan solamente el 20% de la actividad requerida para cumplir con las regulaciones ambientales. Además, éstos son susceptibles a la degradación térmica, química o mecánica, al envenenamiento por adsorción sobre los sitios activos e incrustaciones de metales y carbón [12]. Existe un amplio estudio en el desarrollo de nuevos catalizadores utilizados en la hidrodesulfuración que busca mejorar su calidad y que cumplan con las nuevas regulaciones ambientales. Al respecto se ha reportado la preparación de catalizadores basados en nanotecnología buscando que la morfología ayude a resolver

el problema. En este sentido se ha reportado el uso de Nanotubos de carbono [13], nano y micro zeolita beta [14], así como nanobastones de alúmina [15]. Más recientemente se reportó la preparación de catalizadores autosoportados de nano MoS₂ mostrando las ventajas de su preparación, entre las que destacan un menor sinterizado de la fase activa y la formación de coque suave fácilmente removible como se muestra en la Figura 1.4 [16].

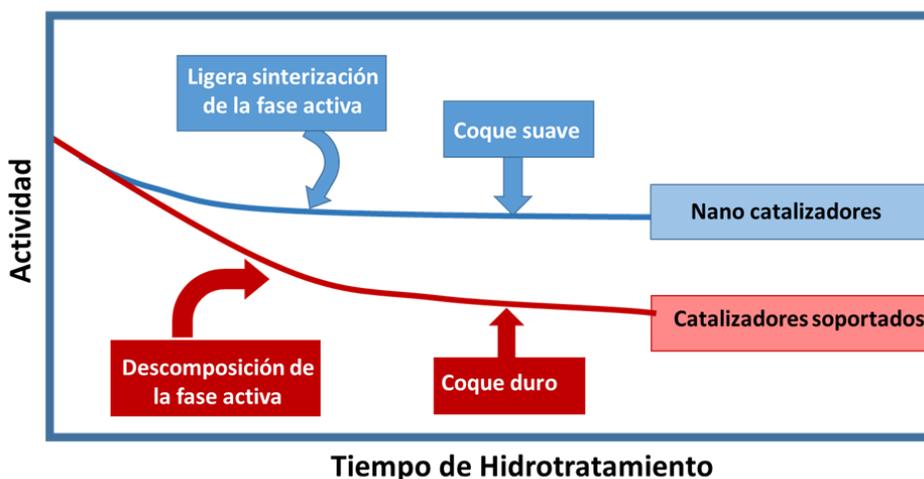


Figura 1.4. Distinción entre nano catalizadores y catalizadores soportados, tomado de [16].

Con esto en mente, en el presente trabajo buscamos lograr sintetizar catalizadores con morfología específica de nanocubos de NiMoS preparados por método hidrotermal. Los materiales sintetizados se caracterizarán por diversas técnicas y se evaluará su comportamiento catalítico al emplearse para la hidrodesulfuración de una molécula modelo de cortes tipo gasolina.

Referencias

[1] UNFCCC. (2015). Acuerdo París. Recuperado a partir de https://unfccc.int/sites/default/files/spanish_paris_agreement.pdf

[2] Organización de las Naciones Unidas. (s.f) Objetivo 7: Garantizar el acceso a energía asequible y no contaminante. Recuperado a partir de

<https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/energy/>

[3] Mosley Meme (2018) Inventario de Emisiones de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero en México. Recuperado a partir de

<http://mememosley.com/index.php/blog/150-inventario-de-emisiones-de-gases-y-compuestos-de-efecto-invernadero-en-mexico>

[4] Petróleos Mexicanos. (2018). Elaboración de productos petrolíferos. Recuperado a partir de

https://www.pemex.com/ri/Publicaciones/Indicadores%20Petroleros/eprocscrudo_esp.pdf

[5] Secretaria de Energía con información del Sistema de Información Energética (SIE) y del Servicio de Administración Tributaria (SAT)

[6] Petróleos Mexicanos. (2015) Informe de sustentabilidad. Recuperado a partir de https://www.pemex.com/etica_y_transparencia/transparencia/informes/Documents/inf_sustentabilidad_2015_esp.pdf

[7] Gobierno de México (s.f) Norma de emergencia NOM-EM-005-CRE-2015, Especificaciones de calidad de los petrolíferos. Recuperado a partir de <https://www.gob.mx/cre/prensa/emite-la-cre-norma-de-emergencia-nom-em-005-cre-2015-especificaciones-de-calidad-de-los-petroliferos>

[8] Gobierno de México (s.f) Norma de emergencia NOM-016-CRE-2016, Especificaciones de calidad de los petrolíferos. Recuperado a partir de <https://www.gob.mx/cre/documentos/nom-016-cre-2016-especificaciones-de-calidad-de-los-petroliferos-134909?idiom=es>

- [9] Mohamed A. Fahim, Taher A. Alsahhaf, and Amal Elkilani, "Acid Gas Processing and Mercaptans Removal," *Fundamentals of Petroleum Refining*, 2010, 377–402, <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-52785-1.00015-2>.
- [10] Aida L. Barbosa, Andrés F. Vega, and Eduardo de Rio Amador, "Hydrodesulfurization of Crude Oil : Basis for Improving Fuel," *Avances En Ciencias e Ingeniería* 5, no. 3 (2014): 37–60.
- [11] Claudia de la Paz, Antonio Muñoz, Burgos Esteban, "HDS. Simulador del reactor de hidrodesulfuración de naftas", *Journal of the Mexican Chemical Society*, vol. 43, núm. 5, septiembre-octubre, 1999, pp. 149-154
- [12] Abdulkadir Tanimu and Khalid Alhooshani, "Advanced Hydrodesulfurization Catalysts: A Review of Design and Synthesis," review-article, *Energy and Fuels* 33, no. 4 (2019): 2810–38, <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00354>.
- [13] Hongyan Shang et al., "States of Carbon Nanotube Supported Mo-Based HDS Catalysts," *Fuel Processing Technology* 88, no. 2 (2007): 117–23, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.08.010>.
- [14] Lianhui Ding et al., "LCO Hydrotreating with Mo-Ni and W-Ni Supported on Nano- and Micro-Sized Zeolite Beta," *Applied Catalysis A: General* 353, no. 1 (2009): 17–23, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.10.023>.
- [15] J. N. Díaz De León et al., "Insight of 1D γ -Al₂O₃ Nanorods Decoration by NiWS Nanoslabs in Ultra-Deep Hydrodesulfurization Catalyst," *Journal of Catalysis* 321 (2015): 51–61, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.11.001>.
- [16] Haiping Zhang, Hongfei Lin, and Ying Zheng, "Deactivation Mechanism Study of Unsupported Nano MoS₂ Catalyst," *Carbon Resources Conversion*, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2019.09.003>.

CAPÍTULO 2 – ANTECEDENTES

Los procesos de HDS se comercializaron a principios de la década de 1940. Desde entonces se han desarrollado tecnologías con el fin de mejorar este mecanismo para poder remover la mayor cantidad de azufre y así tener un producto más ecológico. Las moléculas presentes en el crudo que contienen azufre pueden clasificarse como heterocíclicas y no heterocíclicas. Los tioles, sulfuros y disulfuros corresponden al grupo de no heterocíclicos; mientras que los tiofenos con uno o más anillos aromáticos y sus derivados alquílicos o arílicos entran en la clasificación de heterociclos. A continuación, en la Figura 2.1 se muestran ejemplos de algunos compuestos azufrados presentes en el petróleo [1 y 2].

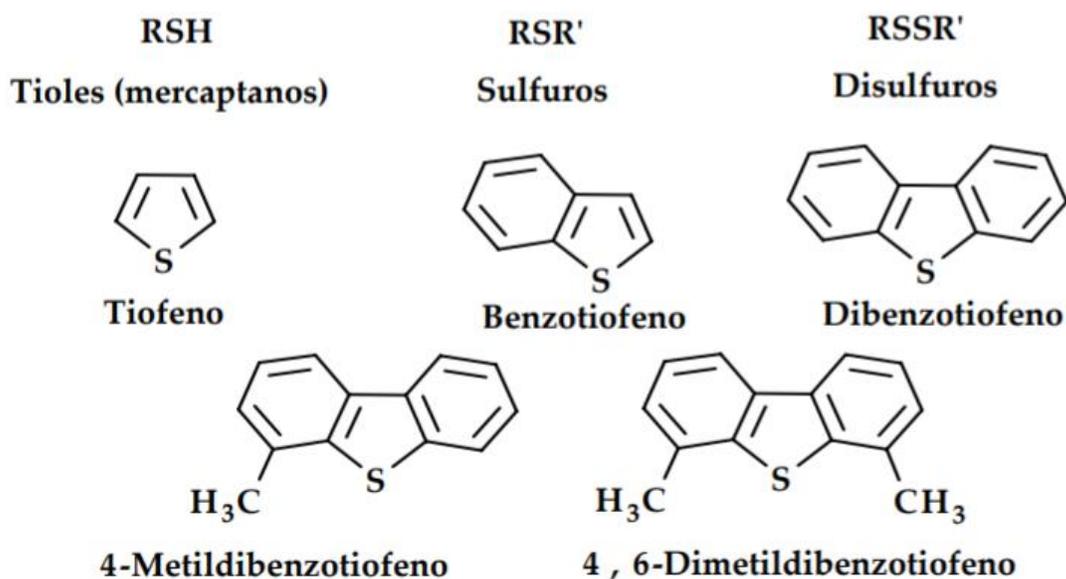


Figura 2.1. Compuestos azufrados presentes en gasolina [2].

Un catalizador de HDS “ideal” debe ser capaz de remover azufre de las corrientes de refinería. Además de remover el azufre, este debe mejorar otras especificaciones del combustible como el número de octanaje o contenido de aromáticos, para así obtener

un combustible de alta calidad y que cumpla con las normas ambientales. Uno de los métodos para mejorar el rendimiento del proceso de HDS es mejorar la eficiencia del catalizador, por este motivo existen diversos estudios enfocados en el mejoramiento de catalizadores para hidrotratamientos. Principalmente, para mejorar un catalizador de HDS existen parámetros que se estudian y modifican para poder tener mejor rendimiento. Estos parámetros clave son, el precursor catalítico de la fase activa, la naturaleza de la fase activa, el soporte y los procedimientos sintéticos a que se somete el catalizador.

Los catalizadores constituidos por sulfuros de metales de transición son los más comunes para HDS, entre ellos los de Mo promovidos por Co así como catalizadores que sustituyen el cobalto por níquel o el molibdeno por tungsteno todos ellos soportados en alúmina [1]. Otros soportes utilizados para este propósito son la titania, zirconia, carbón, sílice, sílice-alúmina y materiales mesoporosos de sílice, entre otros [2].

Actualmente existen catalizadores típicos utilizados por la industria como los catalizadores STARS (Super Type II Active Reaction Sites), que son soportados en alúmina y el NEBULA (New Bulk Activity) que es un catalizador másico o sin soporte.

Los catalizadores STARS se introdujeron en 1998 y son una serie de NiMo y CoMo. La eficiencia de ambos catalizadores está determinada por las características de la corriente a tratar y puede llegar a niveles de azufre de aproximadamente 20ppm. [2].

2.1. NEBULA.

NEBULA es un catalizador industrial adecuado para la producción de diésel UBA, el cual ha brindado actividades muy altas. Este catalizador se comercializó en 1998 y revolucionó la historia de los catalizadores. En la Figura 2.2 se muestra el gran impacto que tuvo al entrar al mercado [3]. Este catalizador no se encuentra soportado, es decir, es un catalizador másico. Para la invención de este catalizador se investigaron y optimizaron las siguientes características:

- Composición del catalizador.
- Propiedades físicas y químicas del catalizador.
- La tecnología de fabricación.

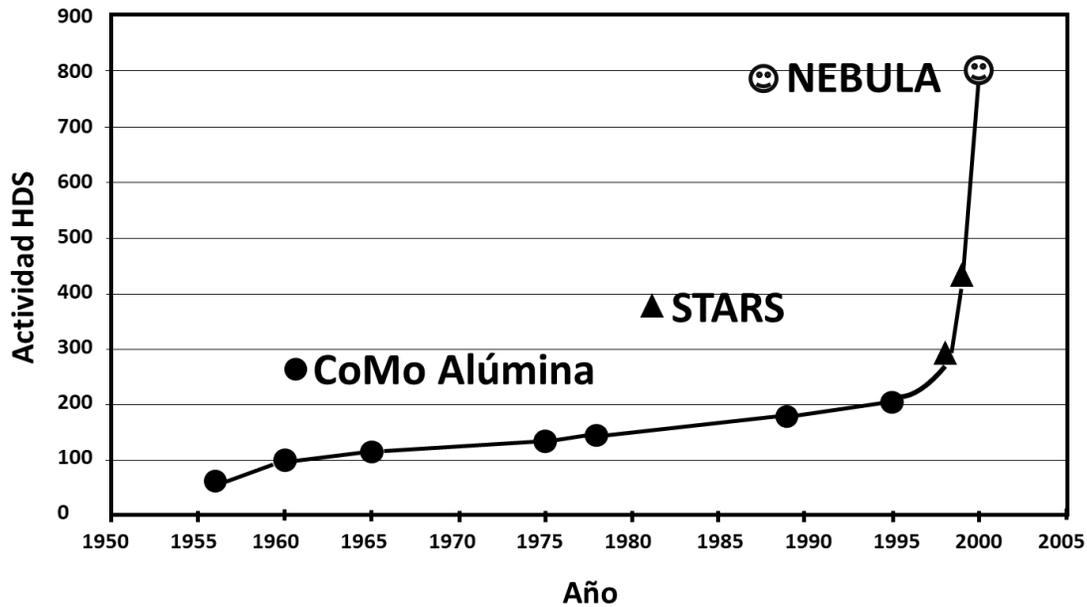


Figura 2.2. Impacto del catalizador NEBULA. [3]

NEBULA es actualmente el catalizador comercial con mayor actividad catalítica para hidrotratamiento, tiene de 2 a 3 veces mayor actividad que otros catalizadores del mercado. Sin embargo, también presenta limitaciones ya que requiere de presiones muy altas, tiene un gran consumo de hidrógeno y tiene peso y costo muy elevados [4].

2.2. Catalizadores avanzados para HDS.

Desde su introducción, el proceso de HDS ha evolucionado drásticamente, pero las especies activas no se han podido remplazar por completo. En vez de sustituir el Mo(W) y Co(Ni), se han estudiado nuevas formas de sintetizar los catalizadores como estrategia para un mejor rendimiento. Gracias al avance tecnológico, hoy en día se

puede comprender el proceso de HDS y sobre todo el diseño del catalizador. Mediante técnicas de caracterización se puede estudiar la fase activa, el soporte y conocer como estos factores afectan el rendimiento del catalizador [5].

Las fases activas pueden ser monometálicas, bimetálicas, trimetálicas o incluso multimetálicas. El sistema trimetálico de contener Mo y W también contiene un metal base como promotor, que generalmente es Co o Ni [5]. Igualmente, se ha estudiado el uso de metales nobles como platino y paladio; en este caso, además de poder mejorar los soportes y la síntesis para ajustar el tamaño del metal, se busca obtener una mayor dispersión metálica para disminuir su concentración y así disminuir costos; por ejemplo, Wenya et al. estudiaron la importancia del plasma de hidrógeno a baja temperatura en la síntesis de catalizadores de nanopartículas de paladio con grafeno como soporte para la aplicación de hidrodesulfuración. La nueva síntesis logró formar nanopartículas más eficientes que las nanopartículas convencionales soportadas en grafeno o carbón activado [6]. En otro estudio, Shen y Semegina reportaron el efecto del tamaño de las nanopartículas de Pd, siendo mayor la actividad cuando las partículas son más pequeñas. Dentro de la misma línea de investigación, se ha estudiado el uso del Au como promotor del Pd, así como nuevos soportes que pueden ser zeolitas o soportes de sílice.

Otros catalizadores también han sido propuestos, Pinto et al. prepararon una mezcla de nanopartículas de vanadio y carbón activado para estudiar su actividad en HDS y observaron que la actividad del carburo de vanadio fue mayor que la del catalizador NiMo soportado en alúmina [5].

Debido a los numerosos ejemplos que existen, podemos asegurar que el empleo de nanoestructuras como catalizadores de HDS es una línea de investigación muy prometedora que puede revolucionar los catalizadores empleados en la industria.

2.3. Síntesis de nuevos catalizadores.

La metodología empleada para sintetizar un catalizador tiene gran influencia en las propiedades fisicoquímicas y en la actividad de HDS que puede tener. Existe una amplia gama de procedimientos que se emplean para lograr sintetizar el material catalizador deseado y se han estudiado distintas metodologías que influyen en el resultado de actividad catalítica. Un ejemplo de la influencia que tiene la metodología empleada en la síntesis de un catalizador es el que reportaron Shan et al. donde se encontró que la irradiación ultrasónica seguida de tratamientos con plasma no térmico del catalizador de NiMoW soportado por nanocubos de carbono multipared mejora la estructura de fase, las propiedades texturales y la dispersión de las fases activas. Igualmente, la síntesis de un soporte de nanoesferas de sílice mesoporosa dendrítica influye en el tamaño de poro que permite una fácil difusión y acceso hacia los sitios activos. Otro factor importante en la síntesis, es el precursor empleado ya que este puede afectar significativamente la dispersión de las fases activas, las propiedades de textura, la reducción de los metales y el rendimiento del catalizador [7]. Los precursores de metales activos pueden proceder de diferentes sales, las cuales generalmente sólo contienen un único metal activo, por lo que deben ser impregnados secuencialmente o simultáneamente.

2.4 Catalizadores NiMoS.

Los catalizadores CoMoS o NiMoS se sintetizan principalmente por impregnación del soporte con soluciones acuosas que contienen los metales en cuestión, posteriormente requieren de un secado, una calcinación y una sulfuración, con el fin de formar la mayor cantidad de sitios activos. El control en la formación de dichas fases activas depende de las condiciones de síntesis, los aditivos y los soportes, principalmente [8].

Recientemente se han publicado artículos donde estudian el mecanismo de HDS de los catalizadores NiMoS para comparar que factores mejoran su actividad catalítica. Rocha et al, compararon catalizadores NiMoS soportados en niobia, alúmina y niobia/alúmina

y concluyeron que en comparación con el NiMo convencional soportado en alúmina, los catalizadores soportados en niobia/alúmina demuestran mejores propiedades HDS y HID [9].

Además de investigar el efecto del soporte, también se han reportado estudios acerca de NiMoS no soportados. Por ejemplo, Wenjing et al. obtuvieron nano-flores de NiMoS a través de una síntesis hidrotermal. Alrededor de nano-esferas de SiO₂ construyeron las nanoestructuras de sulfuro las cuales brindaron un rendimiento alto en HDS gracias al área superficial y la accesibilidad a los sitios activos [10]. Scott et al. sintetizaron nanopartículas de sulfuro de NiMo las cuales mostraron buena conversión de HDS (50%) de un gasóleo de vacío, así como una mayor activación de HDN en comparación del catalizador Ni/Mo/ Al₂O₃. Encontraron que en la superficie de las partículas de sulfuro el Ni se encuentra en los bordes de las laminillas de MoS₂ formando la fase NiMoS, sin embargo, el 39% de Ni se separa durante la reacción [11].

2.5. Efecto de la morfología en catalizadores.

Controlar la morfología de un material catalítico es esencial, ya que de esto depende el tipo de sitios activos expuestos de un material. Igualmente, las condiciones de síntesis son cruciales para manipular la morfología del material deseado. Krebs et al. reportaron que durante ciertas condiciones de HDT, una temperatura elevada puede ocasionar la segregación de MoS₂ y Ni metálico de una fase NiMoS y como consecuencia una desactivación catalítica. También reportaron que el Ni exhibe una mayor afinidad por el borde M que por el borde S, lo cual es clave para la selectividad del material. También encontraron que el borde S del NiMoS es más selectivo que el borde Mo [12]. Ming Feng et al. estudiaron el efecto de la morfología de las fases (Co)MoS₂ en la selectividad de HDS de un catalizador CoMo soportados en alúmina. Encontraron que la selectividad HDS se correlaciona linealmente con la longitud promedio de la nanopartícula, es decir, a mayor proporción de borde/esquina se brinda mayor selectividad [13]. Así mismo, Xiujuan et al. establecieron una correlación entre HDS y las propiedades morfológicas mostrando que un mayor grado de apilamiento de las

laminillas de WS_2 tuvo efectos positivos en la HDS de moléculas de 4,6-dimetil-dibenzotiofeno [14].

En los últimos años, se han estudiado los nanocristales de NiS_2 , debido a sus propiedades superficiales, como por ejemplo su estructura electrónica única, su alta conductividad eléctrica y sobre todo por su superficie con facetas activas que puede ser útiles para sistemas catalíticos. Gracias a estas propiedades se han propuesto metodologías para distintas morfologías de nanocristales de NiS_2 . Se sabe por ejemplo que las condiciones para el crecimiento cristalino impactan los parámetros de la síntesis, entre ellos el solvente, la temperatura, la presencia de impurezas, aditivos o estabilizadores que promueven el crecimiento de algún plano específico [15]. Por ejemplo, para la formación de nanocubos se requiere de un estabilizante como K, Na, Mo, Mg, Ca, O, F, Br, Cl, o I para disminuir la energía de superficie del plano preferente[16]. Además, esto abre la posibilidad de que si hay planos específicamente activos la formación de solo este plano ayudaría a incrementar la cantidad de sitios activos optimizando el material para una reacción particular.

Con esto en mente, el presente trabajo tiene como fin sintetizar nanocubos de sulfuro de Ni/Mo por síntesis hidrotermal, utilizando heptamolibdato de amonio y molibdato de sodio como precursores; además se variará la relación molar entre Mo/Ni para observar la influencia del precursor en la morfología. Se propone que, debido a la estructura del material sintetizado, este podrá ser utilizado para la hidrosulfuración de 3-metil-tiofeno. Con el fin de conocer dicha estructura, se realizarán técnicas de caracterización como microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión y difracción de rayos X. Además, para evaluar la actividad catalítica, se utilizará un reactor de flujo continuo para la reacción HDS del 3-metil-tiofeno.

2.6. Hipótesis

Los materiales nanométricos de NiMoS con morfología cúbica pueden ser aplicados en hidrodesulfuración de 3-metil-tiofeno a presión atmosférica.

2.7. Objetivo General

Sintetizar y caracterizar nanocubos de NiMoS y probarlos como catalizadores de hidrodesulfuración.

2.8. Objetivos Específicos

- Sintetizar, por el método hidrotermal, nanocubos de sulfuro de níquel con molibdeno, utilizando heptamolibdato de amonio como precursor.
- Sintetizar, por el método hidrotermal, nanocubos de sulfuro de níquel con molibdeno, utilizando molibdato de sodio como precursor.
- Una vez obtenidas las estructuras nanométricas, variar el radio molar Mo/Ni.
- Caracterizar las muestras por MEB, MET para observar su morfología.
- Comprobar la cristalinidad de los materiales por DRX.
- Evaluar las propiedades catalíticas de los nanocubos en la HDS de 3-metil-tiofeno.

Referencias.

- [1] Gil, F. “Estudio sobre catalizadores para la hidrodesulfuración de gasoil”, 2015. Universidad Complutense de Madrid, España.
- [2] Yolanda, L. and Lizama, H. “Desarrollo de Catalizadores de Hidrodesulfuración preparados a partir de Heteropoliácidos Soportados en SBA-15 modificados con Al, Zr y Ti,” 2009.
- [3] F. L. Plantenga et al., “‘NEBULA’: A Hydroprocessing Catalyst with Breakthrough Activity,” *Studies in Surface Science and Catalysis* 145 (2003): 407–10, [https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(03\)80246-x](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(03)80246-x).
- [4] Sona Eijsbouts - Spickova ; Robertus Gerardus Leliveld; Paul Joseph Maria Lebens; Frans Lodewijk Plantenga; Bob Gerardus Oogjen; Henk Jan Tromp; Stuart Leon Soled ; Sabato Miseo, Pittstown. (2018). Bulk catalyst composition comprising bulk metal oxide particles. Países Bajos.
- [5] Tanimu, A.; and Alhooshani, K. “Advanced Hydrodesulfurization Catalysts: A Review of Design and Synthesis.” *J. Energy and Fuels*. 2019, 2810-2838. DOI 10.1021/acs.energyfuels.9b00354
- [6] Xu, W.; Wang, X.; Zhou, Q.; Meng, B.; Zhao, J.; Qiu, J.; Gogotsi, Y. Low-Temperature Plasma-Assisted Preparation of Graphene Supported Palladium Nanoparticles with High Hydrodesulfurization Activity. *J. Mater. Chem.* 2012, 22 (29), 14363.
- [7] Shan, S.; Liu, H.; Yue, Y.; Shi, G.; Bao, X. Trimetallic WMoNi Diesel Ultra-Deep Hydrodesulfurization Catalysts with Enhanced Synergism Prepared from Inorganic–organic Hybrid Nanocrystals. *J. Catal.* 2016, 344, 325–333.
- [8] Barbosa, A; Vega, A; and Amador, E. “Hydrodesulfurization of Crude Oil : Basis for Improving Fuel.” *J. Avances en Ciencias e Ingeniería*. 2014, 37-60.
- [9] Angela S. Rocha et al., “Alumina-, Niobia-, and Niobia/Alumina-Supported NiMoS Catalysts: Surface Properties and Activities in the Hydrodesulfurization of Thiophene and Hydrodenitrogenation of 2,6-Dimethylaniline,” *Journal of Catalysis* 252, no. 2 (2007): 321–34, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.09.012>.

- [10] Wenjing Song et al., "Fabrication of 3D Porous Hierarchical NiMoS Flowerlike Architectures for Hydrodesulfurization Applications," ACS Applied Nano Materials 1, no. 1 (2018): 442–54, <https://doi.org/10.1021/acsanm.7b00299>.
- [11] Carlos E. Scott et al., "Preparation of NiMoS Nanoparticles for Hydrotreating," Catalysis Today 250 (2015): 21–27, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.07.033>.
- [12] E. Krebs, A. Daudin, and P. Raybaud, "Étude Des Catalyseurs CoMos et NiMos: De La Morphologie Des Nano-Cristallites à l'hydrodésulfuration Selective," Oil and Gas Science and Technology 64, no. 6 (2009): 707–18, <https://doi.org/10.2516/ogst/2009004>.
- [13] Mingfeng Li et al., "The Relation between Morphology of (Co)MoS₂ Phases and Selective Hydrodesulfurization for CoMo Catalysts," Catalysis Today 149, no. 1–2 (2010): 35–39, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.03.017>.
- [14] Xiujuan Tao et al., "Effect of Morphology Properties of NiW Catalysts on Hydrodesulfurization for Individual Sulfur Compounds in Fluid Catalytic Cracking Diesel," Fuel Processing Technology 118 (2014): 200–207, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.08.023>.
- [15] Jinjin Li et al., "A Design Aid for Crystal Growth Engineering," Progress in Materials Science 82 (September 1, 2016): 1–38, <https://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2016.03.003>.
- [16] Nan-Xi Miao et al., "Theoretical and Experimental Researches on NiS₂ Nanocubes with Uniform Reactive Exposure Facets," Materials Chemistry and Physics 207 (March 1, 2018): 194–202, <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2017.12.026>.

CAPÍTULO 3 – TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3.1 Síntesis de los catalizadores.

Para la obtención de los sulfuros de níquel- molibdeno (NiMoS) con morfología cúbica se llevó a cabo una síntesis hidrotermal. Primeramente, se disolvió 1mmol de nitrato de níquel (99% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich) en 20 ml de agua destilada y posteriormente se añadieron 2 mmoles de tioacetamida (99% $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$, Aldrich). Se dejó agitando a 200 rpm hasta que los reactivos se disolvieran. Posteriormente se añadieron 0.5 mmoles molibdato de sodio (99% $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Aldrich) o heptamolibdato de amonio (ver abajo) en la solución y se dejó agitando durante 10 min. La solución resultante se transfirió a un vaso de teflón para colocarlo en un reactor autoclave de 30 mL de acero inoxidable. El reactor autoclave se calentó en el horno a 200°C durante 5 h, una vez terminada la isoterma, se dejó enfriar hasta llegar a temperatura ambiente. Se recolectó el producto negro resultante de la reacción, mismo que se filtró y lavó varias veces con agua desionizada. Por último, se secó la muestra (nC-A-0.50) a 60°C durante 5 h en el horno. En la Figura 3.1 se encuentra un breve esquema del procedimiento empleado.

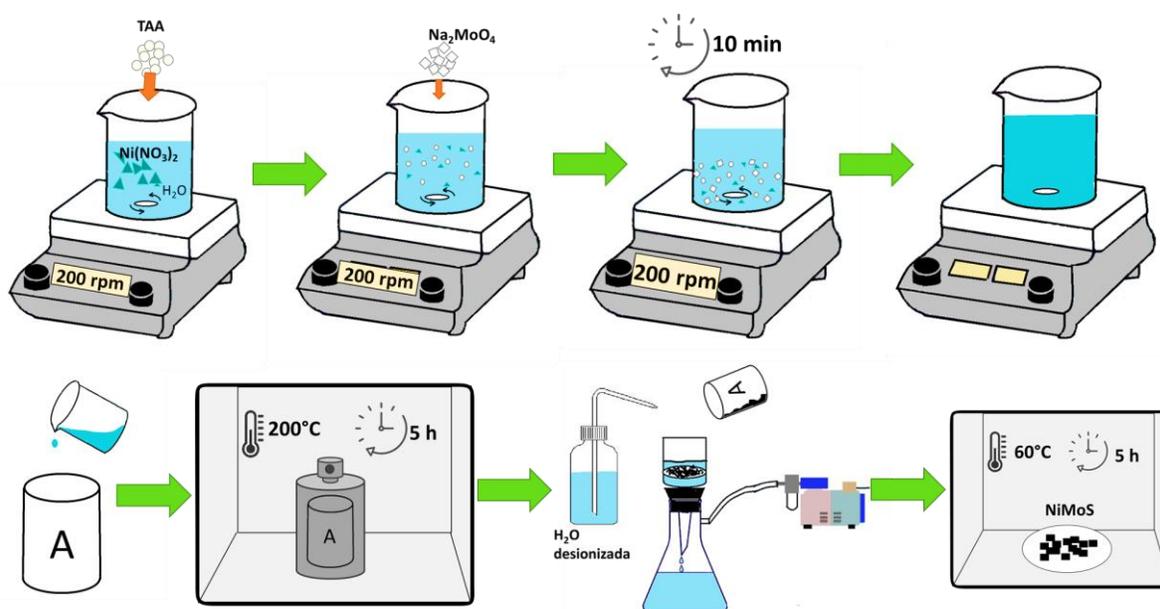


Figura 3.1. Esquema general de la síntesis hidrotermal de los nanocubos de NiMoS.

Se realizó el mismo procedimiento de síntesis sin precursor y también utilizando el precursor heptamolibdato de sodio (99% $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Aldrich). Así mismo, se repitió la metodología variando la cantidad de molibdato de sodio o heptamolibdato de amonio para obtener dos distintas relaciones molares Mo/Ni: 0.50 y 0.75, con el fin de observar la influencia del precursor en la formación de los nanocubos. Con base en los resultados se hicieron más relaciones molares de los materiales sintetizados con molibdato de sodio (0.25, 0.50 y 0.75).

Los nanocubos sintetizados se etiquetaron como **nC-x-y**, donde “x” es el precursor que puede ser heptamolibdato de amonio (**A**), molibdato de sodio (**S**) o sin precursor (**SP**); la otra variable “y” será la relación molar (Mo/Ni).

Tabla 3.1. Nomenclatura de los materiales sintetizados.

Nombre de la muestra	Precursor	Relación Molar (Mo/Ni)
nC-SP-0	Sin precursor de Mo	0
nC-A-50	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$	0.50
nC-A-75	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$	0.75
nC-S-0.25	Na_2MoO_4	0.25
nC-S-0.50	Na_2MoO_4	0.50
nC-S-0.75	Na_2MoO_4	0.75
nC-S-1	Na_2MoO_4	1.0

3.2 Técnicas de Caracterización utilizadas.

3.2.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB).

Mediante el equipo JEOL JIB-4500 se obtuvieron micrografías de los nanocubos de sulfuro de níquel- molibdeno a 10,000X; 15,000X; y 20,000X. Así como un análisis químico cualitativo de cada muestra por EDS.

3.2.2 Microscopía de transmisión electrónica (MET).

Para conocer la morfología de las muestras se realizó microscopía de transmisión electrónica empleando el microscopio JEOL JEM-2010. Se observaron los planos cristalográficos de las muestras nC-SP-0, nC-S-0.50 y nC-S-1.

3.2.3 Difracción de rayos X (XDR).

Se utilizó difracción de rayos X para conocer las fases cristalinas que componen los materiales sintetizados con ayuda del equipo AERIS MALVERN PANALYTICAL.

3.3 Evaluación catalítica.

3.3.1 Hidrodesulfuración.

Para la evaluación catalítica se colocaron 50 mg de catalizador en un reactor de flujo continuo de flujo descendente para hidrodesulfurar 3-metil-tiofeno. Se empleó un flujo de $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de H_2 a presión atmosférica y una temperatura de saturación de 20°C para las condiciones de reacción. La reacción se llevó a cabo a las siguientes temperaturas: 260°C , 270°C , 280°C , 290°C , 300°C , 310°C y 320°C .

Se tomaron muestras de los productos de reacción para cada una de las temperaturas cada 25 min por 3 horas. Con ayuda del equipo Agilent Technologies 7890 se analizaron

los productos de reacción por cromatografía de gases. En la tabla 3.1 se encuentran los tiempos de retención para los reactivos y productos empleados en la reacción de HDS del 3-metil-tiofeno.

Tabla 3.2. Tiempo de retención para reactivos y productos de HDS de 3-metil-tiofeno

Productos y reactivos	Tiempo de retención
3-metil tiofeno	18.7
3-metil tetrahidro tiofeno	18.6
2-metil tetrahidro tiofeno	18.5
2-metil hidrotiofeno	15.6
Isopropeno	9.2
2- metil 2-buteno	10.7
2- metil 1-buteno	8.1
3- metil 1-buteno	7.3
2- metil butano	5.4

Una vez obtenidos los resultados del cromatógrafo, se calculó la conversión de cada catalizador a las distintas temperaturas utilizado la siguiente ecuación:

$$conversión (\bar{x}) = \frac{\sum \text{Área de los productos}}{\sum \text{Área de los productos} + \sum \text{Área de los reactivos}}$$

Ec. 3.1

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 Microscopía electrónica de Barrido (MEB).

4.1.1. Caracterización del material NiS.

En la Figura 4.1 se muestran las micrografías de la muestra nC-SP-0. Se puede observar que morfológicamente es una muestra lisa y no presenta formación de ninguna estructura. Además, se aprecian grietas en el material que pueden ser consecuencia de la temperatura de secado.

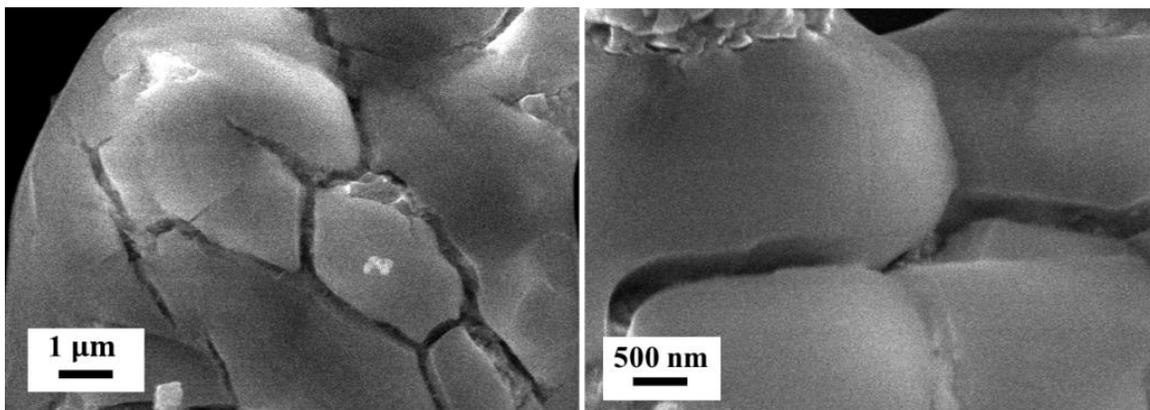


Figura 4.1. Micrografías de la muestra nC-SP-0 obtenidas por MEB.

4.1.2. Caracterización de los materiales con Precursor: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$.

En la Figura 4.2 se muestran distintas micrografías donde se ve la morfología de la muestra nC-A-0.50. Podemos apreciar que existen diversas morfologías que parecieran coincidir con el objetivo de tener los cubos. Sin embargo, no pudimos observar estructuras nanométricas, al contrario, se puede ver que algunas de ellas son muy grandes y sus dimensiones resultaron de alrededor de una micra. Se puede apreciar la formación de un cubo con dimensiones aproximadas de 850 x 950 nm. No obstante, a pesar de haber encontrado este cubo el resto del material no tenía ninguna otra

estructura parecida. En algunas zonas aparecen estructuras laminadas, pero ninguna de ellas tiene una morfología definida.

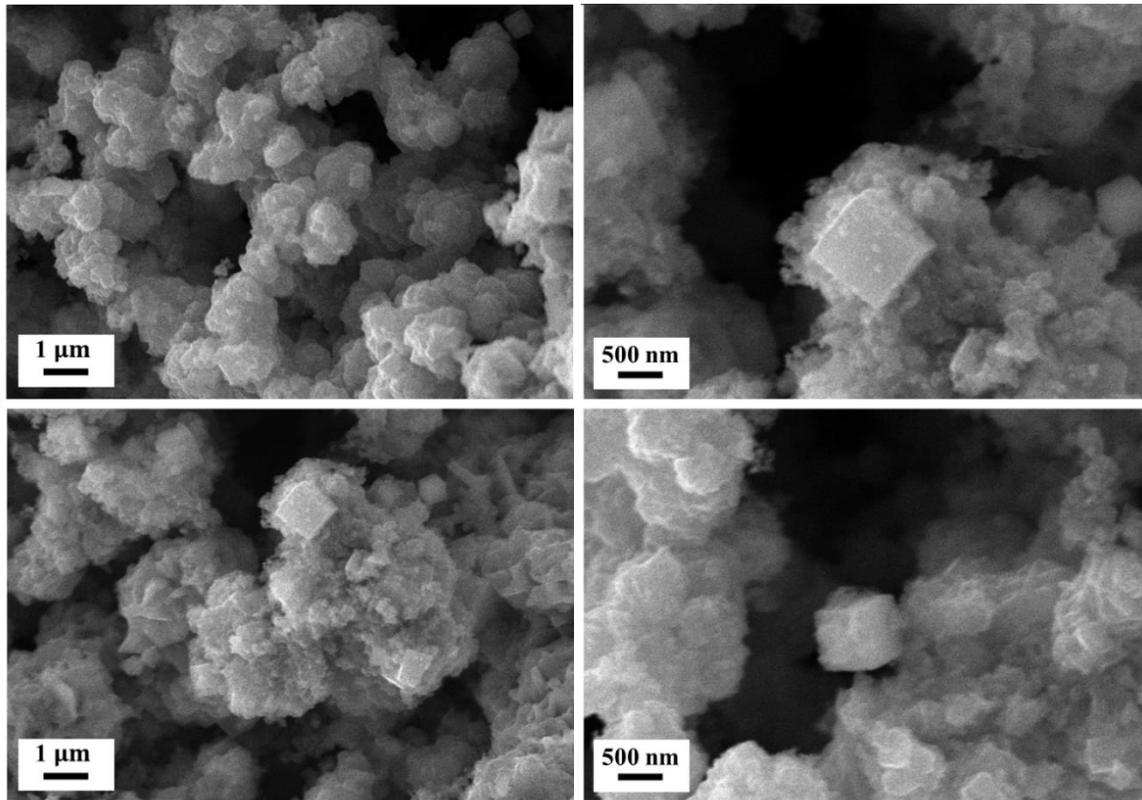


Figura 4.2. Micrografías de la muestra nC-A-0.50 obtenidas por MEB.

La muestra nC-A-0.75 se presenta en la Figura 4.3. Lo que se puede apreciar es que las estructuras laminares están mucho más definidas, así como algunas estructuras geométricas con aristas bien definidas, pero no con forma cúbica pues pareciera que no alcanzaron a formarse completamente, es decir, que tienen su morfología incompleta. Al igual que la muestra nC-A-0.50, los cubos se encuentran aglomerados y no son uniformes respecto al tamaño y forma.

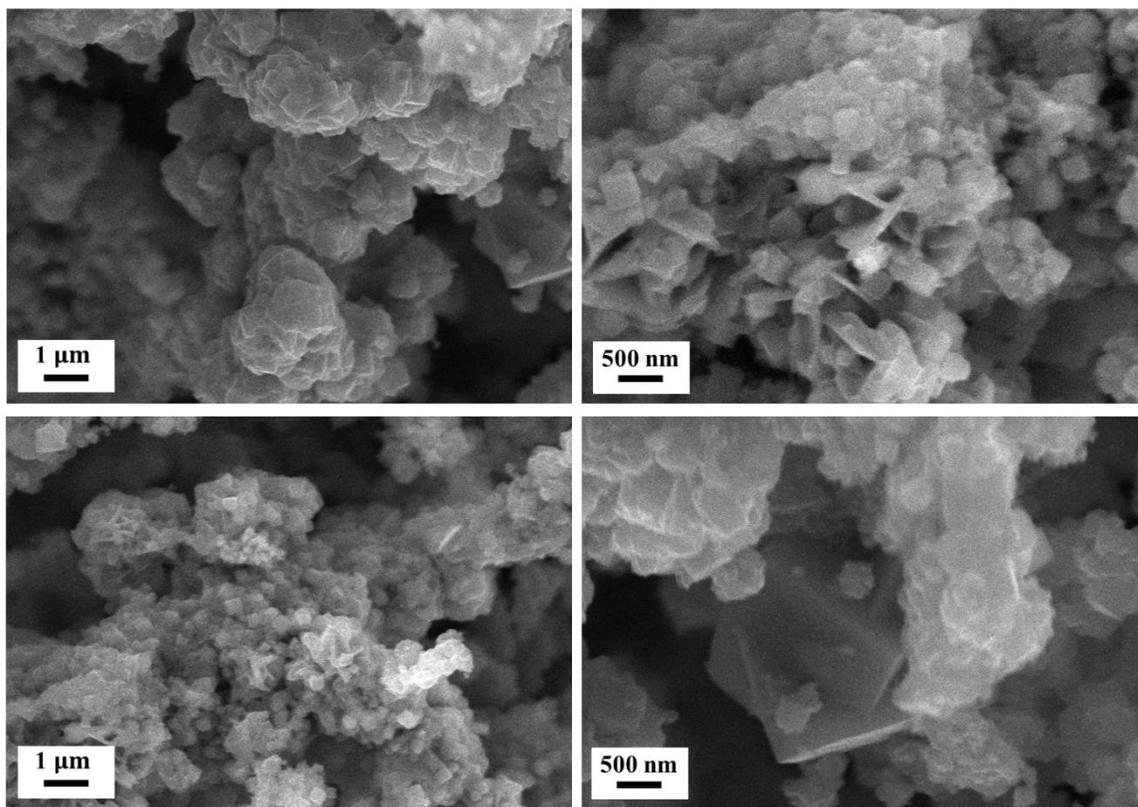


Figura 4.3. Micrograffías de la muestra nC-A-0.75 obtenidas por MEB.

4.1.3. Caracterización de los materiales con Precursor: Na_2MoO_4 .

Este nuevo precursor de Mo da resultados diferentes, en las micrograffías de la muestra nC-S-0.50 ya se pueden apreciar estructuras mucho más pequeñas con forma cúbica (Figura 4.4). De hecho, a simple vista se observa que las estructuras están aglomeradas y tienen tamaños no homogéneos. Al hacer la medición con el software ImageJ se obtuvo que la distancia de los planos laterales era aproximadamente de 133 ± 20 nm. Esto significa que con este precursor las estructuras resultaron mucho más pequeñas en promedio que con el precursor usado en los materiales descritos en párrafos anteriores.

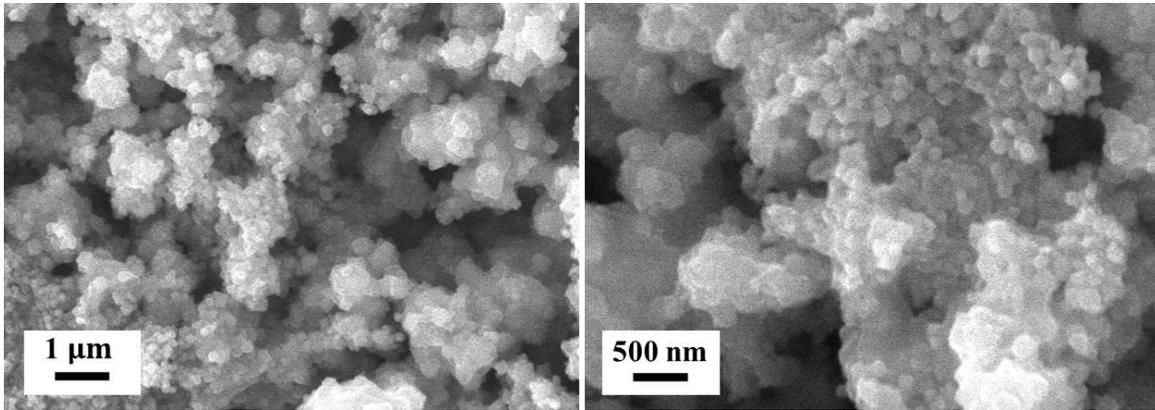


Figura 4.4. Micrografías de la muestra nC-S-0.50 obtenidas por MEB.

En la Figura 4.5 se muestran las micrografías de la muestra nC-S-0.75. Al igual que la muestra anterior, se pueden ver las nanoestructuras con forma cúbica definida que se encuentran aglomerados entre sí.

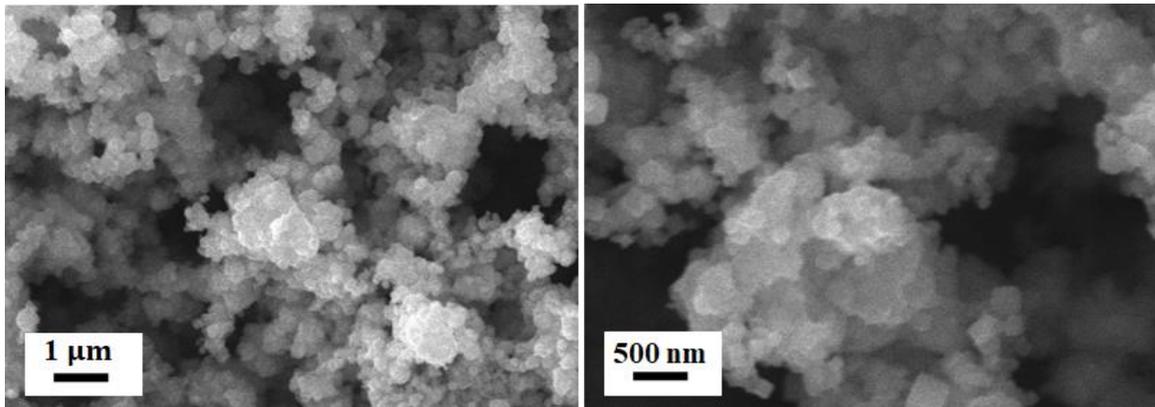


Figura 4.5. Micrografías de la muestra nC-S-0.75 obtenidas por MEB.

Al comparar los nanocubos sintetizados con el precursor heptamolibdato de amonio y los sintetizados con molibdato de amonio, se observa que la morfología con el segundo precursor es más definida y el tamaño varía menos entre sí. Además, los cubos que se alcanzan a apreciar con el primer precursor no corresponden a la escala nanométrica. Debido a esto, la variación del radio molar Mo/Ni se siguió modificando únicamente para las muestras sintetizadas con el precursor molibdato de sodio.

4.1.4. Caracterización de las muestras nC-S-0.25 y nC-S-1.0.

En la Figura 4.6 se muestran las micrográficas de la muestra nC-S-0.25. Al igual que la Figura 4.1, no se observan estructuras formadas, pero se muestra más rugosa.

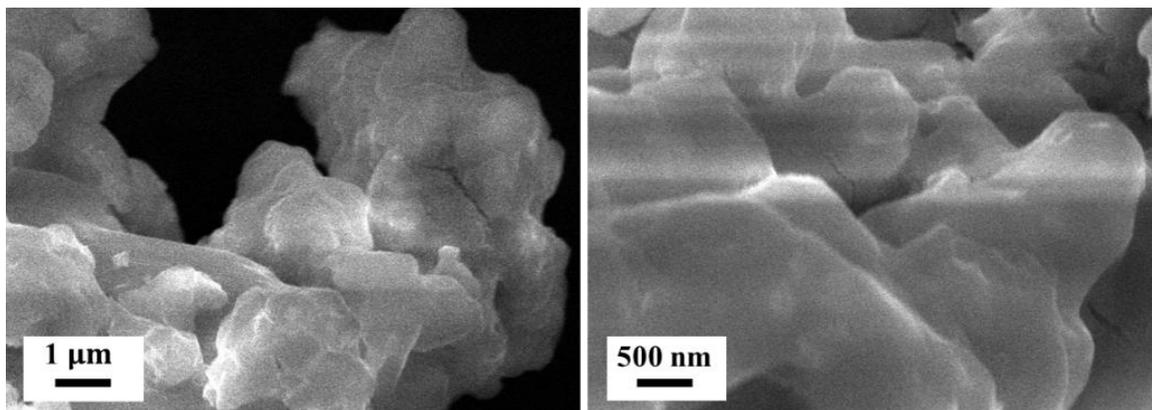


Figura 4.6. Micrográficas de la muestra nC-S-0.25 obtenidas por MEB.

Por último, la Figura 4.7 muestra las micrográficas de la muestra nC-S-1 donde se puede observar que las estructuras comienzan a perderse y se observan más láminas. Además, se nota una mayor variedad de tamaños entre cada cubo.

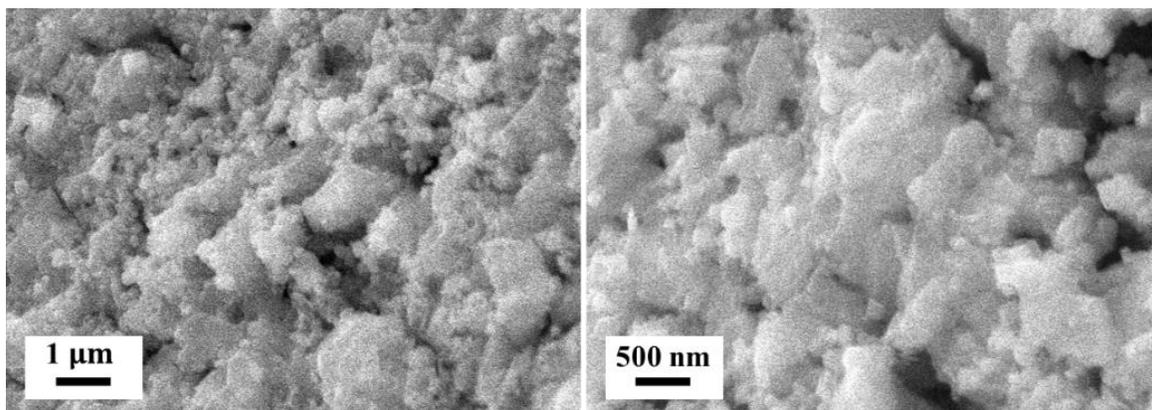


Figura 4.7. Micrográficas de la muestra nC-S-1 obtenidas por MEB.

Los análisis de MEB ayudaron a seleccionar de manera rápida el precursor que se utilizó para la síntesis de la serie de materiales NiMoS en todo el intervalo propuesto de análisis ($y=0-1$) para posteriormente caracterizar con otras técnicas.

4.2. Microscopía de transmisión electrónica (MET).

Para observar con más claridad los cubos formados por ambas síntesis (distintos precursores), se tomaron las imágenes por microscopía electrónica de transmisión. En la Figura 4.8 se muestran las imágenes de los materiales sintetizados usando molibdato de amonio. Se pueden observar cubos formados con dimensiones entre 400 y 900 nm por lado. Además, la estructura cúbica no está bien definida ya que los cubos se muestran con algunas aristas incompletas.

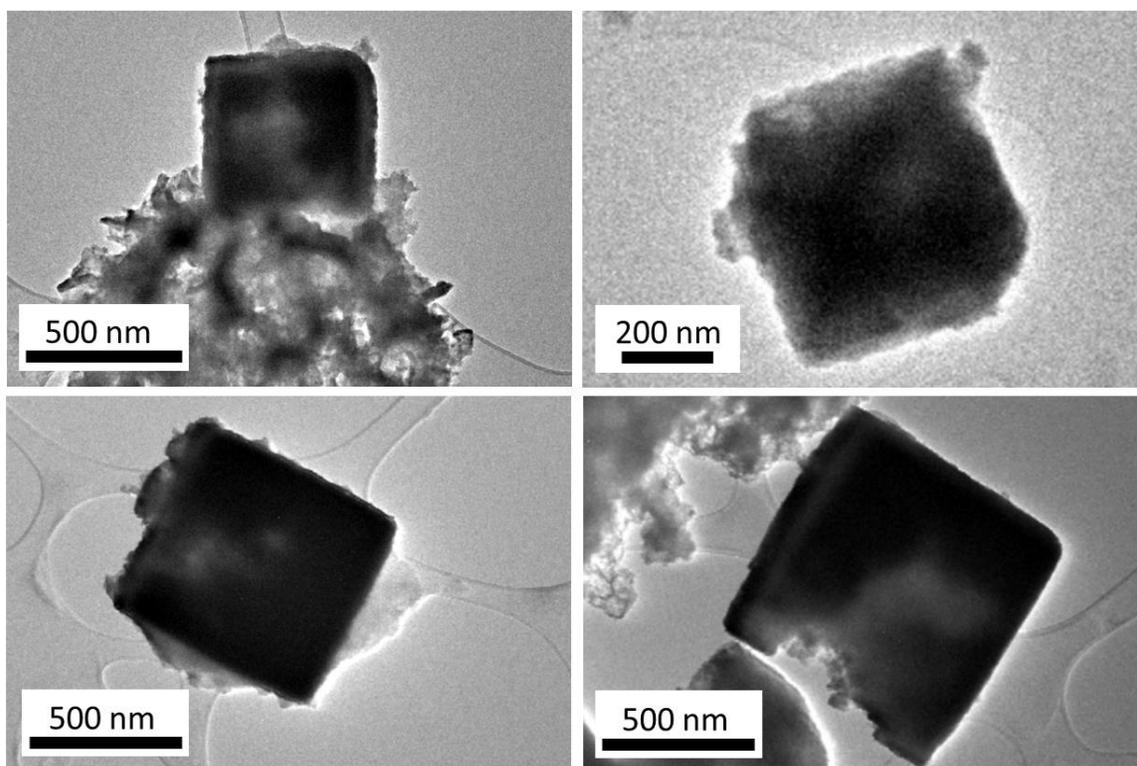


Figura 4.8. Micrografías de la muestra nC-A-0.5

La Figura 4.9 ilustra la morfología de las partículas formadas para la nC-SP-0, la cual no contiene molibdeno. Se puede apreciar que no hay presencia de alguna estructura y existen diversas formas y tamaños irregulares.

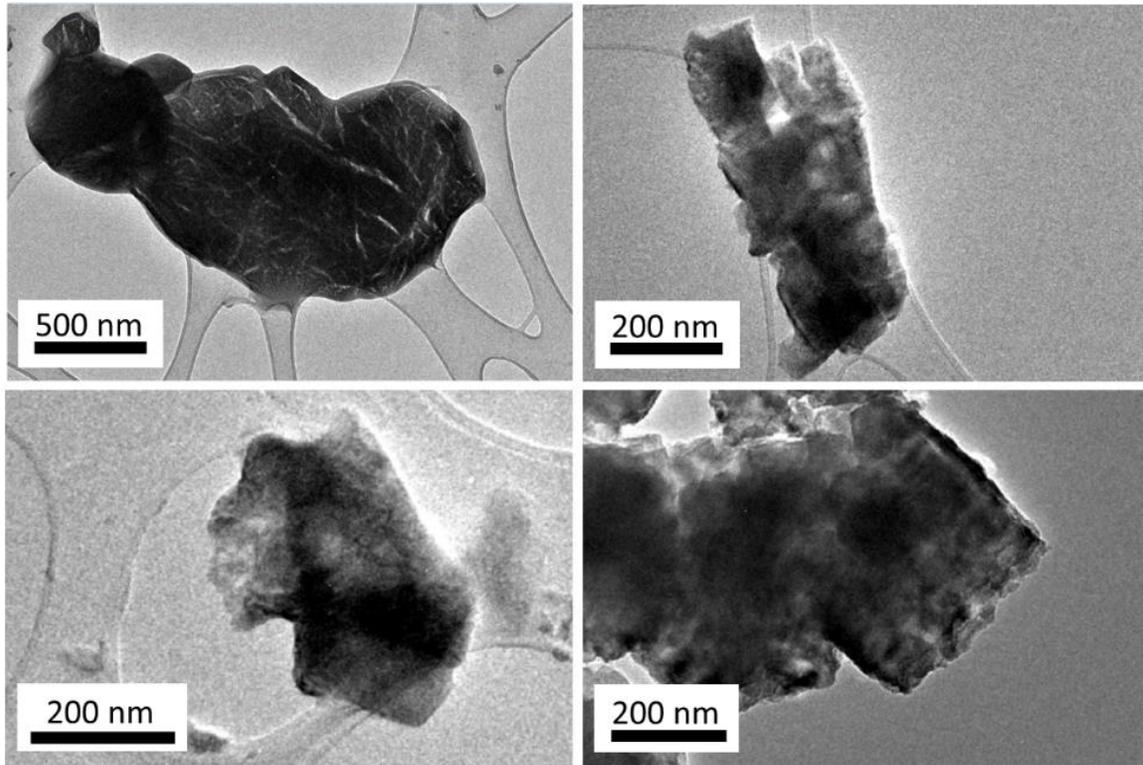


Figura 4.9. Micrografías de la muestra nC-SP-0.

En la Figura 4.10 se muestra una imagen tomada del borde del material nC-SP-0, donde se realizó un análisis por FTT con histograma y se obtuvo una distancia interplanar de 0.319 nm la cual corresponde al plano (2 0 0) del Ni_3S_4 .

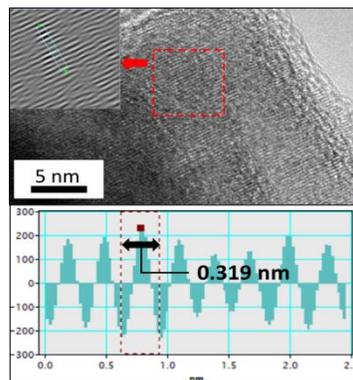


Figura 4.10. Distancia interplanar de la muestra nC-SP-0.

4.2.1 Caracterización por HRTEM de las muestras nC-S-y.

La muestra nC-S-0.25 presenta estructuras irregulares de distintos tamaños como se observa en la Figura 4.11. Se pueden ver inicios de la formación de nanocubos, pero estos se muestran aglomerados o incompletos.

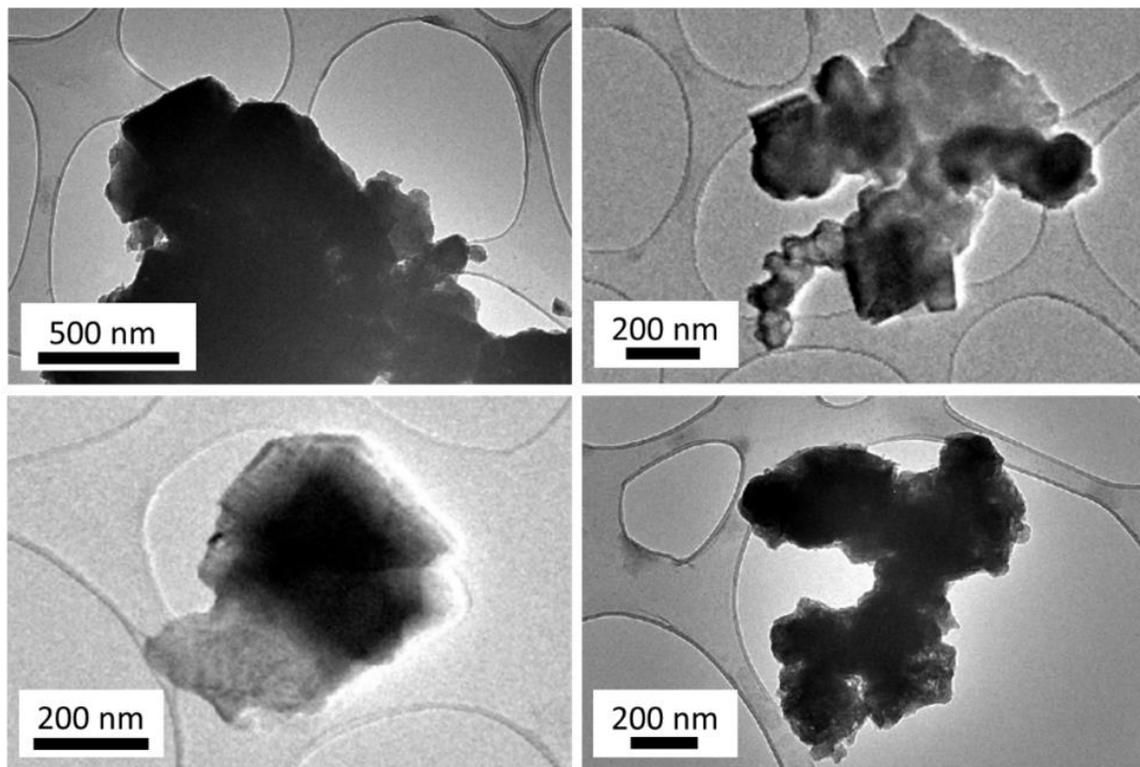


Figura 4.11. Micrografías de la muestra nC-S-0.25.

A partir de la muestra nC-S-0.25, se puede ver que las partículas irregulares comienzan a presentar morfología cúbica. En la Figura 4.12 se muestran micrografías de la muestra nC-S-0.50 donde ya se pueden apreciar nanocubos con longitudes entre 60 y 100 nm por lado. Además, presentan una superficie poco rugosa y se encuentran poco aglomerados entre sí.

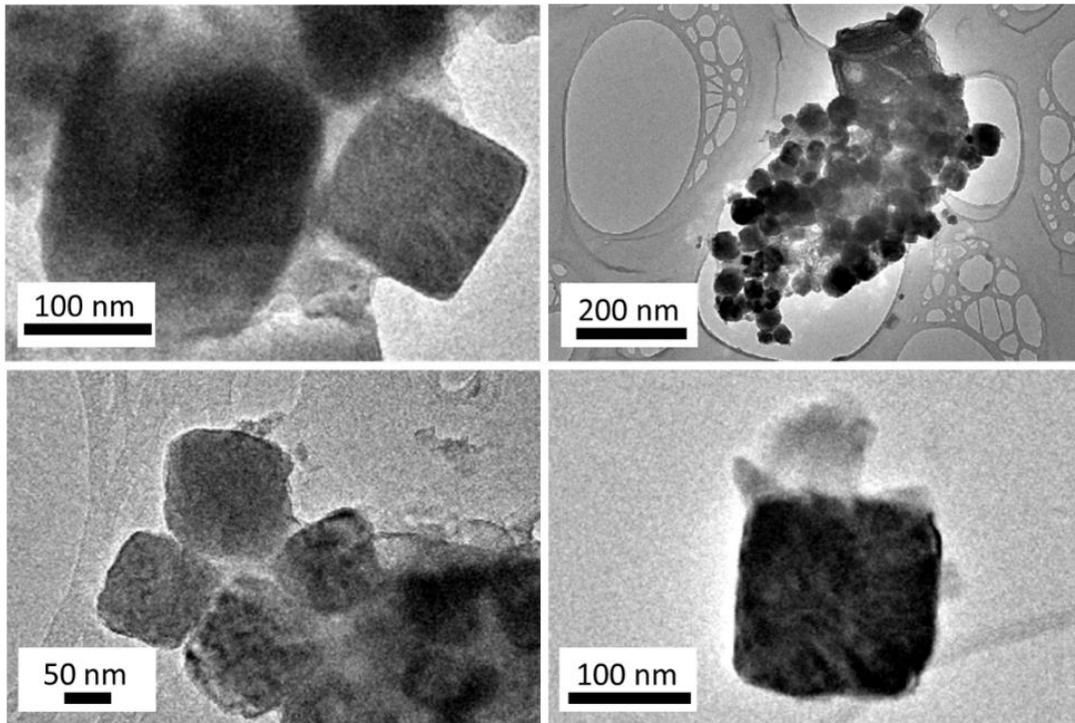


Figura 4.12. Micrografías de la muestra nC-S-0.50.

La distancia interplanar calculada para la muestra nC-S-0.50 fue de 0.27nm y se muestra en la Figura 4.13. Esta distancia corresponde con el plano (100) de la red hexagonal del patrón de difracción del MoS₂.

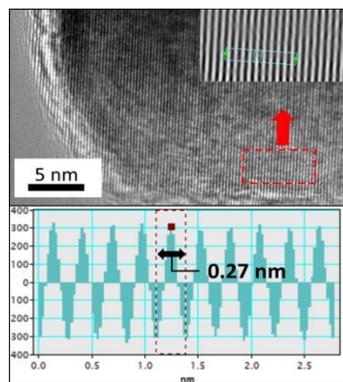


Figura 4.13. Distancia interplanar de la muestra nC-S-0.50.

En la Figura 4.14 se muestran las micrográficas de la muestra nC-S-0.75. Se aprecia que el tamaño de los nanocubos no es tan uniforme, se observan más dispersos e igualmente tienen superficies planas.

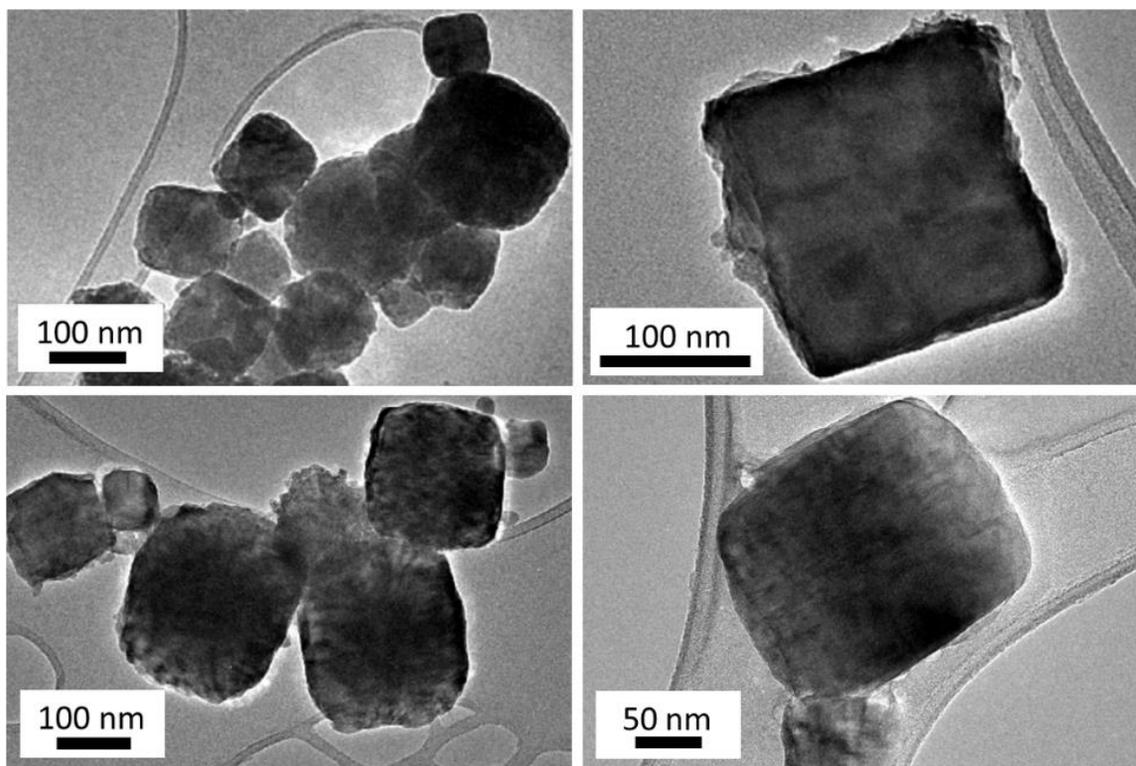


Figura 4.14. Micrográficas de la muestra nC-S-0.75.

Las micrográficas de la muestra nC-S-1 se encuentran en la Figura 4.15. Se puede observar que los bordes de los nanocubos son más planos a diferencia de las muestras nC-S-0.50 y nC-S-0.75. Además, existe una notoria diferencia de tamaños entre cada nanocubo. Estos vuelven a aglomerarse conforme aumenta el radio molar Mo/Ni, lo cual también se aprecia en la Figura 4.7. donde los nanocubos ya no se ven tan definidos.

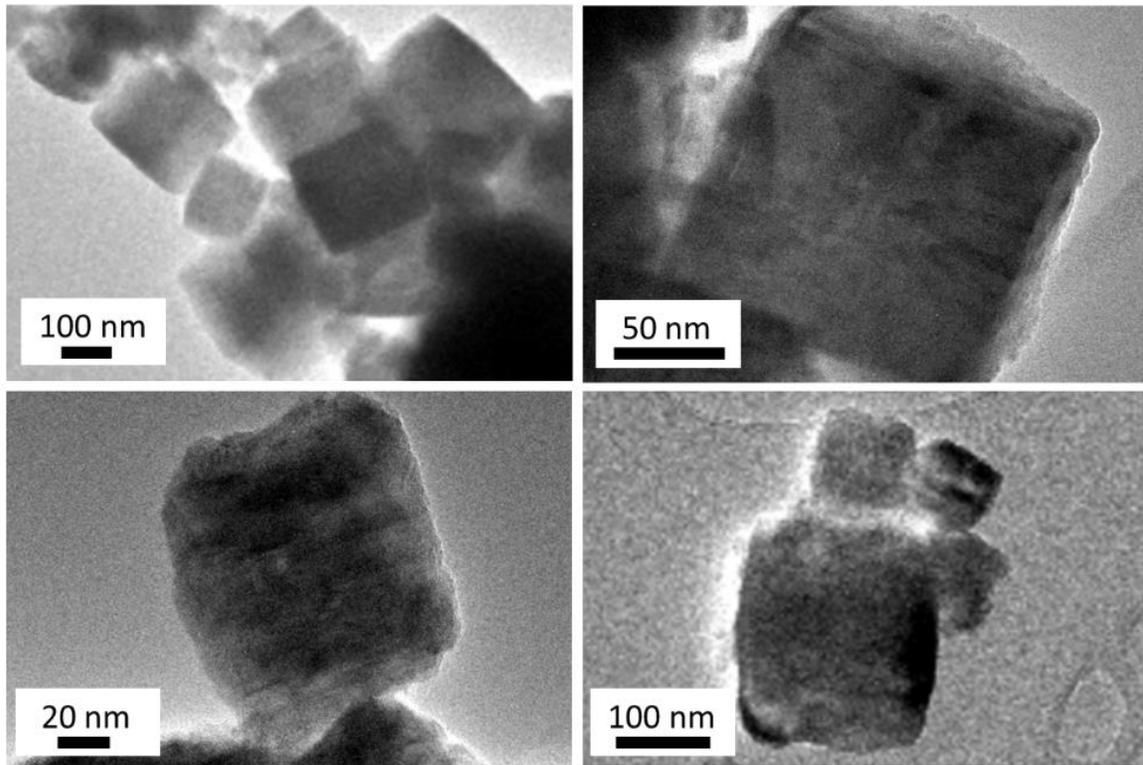


Figura 4.15. Micrografías de la muestra nC-S-1.

En la Figura 4.16 se muestra el análisis FTT con histograma de uno de los bordes de un nanocubo de la muestra nC-S-1. La distancia de 0.327 nm se atribuye al plano (1 1 1) de la red cúbica del NiS₂.

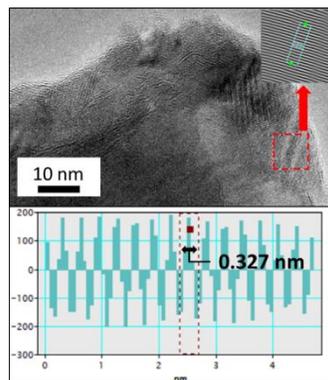


Figura 4.16. Distancia interplanar de la muestra nC-S-1.

4.3. Análisis por dispersión de energía de rayos x (EDS).

Se realizó un análisis químico (EDS) de cada material nC-S-y. Los resultados se muestran en la tabla 4.1. Cabe mencionar que los resultados del análisis químico no son exactos debido a que la técnica requiere de un estándar conocido y en particular para MoS₂ ya que los picos de emisión para el azufre y el molibdeno se traslapan.

Tabla 4.1. Análisis químico de los materiales por EDS

	nC-SP-0 (Mo/Ni=0)	nC-S-0.25 (Mo/Ni=0.25)	nC-S-0.50 (Mo/Ni=0.50)	nC-S-0.75 (Mo/Ni=0.75)	nC-S-1 (Mo/Ni=1)
Ni	51.6	54.2	22	21.9	48.5
Mo	-	-	-	-	-
S	48.4	45.8	78.0	78.1	51.5

4.4. Difracción de rayos X (DRX).

Los difractogramas de cada material se muestran en la Figura 4.17. Para la muestra nC-SP-0, se identificaron las siguientes fases: NiS (JCPDS No.03-065-0830), Ni₃S₄ (JCPDS No.01-076-1813) y NiSO₄ +6H₂O (JCPDS No.00-026-1288). La fase NiSO₄ +6H₂O está presente en todas las muestras y conforme se aumenta la cantidad de molibdeno disminuye la intensidad de los picos característicos de esta fase. En la nC-S-0.25 los picos corresponden a la estructura cristalina de la fase Ni₃S₄. A partir de la muestra nC-S-0.25 se observa un incremento de NiS₂ (JCPDS No.89-1495), siendo la muestra nC-S-0.75 la que presenta los picos con mayor intensidad. Las señales de NiS sólo aparecen en la primera muestra y conforme se aumenta la relación de radio molar Mo/Ni, los picos de Ni₃S₄ van desapareciendo.

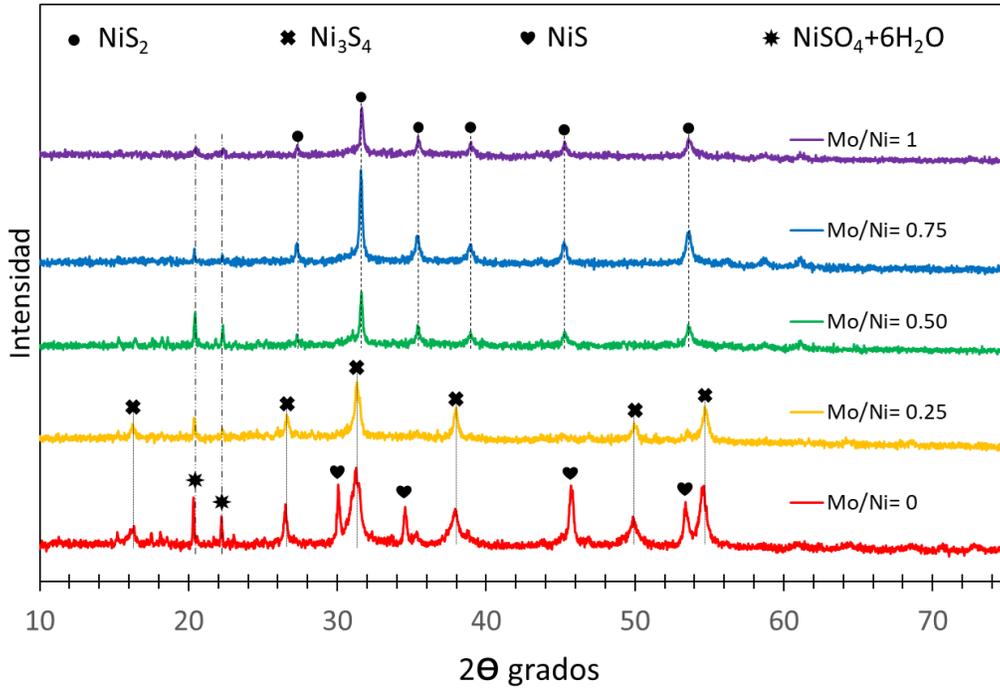


Figura 4.17. Difractogramas por DRX de las muestras nC-SP-0 y nC-S-y.

A continuación en la Figura 4.18. se muestran los difractogramas correspondientes a las fases localizadas de las muestras.

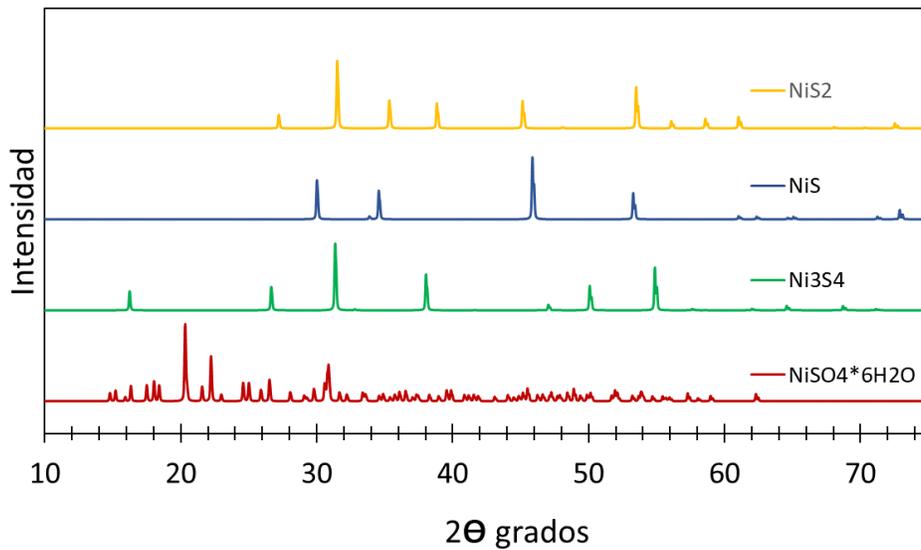


Figura 4.18. Difractogramas obtenidos de la literatura para NiS_2 , NiS , Ni_3S_4 , $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

4.5. Evaluación de la actividad catalítica.

En las siguientes figuras se muestran los resultados de actividad catalítica. En la muestra nC-SP-0 no se esperaba actividad catalítica ya que está reportado que el NiS no es activo en esta reacción. Los resultados mostraron que efectivamente este material no presentó conversión de 3-metil-tiofeno en ninguna temperatura.

En la Figura 4.19 se muestra el gráfico de la conversión de 3-metil-tiofeno contra tiempo de la muestra nC-S-0.25. Se calculó la conversión promedio al estado estacionario para las siguientes temperaturas: 260°C, 270°C, 280°C, 290°C, 300°C, 310°C y 320°C. Se puede observar que a la temperatura de 260°C la conversión promedio fue de 35.5%; al aumentar la temperatura la conversión disminuye gradualmente hasta una conversión promedio de 8.73% a la temperatura de 310°C. Esto nos indica que el catalizador es poco estable y se desactiva rápidamente al aumentar la temperatura.

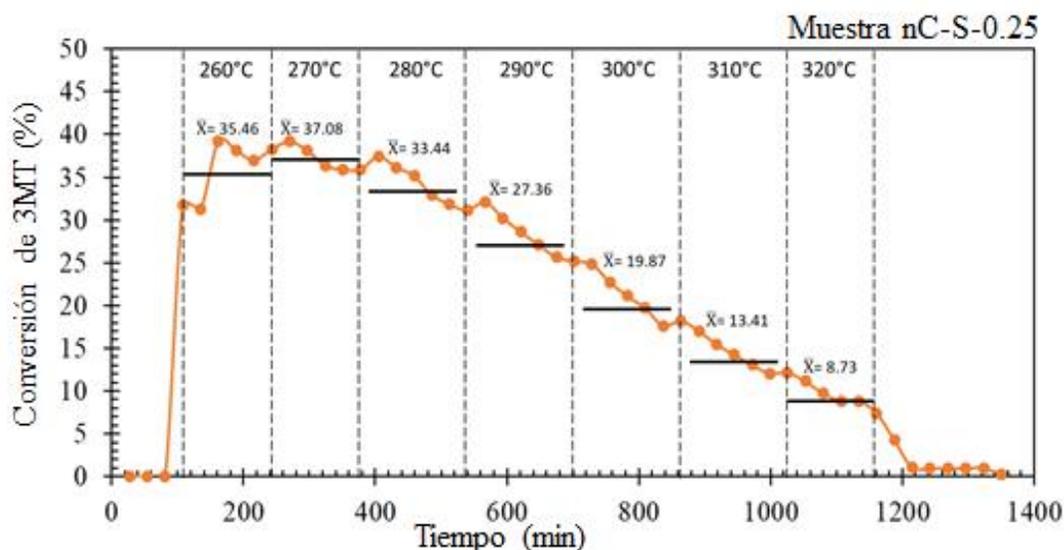


Figura 4.19. Conversión de 3MT (%) vs tiempo de la muestra nC-S-0.25.

Ahora bien, la muestra nC-S-0.50 inicia con una conversión promedio de 3-metil-tiofeno de 5.16% como se muestra en la Figura 4.20. Conforme aumenta la temperatura a 320°C

alcanza un máximo de conversión de 15%. Se puede apreciar que para cada temperatura la conversión se mantiene estable, siendo a 320°C donde varía más.

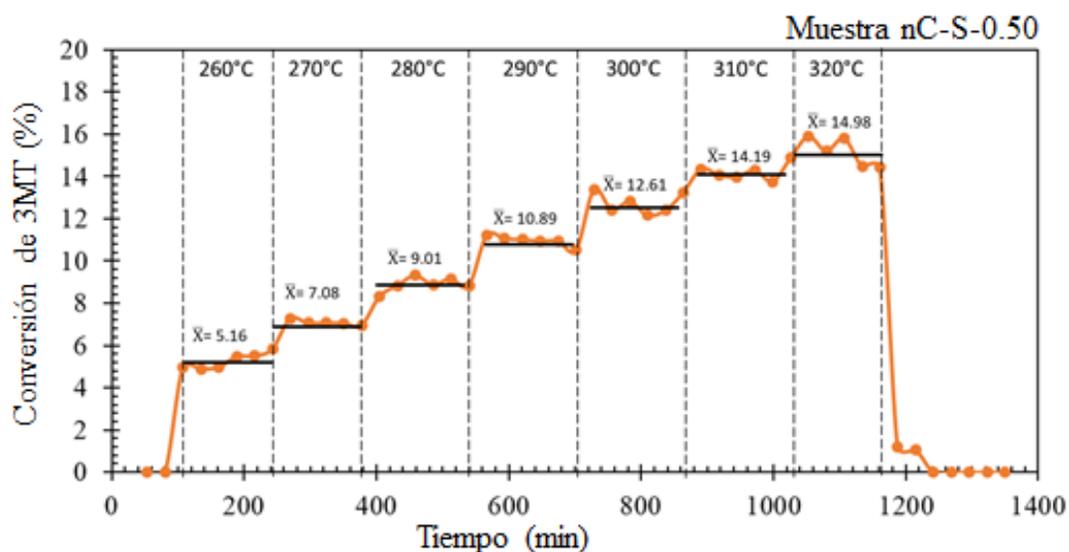


Figura 4.20. Conversión de 3MT (%) vs tiempo de la muestra nC-S-0.50.

Así mismo la muestra nC-S-0.75 tiene un comportamiento similar al gráfico anterior, el cual se muestra en la Figura 4.21. Inicia con una conversión promedio de 5.55% y alcanza un 16.53% a la temperatura de 320°C. Se puede observar que la conversión se mantiene estable al inicio de la reacción, pero al aumentar la temperatura comienza a diferir un poco entre cada medición. La muestra nC-S-0.75 es la que presentó mayor actividad catalítica.

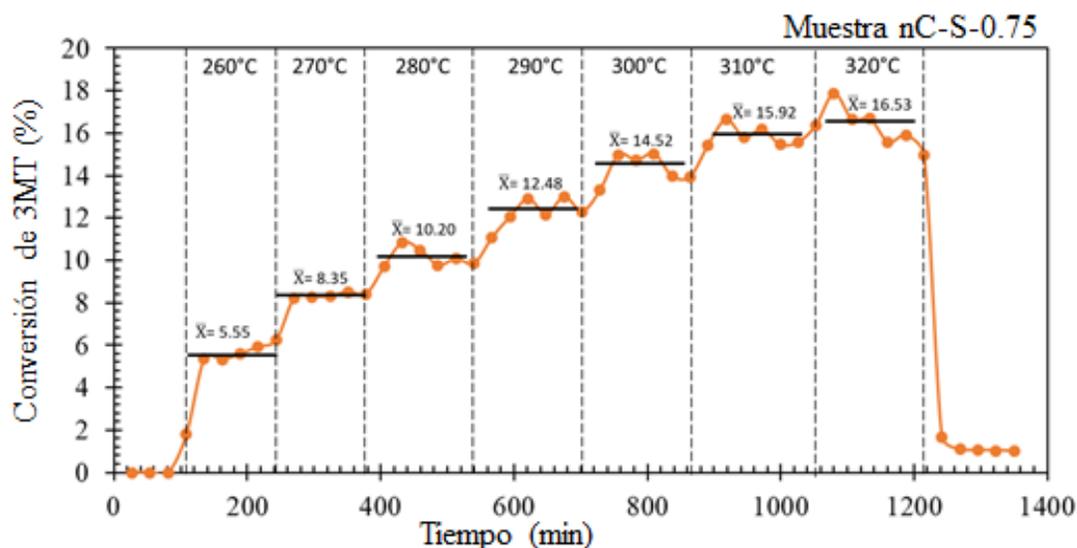


Figura 4.21. Conversión de 3MT (%) vs tiempo de la muestra nC-S-0.75.

La Figura 4.22 muestra el gráfico de la muestra nC-S-1. Al igual que la muestra nC-S-0.25, el catalizador no es estable y conforme aumenta la temperatura, la conversión disminuye. La conversión promedio a 260°C es de 57.6% y disminuye gradualmente a 10.2%. Estos resultados pueden deberse a la inestabilidad del catalizador.

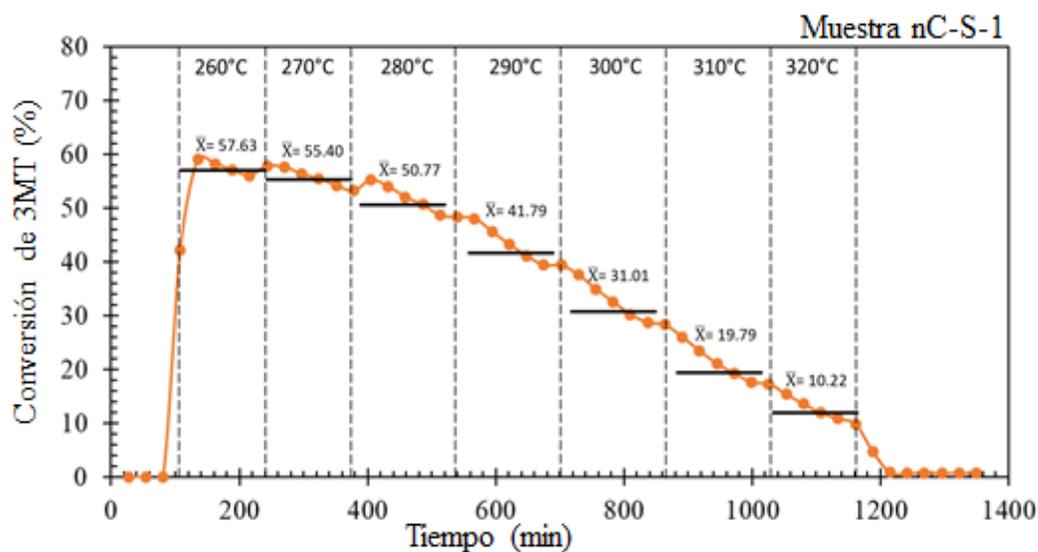


Figura 4.22. Conversión de 3MT (%) vs tiempo de la muestra nC-S-1.

Durante el proceso de hidrodesulfuración (HDS) de 3-metil-tiofeno existen dos rutas generales: la desulfuración directa (DDS) de la molécula y una hidrogenación (HID). En la Figura 4.23 se muestra un esquema de la reacción de HDS con sus productos resultantes.

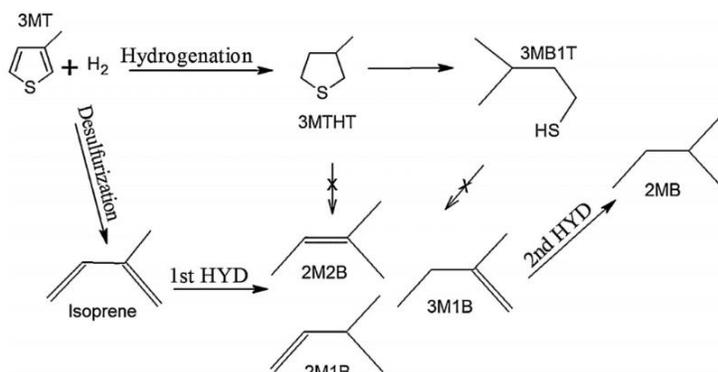


Figura 4.23. Mecanismo de reacción de HDS del 3- metil-tiofeno obtenida de ¹.

Se calculó el porcentaje de productos resultantes de cada ruta (DDS y HID) de las muestras nC-S-0.50 y nC-S-0.75 a 280°C. En la Figura 4.24 se muestra la selectividad de ambas muestras.

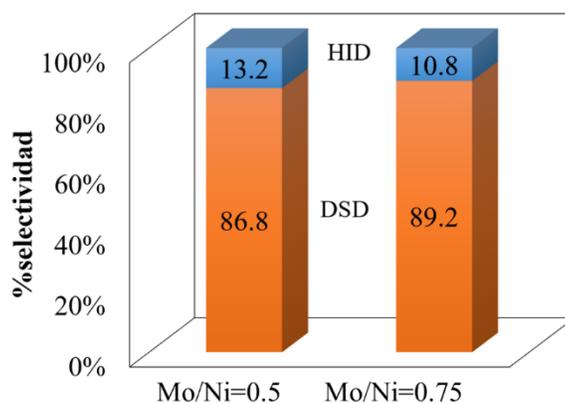


Figura 4.24. Selectividad a 280°C de la muestra nC-S-0.50 y nC-S-0.75 durante la HDS de 3-metil-tiofeno.

¹ J. N. Díaz de León, "Binary γ -Al₂O₃- α -Ga₂O₃ as Supports of NiW Catalysts for Hydrocarbon Sulfur Removal," *Applied Catalysis B: Environmental* 181 (2016): 524–33, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.08.028>.

En la tabla 4.2 se muestra el porcentaje de isoprenos, parafinas y olefinas correspondientes a la desulfuración directa de las muestras nC-S-0.50 y nC-S-0.75 a 280°C.

Tabla 4.2. Porcentaje de rendimiento de DDS a 280°C de las muestras nC-S-0.50 y nC-S-0.75

Productos	Porcentaje de rendimiento de DDS a 280°C	
	nC-S-0.50	nC-S-0.75
Isoprenos	20.38%	20.43%
Olefinas	79.15%	78.96%
parafinas	0.47%	0.61%

4.6. Análisis de la estabilidad de la morfología después de reacción.

En la Figura 4.25 se presentan las imágenes de la muestra nC-S-0.75, siendo a) y b) las imágenes obtenidas antes de poner el catalizador en reacción de hidrodesulfuración, mientras que c) y d) corresponden a la muestra después de estar en el reactor. Al comparar las imágenes, no se observa cambio en la morfología del catalizador. Al igual que la nC-S-0.50, los nanocubos tienen distintos tamaños y se encuentran aglomerados entre sí.

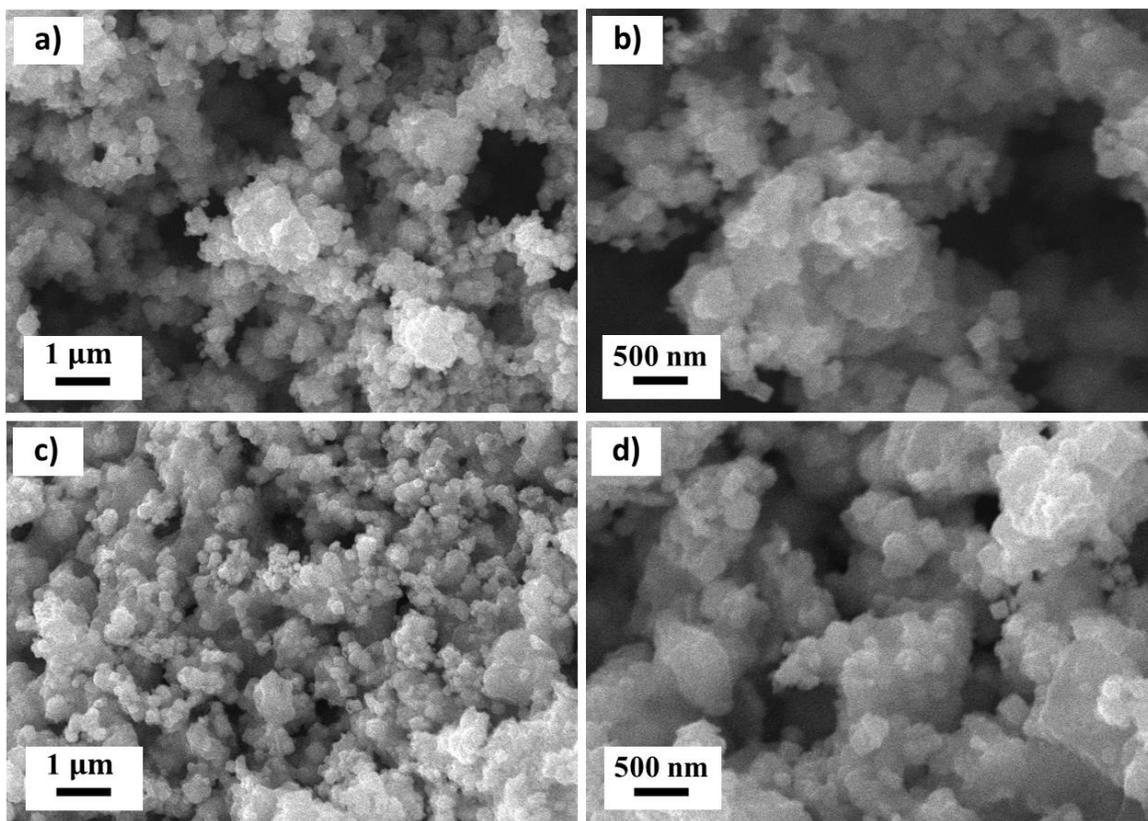


Figura 4.25. Micrografías de la muestra nC-S-0.75 obtenidas por MEB: a) y b) antes de reacción de hidrodesulfuración; c) y d) después de reacción.

Por último, en la Figura 4.26. se muestran las micrografías obtenidas por MET del catalizador nC-S-0.75 después de estar en reacción de HDS. Al comparar con la Figura 4.14 se observa un notorio desgaste de los bordes de los nanocubos. La diferencia no puede apreciarse en la Figura 4.25, pero a mayor resolución la superficie de cada nanoestructura es más rugosa.

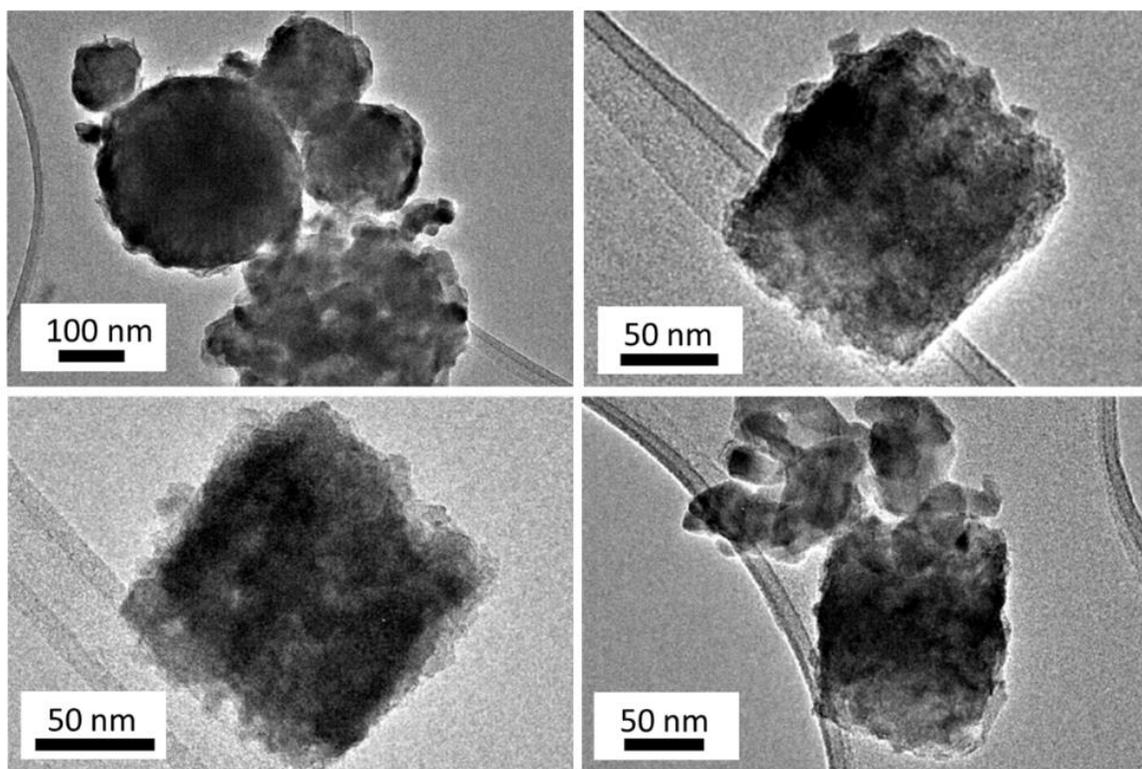


Figura 4.26. Micrografías obtenidas por MET de la muestra nC-S-0.75 después de HDS.

4.7 Análisis por contraste Z de la muestra nC-S-0.75.

En la Figura 4.27 se observan las imágenes de contraste Z en donde a) y b) son de la muestra nC-S-0.75; mientras que c) y d) son propias a la muestra nC-S-1. En la Figura 4.20 a) se ve una línea que atraviesa el nanocubo y en la Figura 4.17 b), c) y d) se observan perforaciones en el cubo. Dichas marcas son resultado del análisis químico que se realizó a algunos cubos. Se encontró que las caras de los nanocubos tienen la misma composición. Los valores encontrados para la muestra de la figura 4.20c mostraron que su composición era de 56% de S, 42% de Ni y 2% de Mo, con lo que se confirmó la presencia de éste en muy pequeñas proporciones. Sin embargo, no podemos olvidar que en este tipo de análisis la señal del Mo suele salir traslapada por la señal de emisión del S.

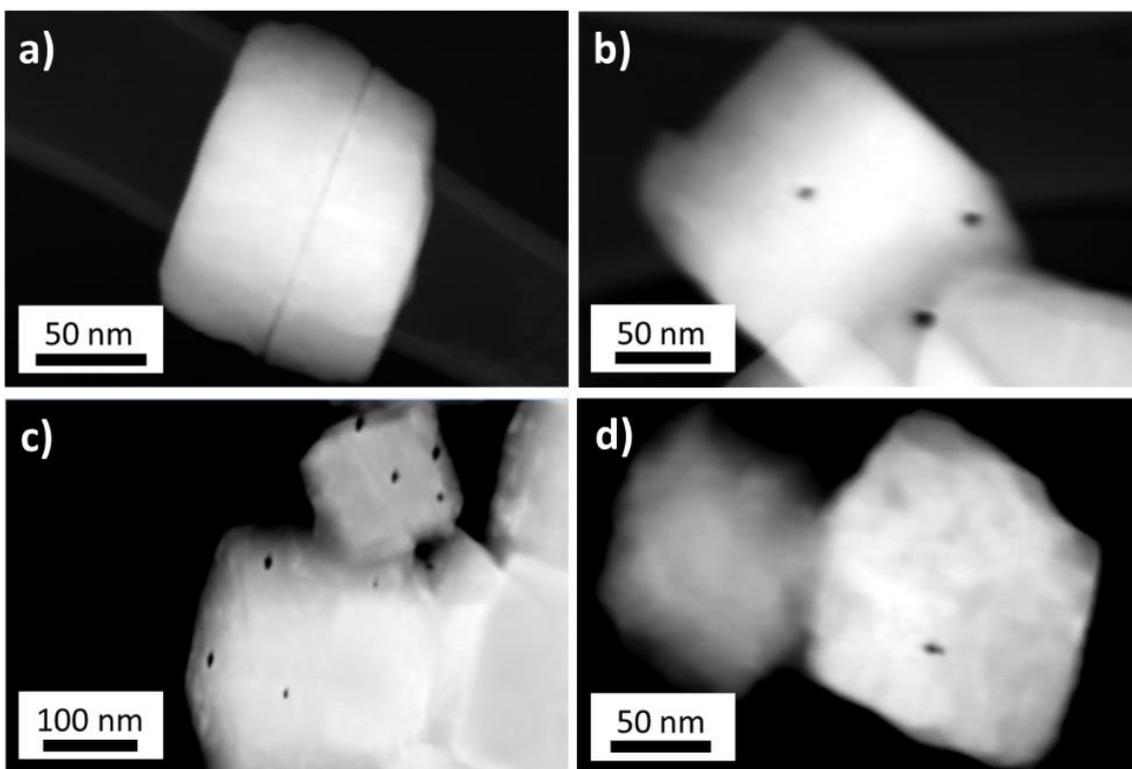


Figura 4.27. Micrográficas de campo oscuro de: a) y b) nC-S-0.75; c) y d) nC-S-1

Tomando en cuenta estos resultados se trató de hacer una representación esquemática de lo observado. Miao et al.² mencionan que el molibdeno puede estar dentro de la estructura con lo cual quedaría parcialmente cubierto por átomos de S y Ni. Así justifican la baja concentración mostrada en los análisis químicos por MEB-EDS y MET-EDX.

En nuestro caso se propone un modelo, en el cual se tomó la celda unitaria del sulfuro de níquel (pirita) [Figura 4.28 a)] y se sustituyeron algunos átomos internos por molibdeno. En el caso de la Figura 4.28 c) se sustituyó una cuarta parte de los átomos de níquel por molibdeno ya que la estructura representa a la nC-S-0.25.

² Nan Xi Miao et al., "Theoretical and Experimental Researches on NiS₂ Nanocubes with Uniform Reactive Exposure Facets," *Materials Chemistry and Physics* 207 (2018): 194–202, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.12.026>.

En la Figura 4.28 se observa el modelo del acomodo atómico hipotético de cómo se acopla el molibdeno en la estructura del disulfuro de níquel.

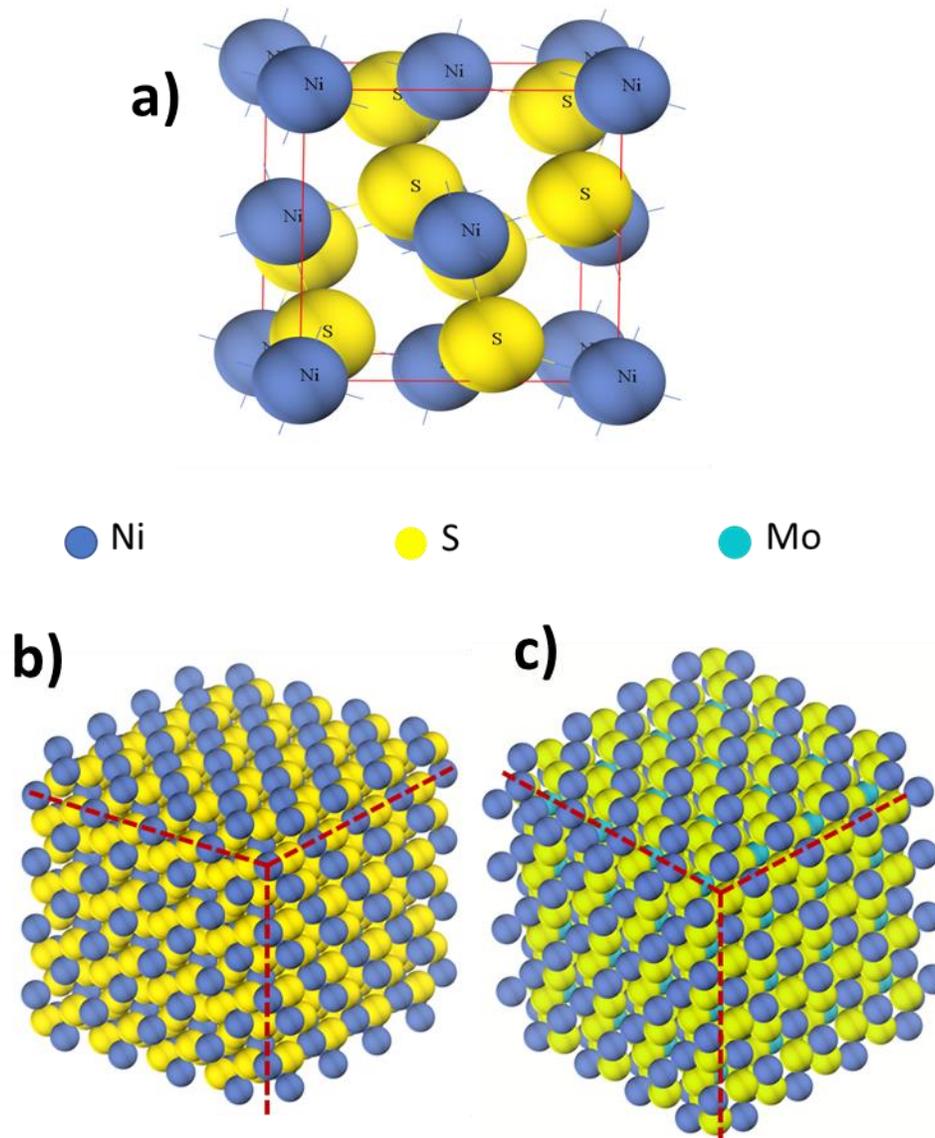


Figura 4.28. Estructura de: a) celda unitaria de la pirita b) disulfuro de níquel y c) sulfuro de níquel molibdeno de la muestra nC-S-0.25.

Discusión

En este trabajo se hicieron diversas síntesis para la preparación de nanoestructuras de NiMoS con morfología definida. Para ello se utilizaron dos precursores para el Mo y uno para Ni, mientras que la fuente de azufre fue la tioacetamida. Como se puede apreciar en la Figura 4.1 las micrográficas de MEB no mostraron ningún tipo de morfología cuando no se tiene precursor de Mo. La muestra nC-SP-0 mostró superficies fracturadas por grietas que tal vez se crearon durante los procesos térmicos de secado a los que se sometieron las muestras. Lo anterior se verificó por MET, los resultados mostraron estructuras no porosas sin formas definidas; en algunas zonas se pudieron observar cierto tipo de placas que parecieran formar planos. En cuanto al análisis químico los resultados mostraron la presencia de níquel y azufre en cantidades aparentemente similares con 51.6% y 48.4 respectivamente. Los espectros de difracción de rayos X mostraron la presencia de la fase NiS de manera mayoritaria en la muestra, aunque se pudieron observar un par de picos de difracción relacionados con la fase Ni₃S₄, lo cual confirma los resultados observados por MET en donde se pudo apreciar una distancia interplanar de 0.32 nm relacionada con el plano (220) de esta fase, según la carta cristalográfica 01-076-1813 de la ICDD-2019.

Los materiales sintetizados con el precursor heptmolibdato de amonio nC-A-0.50 y nC-0.75 mostraron morfología no homogénea con estructuras laminares de tamaño micrométrico. En la muestra nC-A-0.50 por MEB solo se encontró la presencia de un cubo micrométrico bien definido y algunos planos que parecieran ser las semillas de formación de estos microcubos. Lo anterior se pudo verificar por medio de MEB ya que en esta técnica se pudo observar una gran cantidad de estas estructuras, aunque algunas de ellas presentaban aristas incompletas. Algunos de los cubos median alrededor de 1 micra, aunque la mayoría resultó entre 400 y 600 nm por lado. Los resultados de la muestra nC-A-0.75 tampoco mostraron la formación completa de los cubos aunque como se puede ver en la Figura 4.3 se observaron algunas zonas de tipo laminar y la presencia de algunos cubos relativamente pequeños dispersos en la muestra. Así mismo se logró observar la presencia de algunas zonas donde había

algunas aristas prominentes en lo que pareciera un cubo de proporciones mucho mayores que las de la muestra nC-A-0.50.

En cuanto a los materiales nC-S-0.50 y nC-S-0.75, éstos presentaron de forma general estructuras apreciablemente más pequeñas y con morfología más definida. Incluso fue difícil obtener mediciones de las aristas en las micrografías de MEB debido a su tamaño. Como se puede apreciar en las Figuras 4.4 y 4.5, las estructuras que se observan parecieran ser menores a los 100 nm. Sin embargo, un análisis minucioso mostró que en promedio las estructuras tenían tamaños promedio de 133 nm. Los resultados de MET para la muestra nC-S-0.50 incluso mostraron que había nanocubos de aristas de entre 80 y 90 nm, como se puede apreciar en la Figura 4.12. En la muestra nC-S-0.75 las nanoestructuras resultaron ligeramente más grandes, entre 130 y 150 nm, aunque también hay estructuras más pequeñas.

Los resultados mencionados en los párrafos previos permitieron decidir que la serie que sería estudiada por completo en todo el intervalo de relaciones molares Mo/Ni sería nC-S-y en la cual se usó el precursor de molibdato de sodio. Creemos que el molibdato de sodio favoreció la formación de los nanocubos debido a su radio iónico pequeño, el cual es fácil de ingresar a las redes cristalinas para la reacción química en comparación con el amonio. Así mismo, el sodio puede actuar como director de estructura en la formación de nanovarillas, llevando a cabo una intercalación con estructuras tetraédricas de TiO_4 .³

En el caso del material nC-S-0.25 se observó un material similar a la muestra nC-SP-0 pero más rugoso, posiblemente debido a inicios de formación de alguna estructura. Comparando las micrografías de dichas muestras, ambas muestran granulos con morfología irregular, pero la muestra nC-S-0.25 presenta mayor cantidad de estructuras cúbicas aglomeradas e incompletas. Solo la muestra nC-S-1 fue la que presentó nanoestructuras cúbicas con vértices y aristas mejor definidos. Sin embargo, estas estructuras se encontraron en menor cantidad y con mayores dimensiones en

³ J. N. Díaz De León et al., "Insight of 1D γ - Al_2O_3 Nanorods Decoration by NiWS Nanoslabs in Ultra-Deep Hydrodesulfurization Catalyst," *Journal of Catalysis* 321 (2015): 51–61, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.11.001>.

comparación con las muestras nC-S-0.50 y nC-S-0.75. Por lo tanto, las relaciones molares Mo/Ni= 0.50 y 0.75 resultaron más favorables para obtener la morfología y tamaño deseados.

Los resultados de DRX mostraron que el material nC-SP-0, que no contiene molibdeno, presentó 3 fases cristalinas de sulfuro de níquel. De entre ellas, la fase NiS no se volvió a presenciar en los materiales que contienen molibdeno, mientras que la fase Ni₃S₄ sólo volvió a ser observada en la muestra nC-S-0.25. La presencia de molibdeno en la estructura de los nanocubos favoreció la formación de la fase NiS₂, la cual es notoria a partir de la muestra nC-S-0.25. Esto confirma también los resultados observados por MET en donde se apreció la distancia interplanar 0.327 correspondiente a los planos (111) de la red cúbica NiS₂. Cabe mencionar que la fase NiSO₄ *6H₂O está presente en el material nC-SP-0 y su señal disminuye conforme se aumenta la cantidad de molibdeno en las muestras. La disminución de la cristalinidad en la serie de muestras está relacionada con la formación de soluciones sólidas y óxidos mixtos binarios; en este caso la literatura reporta que el Mo entra en la estructura y queda cubierto por átomos de azufre y níquel⁴ como se mostró en la Figura 4.28.

La evaluación catalítica de los materiales se inició con la prueba del catalizador nC-sp-0, aunque es conocido que la fase NiS no es activa. Esto pudo ser confirmado rápidamente ya que no se obtuvo conversión alguna a ninguna de las temperaturas probadas.

De manera general los materiales nC-S-0.25 y nC-S-1 sí presentaron actividad catalítica a la más baja temperatura, pero se desactivaron rápidamente. El primer catalizador comenzó con una conversión de 36% a 260°C y durante la reacción se vio una desactivación, llegando a una conversión de 9% a 320°C. El segundo catalizador inició con 57% de conversión y disminuyó hasta 10%.

El catalizador nC-S-0.50 alcanzó un máximo de 15% de conversión a 320°C, mientras que el catalizador nC-S-0.75 alcanzó un 16.5% a la misma temperatura. Los resultados

⁴ Miao et al., "Theoretical and Experimental Researches on NiS₂ Nanocubes with Uniform Reactive Exposure Facets."

de estas dos reacciones muestran que estos dos materiales son estables en el intervalo de temperaturas probado, por lo que podemos sugerir dos casos:

1) Estabilizar las muestras nC-S-0.25 y nC-S-1 para evitar su desactivación ya que estas muestras presentaron altas conversiones, especialmente a baja temperatura. 2) Optimizar los parámetros de reacción para lograr una mayor actividad catalítica con los materiales que sí resultaron activos y estables. De hecho, como se puede ver en las figuras 4.25 y 4.26, el material nC-S-0.75 analizado por MET y MEB demostró que la morfología no se pierde con el proceso térmico y de flujo durante la reacción, a la que se sometió la muestra.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSIÓN

Los resultados de la síntesis utilizando como precursor heptamolibdato de amonio mostraron que no es posible obtener estructuras nanométricas. En cambio, usando como precursor molibdato de sodio se logró la obtención de estructuras nanométricas con morfología cúbica, debido a la incorporación del Mo.

Los materiales presentaron actividad catalítica sin activación previa por lo que la fase NiMoS activa en este tipo de reacciones si fue obtenida, especialmente en las muestras nC-S-0.50 y nC-S-0.75. La caracterización por MEB y MET nos permitió obtener parámetros como la distancia interplanar y longitud promedio para las aristas de los nanocubos formados. La variación del radio atómico Mo/Ni demostró que los materiales más estables y activos son obtenidos con la relación $y=0.5$ y 0.75 . Las fases cristalinas detectadas muestran la presencia de fases NiS, NiS₂, Ni₃S₄ y NiSO₄·6H₂O. No obstante, la presencia de Mo no se reflejó en la estructura cristalina con una modificación en los picos debido a que este puede estar siendo cubierto por los átomos de Ni y S.

De manera general se lograron sintetizar y caracterizar nanocubos de NiMoS que resultaron activos en la reacción de HDS de 3-metil tiofeno.