



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE Ni PARA LA
PRODUCCIÓN LIMPIA DE *p*-CLOROANILINA"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS
E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A

I. Q. JASSIEL ROLANDO RODRÍGUEZ BARRERAS

Tutor: Dra. Amelia Olivas Sarabia



Ensenada, Baja California, México 2009



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.

DEDICATORIA

*A mi padre José Refugio Rodríguez Celaya
Por el consejo que me ha brindado en todo momento.*

*A mi madre querida Mirna Luz Barrera Gastelum
Por la confianza que ha tenido en mí.*

*A mis hermanos Eduardo, Erika Darina y Marco Vinicio
Por las experiencias acumuladas durante toda mi vida.*

“A todos ustedes les dedico este trabajo, con mucho cariño les agradezco todo lo que han hecho por mí, gracias por motivarme a trabajar para lograr resultados de los que me sienta orgulloso, gracias a todos ustedes mi querida familia”.

A G R A D E C I M I E N T O S

A la Dra. Amelia Olivas Sarabia por brindarme la oportunidad de participar en este proyecto, así como por el apoyo y consejo que me ha otorgado durante el transcurso de estos dos años de trabajo.

Al Dr. Mark A. Keane, y al Ing. Fernando Cárdenas Lizana por la oportunidad que me brindaron al permitirme realizar una estancia de investigación en la ciudad de Edimburgo, Escocia, donde se realizó la caracterización química de los materiales.

Al Dr. Enrique C. Sámano Tirado, Dr. Vitalii Petranoskii, Dr. Miguel Avalos Borja, Dr. Oscar Raymond Herrera, Dr. Armando Reyes Serrato, Dr. Wencel J. de la Cruz Hernández, Dr. Felipe Francisco Castellón Barraza, Dr. Manuel Herrera Zaldívar, Dr. Jesús Antonio Díaz Hernández, por el consejo y el tiempo que me brindaron.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo recibido durante estos dos años para lograr la realización de esta tesis.

También al personal del servicio técnico del CNyN-UNAM, a la M.C. Marta Eloísa Aparicio Ceja, Ing. Israel Gradilla Martínez, a los Srs. Francisco Ruiz Medina y Gumesindo Vilchis Hurtado por la ayuda prestada durante la caracterización de los materiales por las técnicas de XRD, SEM y TEM, respectivamente.

Al Dr. Gerardo Soto Herrera y al Ing. Felipe Ramírez Hernández, por el apoyo que me brindaron para realizar la caracterización por XPS.

Al M.C. Eric Flores Aquino por el constante apoyo y asesoría.

A mis compañeros del posgrado, por los buenos y malos momentos que disfrutamos.

PROLOGO

En la segunda mitad del siglo XX hemos vivido avances muy importantes en la ciencia y la tecnología; por ejemplo, en la electrónica, la física nuclear, la biología y la medicina. Sin embargo, la fuerza primaria que ha permitido tal desarrollo ha sido el petróleo. Este ha sido y continúa siendo la fuente natural no renovable básica para la obtención de energía en el mundo. Han debido resolverse gran número de problemas científico-técnicos en la industria del petróleo, a lo largo de más de sesenta años, para llegar a obtener la amplia gama de sus productos derivados y que gozamos actualmente: combustibles, fibras sintéticas, aceites, detergentes, plásticos, productos químicos, etc., e inclusive en la producción de alimentos. Esta revolución pacífica alrededor del petróleo ha sido posible en aproximadamente un noventa por ciento gracias a la utilización de los catalizadores. Estas sustancias han permitido obtener procesos energéticos y más económicos o nuevos productos de mayor pureza o rendimiento. Es por este motivo que la fórmula de tales sustancias se mantiene celosamente guardada, custodiadas y sólo pueden ser adquiridas a costos muy elevados. No es un secreto que las compañías más grandes del mundo son las petroleras y que entre ellas se destacan las que venden tecnología de explotación y refinación.

Los catalizadores en una forma imaginaria pueden compararse con la piedra filosofal de los alquimistas, ya que permiten transformar el petróleo no en oro, sino en una serie de productos cotidianos indispensables. Si bien los catalizadores han tenido su principal aplicación en la transformación del petróleo, su campo de acción es muy extenso incluyendo hasta procesos biológicos. En general cuando una reacción se lleva a cabo muy lentamente puede ser acelerada o catalizada por el uso adecuado de algún catalizador. La

solución al enigma de cuál es el catalizador más adecuado, en qué forma y bajo qué condiciones debe operar en una reacción dada, es materia de un conjunto de conocimientos que durante mucho tiempo estuvieron basados en el empirismo y que sólo recientemente ha sido reconocido como ciencia: la catálisis. Esta rama del quehacer científico destinada a la comprensión del *modus operandi* de los catalizadores requiere de la aplicación de varias disciplinas entre las que destacan la cinética-química, la ciencia de superficies, la fisicoquímica, la ingeniería química, la química orgánica, la física del estado sólido y la ciencia de materiales, entre otras. De esta forma el fenómeno catalítico es una muestra clara de la unión fundamental que debe existir entre investigación científica e investigación tecnológica para beneficio de la humanidad.

En el presente trabajo el autor muestra los resultados del desarrollo de la tesis titulada: Síntesis y caracterización de catalizadores a base de Ni para la producción limpia de p-cloro anilina en fase gas. Desarrollada en el centro de nanociencias y nanotecnología de la UNAM, bajo la asesoría de la Dra. Amelia Olivas Sarabia.

En este trabajo se realizó un estudio de caracterización química, de el comportamiento de los catalizadores a base de Ni soportados y no soportados, en la reacción de hidrogenación selectiva de *p*-cloronitrobenzeno en fase gas.

Además los catalizadores sintetizados fueron caracterizados fisicoquímicamente; se les midió el área superficial utilizando la isoterma de adsorción conocida como S_{BET} , las estructuras de los mismos fueron estudiadas con la utilización de la técnica de difracción de rayos X, el tamaño de las partículas fue calculado mediante un análisis estadístico utilizando microscopía electrónica de transmisión, la morfología de la superficie de los catalizadores fue estudiada por medio de la utilización de un microscopio electrónico de

barrido, por último, se realizó el estudio de la composición química en la superficie por medio de la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.

ÍNDICE

I. Introducción.....	1
1.1 Hidrogenación catalítica.....	3
1.2 Hidrogenación de halonitrobenceno.....	4
II. Objetivos.....	7
2.1 Objetivo general.....	7
2.2 Objetivos.....	7
III. Conceptos básicos.....	9
3.1 Definición de un catalizador.....	9
3.1.1 Historia.....	9
3.1.2 Definición de catalizador.....	9
3.1.3 Catálisis y equilibrio químico.....	10
3.1.4 Catálisis y rapidez de reacción.....	12
3.1.5 Mecanismo general de la acción catalítica.....	13
3.1.6 Actividad catalítica.....	15
3.1.7 Selectividad catalítica.....	15
3.2 Clases de catálisis y variables que afectan la velocidad de reacción	16
3.2.1 Catálisis homogénea.....	16
3.2.2 Catálisis enzimática.....	18
3.2.3 Catálisis heterogénea.....	20
3.2.3.1 Clasificación de catalizadores.....	22
3.3 Adsorción sobre una superficie sólida.....	23
3.4 Fisisorción.....	26

3.5	Área superficial total y distribución porosa de sólidos.....	27
3.5.1	Teoría de Langmuir.....	27
3.5.2	Teoría de Brunauer, Emmett y Teller (BET)	30
3.5.3	La ecuación de Brunauer, Emmett y Teller.....	31
3.6	Métodos de preparación de catalizadores.....	36
3.6.1	Método sol-gel.....	36
3.6.2	Catalizadores soportados.....	37
3.6.3	Importancia del soporte.....	37
3.6.4	Método de impregnación.....	38
3.6.5	Método solvotérmico.....	39
IV.	Parte experimental.....	40
4.1	Materiales.....	40
4.2	Preparación de catalizadores.....	40
4.2.1	Preparación de nano-níquel (M1).....	40
4.2.2	Preparación de sulfuro de níquel (M2)	41
4.2.3	Preparación de sulfuro de níquel (M3).....	41
4.2.4	Preparación de NiS _x /Al ₂ O ₃ (M4 y M5).....	41
4.3	Descripción de las técnicas de caracterización física de los materiales	43
4.3.1	Medición del área superficial	43
4.3.2	Técnicas de temperatura programada	43
4.3.2.1	Reducción a temperatura programada	44
4.3.2.2	Mecanismo de reducción	45
4.3.3	Difracción de rayos-X (XRD)	47

4.3.4	Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	49
4.3.5	Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	51
4.3.6	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	53
4.3.6.1	Cuantificación del espectro XPS.....	57
4.4	Caracterización química.....	58
4.4.1	Actividad catalítica.....	58
V.	Resultados.....	61
5.1	Área superficial (S_{BET}) y tamaño promedio de cristal.....	61
5.2	Reducción a temperatura programada (TPR).....	62
5.3	Difracción de rayos X.....	63
5.4	Identificación por microscopia electrónica de barrido.....	64
5.5	Identificación por microscopia electrónica de transmisión.....	67
5.6	Identificación por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.....	72
5.7	Caracterización química.....	73
VI.	Discusión.....	77
VII.	Conclusiones.....	84
VIII.	Referencias.....	86
IX.	Apéndices.....	89
Apendice 1.	Tablas de los datos de difracción de rayos X, registrados por joint committee on powder diffraction standards (JCPDS)-international centre for diffraction data (ICDD).....	90
Apendice 2	Graficas de análisis de EDS.....	97
Apendice 3.	Graficas de espectros de XPS, en modo de baja resolución.....	103
Apendice 4.	Graficas de XPS en modo de alta resolución.....	105

Apendice 5. Deconvolución de curvas para los espectros XPS, alta resolución, de las muestras.....	109
Apendice 6. Reactor continuo de flujo de pistón (PFA) en condiciones isotérmicas.....	113

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de las posibles rutas de reacción asociadas a la de hidrogenación <i>p</i> -CNB...	3
Figura 2. Representación de la manera en que evoluciona la reacción $A \leftrightarrow B$	11
Figura 3. Variación de la rapidez de hidrogenación con la temperatura.....	13
Figura 4. Diagrama de energía de una reacción química: (a) no catalizada y (b) catalizada por C.....	14
Figura 5. Estructura cristalina de la carboxipeptidasa A.....	19
Figura 6. Trayectoria clásica de una isóbara de adsorción.....	25
Figura 7. Representación grafica del modelo de adsorción BET.....	32
Figura 8. Modelo de nucleación.....	46
Figura 9. Representación del esquema de la ley de Bragg.....	47
Figura 10. Señales generadas cuando el haz de electrones de alta energía interacciona con la superficie del sustrato.....	49
Figura 11. Esquema de la fotoexcitación y emisión del electrón en XPS.....	54
Figura 12. Sistemas de reacción para las pruebas de actividad catalítica.....	59
Figura 13. Grafica del perfil de reducción a temperatura programada.....	62
Figura 14. Patrones de difracción de XRD obtenidos de los catalizadores sintetizados.....	63
Figura 15. Imágenes de SEM para la muestra M1 (izquierda) y M2 (derecha).....	64
Figura 16. Imágenes de SEM para la muestra M3 (izquierda) y M4 (derecha).....	65
Figura 17. Imágenes de SEM para la muestra M5.....	65
Figura 18. Micrografía y patrón de difracción de TEM de la muestra M1.....	67
Figura 19. Micrografía y patrón de difracción de TEM de la muestra M2.....	68
Figura 20. Micrografía y patrón de difracción de TEM de la muestra M3.....	69

Figura 21. Micrografía y patrón de difracción de TEM de la muestra M4.....	70
Figura 22. Micrografía y patrón de difracción de TEM de la muestra M5.....	71
Figura 23. Graficas de conversión (izquierda) y selectividad (derecha) catalítica presentada por los catalizadores a diferentes temperaturas.....	74
Figura 24. Tarjeta cristalográfica 04-0850 (Ni). Datos: d(A), Int, hkl.....	91
Figura 25. Tarjeta cristalográfica 04-0850 (Ni). Datos: 2θ, Int, hkl.....	92
Figura 26. Tarjeta cristalográfica 12-0041 (NiS). Datos: d(A), Int, hkl.....	93
Figura 27. Tarjeta cristalográfica 12-0041 (NiS). Datos: 2θ, Int, hkl.....	94
Figura 28. Tarjeta cristalográfica 78-1886 (Ni ₉ S ₈). Datos: d(A), Int, hkl.....	95
Figura 29. Tarjeta cristalográfica 78-1886 (Ni ₉ S ₈). Datos: 2θ, Int, hkl.....	96
Figura 30. Espectro de EDS adquirido por SEM para la M1.....	98
Figura 31. Espectro de EDS adquirido por SEM para la M2.....	99
Figura 32. Espectro de EDS adquirido por SEM para la M3.....	100
Figura 33. Espectro de EDS adquirido por SEM para la M4.....	101
Figura 34. Espectro de EDS adquirido por SEM para la M5.....	102
Figura 35. Graficas de espectros de XPS, en modo de baja resolución.....	104
Figura 36. Espectros de XPS alta resolución de las distintas muestras para la ventana de Ni...106	
Figura 37. Espectros de XPS alta resolución de las distintas muestras para la ventana de S...107	
Figura 38. Espectros de XPS alta resolución de las distintas muestras para la ventana de Al...108	
Figura 39. Espectros de XPS alta resolución de las distintas muestras para la ventana de O...108	
Figura 40. Espectros XPS para la ventana de Ni de las distintas muestras. En la figura se muestra la curva experimental con su respectivo ajuste.....	110

Figura 41. Espectros XPS para la ventana de S de las distintas muestras. En la figura se muestra la curva experimental con su respectivo ajuste.....111

Figura 42. Espectros XPS para la ventana de Al de las distintas muestras. En la figura se muestra la curva experimental con su respectivo ajuste.....112

Figura 43. Espectros XPS para la ventana de O de las distintas muestras. En la figura se muestra la curva experimental con su respectivo ajuste.....112

INDICE DE TABLAS

Tabla I. Concentración en peso de los compuestos presentes en un catalizador industrial utilizado en hidrodesulfuración.....	20
Tabla II. Área superficial y tamaño promedio de cristal del material producido.....	62
Tabla III. Análisis de EDS de los materiales sintetizados.....	66
Tabla IV. Análisis de XPS de los materiales sintetizados.....	72
Tabla V. Actividad catalítica durante la hidrogenación del <i>p</i> -cloronitrobenzono medida a 473 K, para las distintas muestras.....	75
Tabla VI. Actividad catalítica durante la hidrogenación del <i>p</i> -cloronitrobenzono medida a 393 K, para las distintas muestras.....	76

I. INTRODUCCIÓN

En los tiempos modernos es de vital importancia el desarrollar nuevos métodos y materiales para la obtención de productos de alta calidad, los cuales para su desarrollo deben cumplir con las normas de riesgo y seguridad ambiental [1,2], esto es debido a la importancia que hoy en día ha tomado el establecer elementos de desarrollo sustentable [3-5]. Por tal motivo se decidió estudiar la reacción reducción por hidrogenación (HYD) selectiva del *p*-cloronitrobenzono (*p*-CNB), para la producción limpia de *p*-cloroanilina (*p*-CA) [6, 7].

La *p*-CA es utilizada en grande volúmenes, para la manufactura de fármacos, cosméticos, pesticidas, herbicidas y pigmentos [8,9]. Actualmente para la obtención industrial de *p*-CA, se están utilizando catalizadores a base de Fe, los cuales promueven la reducción de *p*-CNB en medio ácido (reacción de Bechamp) [10] o bien por hidrogenación usando catalizadores de metales de transición [11,12]. La implementación industrial de la reacción de Bechamp genera una gran cantidad de residuos tóxicos que requieren una separación y disposición muy costosa [13], por lo cual no será viable dentro de unos años debido a las normas ambientales que se están implementando. En la HYD catalítica de cloruros nitroaromáticos que ha sido estudiada en sistemas heterogéneos, se han utilizado materiales monometálicos principalmente Pt, Pd y Ni [14] y bimetálicos Pt/Rh y Ni/Mo [15,16], así como también algunos sistemas soportados como Pd/C y Ni/Al₂O₃ [17, 18]. Además, para la reacción de HYD del *p*-cloronitrobenzono, ya existen algunos reportes del mecanismo de reacción [18, 19], actividad catalítica [18, 19].

Actualmente los catalizadores a base de níquel son de gran interés en la aplicación de las reacciones de hidrogenación, hidrodesulfuración e hidrotalcloración [20- 22], Lo cual es debido a que este metal presenta muy buena actividad, selectividad y estabilidad [21, 22], también es

posible hacer notar que las sales para sintetizar el catalizador son de bajo costo, en comparación de otras, como las de el platino y el paladio por mencionar algunas [23].

Esta reportado que en la reacción HYD en fase gas de cloruros nitro-aromáticos y sus derivados con donantes de electrones sustituyentes en el catalizador de Ni/Al₂O₃, Keane y colaboradores sugirieron una alta velocidad de reducción, además, el sistema fué selectivo a la obtención de *p*-CA dependiendo de la temperatura y acidez a la que la reacción se realizó [18]. Por otro lado, dependiendo de las condiciones de reacción, esta puede generar una gran cantidad de subproductos como se muestra en la figura 1. Por todo lo anterior decidimos incorporar azufre al catalizador [27], tratando de mejorar la selectividad hacia la *p*-CA al momento de realizar la reacción de reducción por HYD en fase gas.

Existe muy poca información en la literatura del efecto que causa la incorporación de azufre en las reacciones de hidrogenación selectiva de cloruros nitro-aromáticos en fase gas [24], pero existe bastante información en reacciones alternativas a esta, como lo es la hidrodesulfuración [25-27], mediante el uso de catalizadores monometálicos Va₂S₃ y MoS₂ [28], bimetálicos Ni-Co y Mo-W [29-31] y trimetálicos NiMoW y WNiPd/TiO₂Al₂O₃ [32,33] los cuales contienen níquel y azufre.



Figura 1. Diagrama de las posibles rutas de reacción asociadas a la de hidrogenación *p*-CNB[18]

1.1. Hidrogenación catalítica

Los catalizadores de metales de transición son usualmente empleados en la hidrogenación heterogénea en estado de metal, óxido o sulfuro los cuales pueden estar sin soporte o soportados. La forma física más adecuada de los catalizadores, en particular para la hidrogenación está determinada primordialmente por el tipo de reactor, tal como el de lecho empacado, lecho fluidizado o reactor batch. Para propósitos industriales, los catalizadores sin

soporte rara vez son empleados debido a que los catalizadores soportados tienen ventajas sobre ellos. Una excepción a esto son los catalizadores tipo Raney, los cuales son empleados de manera efectiva en la industria de la hidrogenación, y estos no poseen un soporte. En general, el uso de un soporte permite a la fase activa exponer una gran área superficial, pero se requieren altas temperaturas para realizar la activación del catalizador. A estas altas temperaturas, se muestra una tendencia de baja a alta actividad durante el proceso de activación, tal como la reducción de óxido de níquel con hidrógeno, o donde la fase activa es muy costosa, como es el caso de los metales del grupo del platino.

Los soportes de los catalizadores pueden ser preparados por una gran variedad de métodos, dependiendo de la naturaleza de la fase activa y las características que se estén buscando. También el componente activo puede ser incorporado de varias formas, tales como, la descomposición, impregnación, precipitación, co-precipitación, adsorción o intercambio iónico.

1.2. Hidrogenación de halonitrobenceno

La hidrogenación de halo-nitrobencenos para la obtención de halo-anilinas está acompañada por una extensa hidrogenólisis dada por deshalogenación de la anilina. La hidrogenólisis depende en buena parte de la naturaleza y posición del halógeno en el anillo, y generalmente sigue el orden $F < Cl < Br < I$ y $meta < para < orto$ [34-36]. La susceptibilidad hacia la deshalogenación también depende en gran medida de la naturaleza del catalizador [37], soporte [35], y el solvente [38, 39], además de la temperatura de reacción y la presión en la hidrogenación [34, 36]. Se ha demostrado que los catalizadores de paladio presentan una tendencia más elevada hacia la deshalogenación en comparación a los catalizadores de platino [35, 40, 41]. El grupo amino en el anillo aromático provoca la inestabilidad de los halógenos,

sin importar la posición de estos, pero este efecto del grupo amino puede ser suprimido con la presencia de ácido en exceso [40]. En general, los catalizadores con los que se trabaja preferencialmente son los de platino, rodio, iridio, rutenio y níquel debido a que muestran una baja tendencia hacia la deshalogenación y dan una elevada producción de haloanilinas, aunque también vale la pena hacer notar que los catalizadores de paladio pueden ser empleados satisfactoriamente en compuestos que presenten una baja inestabilidad del halógeno [42].

Winans hidrogenó compuestos de halonitrobenzenos sobre níquel Raney en etanol a temperaturas inferiores a los 150 °C [34]. Bajo estas condiciones, *o*-, *m*- y *p*-cloronitrobenzenos y 2,5-dicloronitrobenzeno fueron hidrogenados, obteniéndose el cloro- y dicloroanilinas en más del 90% de producto. A los 150 °C, el *p*-cloronitrobenzeno muestra un ascenso de la producción de *p*-cloroanilina el cual es muy cercano a la cuantificación de los productos.

Moreau y colaboradores estudiaron la selectividad de catalizadores sulfurados, los cuales eran semejantes a NiO-MoO- γ -Al₂O₃ y CoO-MoO- γ -Al₂O₃ en la hidrogenación de cloronitrobenzeno para la obtención de cloroanilina a un rango de temperaturas de 50 a 250 °C y 2 MPa de H₂ [43]. La reacción ocurrió a través de una rápida hidrogenación del grupo nitro (k_1 en $\times 10^3 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g cat}^{-1}$) seguida por un bajo rompimiento del enlace C-Cl (k_2 en $\times 10^3 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g cat}^{-1}$) de los intermediarios de la cloroanilina. La concentración de *p*-cloroanilina máxima obtenida fue aumentando de 72% a 250°C ($k_1/k_2 = 349/49$), 85% a 200°C ($k_1/k_2 = 250/12$) y 95% a 150°C ($k_1/k_2 = 85/1$) sobre un material sulfurado al 2.7% NiO-16.5% MoO-80.8% Al₂O₃. Los resultados obtenidos sobre el otro sulfuro 3% CoO-14% MoO-83% Al₂O₃ fueron de 77% a 250°C ($k_1/k_2 = 235/25$), 94% a 200°C ($k_1/k_2 = 215/3$) y 98% a 150°C ($k_1/k_2 = 149/0.5$).

Dovell y Greenfield establecieron que el sulfuro de platino y cobalto presentaba una elevada selectividad en la hidrogenación del grupo nitro en los halonitrobenzenos [44-46]. Estos

no mostraron dechloración alguna con el sulfuro de paladio, platino, rodio, rutenio, y cobalto; además no detectaron debromación alguna con el sulfuro de platino [45].

II. OBJETIVOS

Se ha visto que la catálisis heterogénea se presenta como una buena alternativa para la obtención de *p*-CA. Aun así, el control de la selectividad hacia nuestro producto de interés depende de factores como la naturaleza, propiedades ácido-base y estructura del catalizador, así como de la interacción reactivo-catalizador. Es en estos aspectos junto con consideraciones medio-ambientales que centramos nuestro trabajo, en la obtención de catalizadores altamente selectivos hacia *p*-CA, empleando catálisis heterogénea.

Para ello se plantearon los siguientes objetivos:

2.1 Objetivo general

1. Obtención limpia de *p*-CA, por medio de la reacción de hidrogenación de *p*-CNB en fase gas, utilizando catalizadores de níquel.

2.2 Objetivos

1. Diseñar materiales nanoestructurados a base de níquel con diferentes características.
2. Encontrar un método de síntesis adecuado para obtener una solo fase en los catalizadores sulfurados.
3. Caracterizar físicamente los catalizadores obtenidos mediante diferentes técnicas:
 - Fisisorción de nitrógeno (SBET).
 - Reducción a temperatura programada (TPR).
 - Difracción de rayos X (XRD).
 - Microscopia electrónica de barrido (SEM).
 - Microanálisis de rayos X (EDS).
 - Microscopia electrónica de transmisión (TEM).
 - Espectroscopia fotoelectrónica (XPS).

4. Probar los catalizadores preparados en la reacción de hidrogenación del *p*-CNB para la producción selectiva de *p*-CA en fase gas.

- Encontrar las condiciones de síntesis más favorables para la obtención de *p*-CA.
- Evitar la presencia de sub-productos en la reacción de hidrogenación.
- Encontrar la velocidad de reacción para cada catalizador empleado.

III. CONCEPTOS BASICOS

3.1 Definición de un catalizador

3.1.1 Historia

El termino catálisis fue introducido por Berzelius en 1836 al tratar de describir una fuerza que dirigía una reacción química en presencia de ciertas sustancias que aparentemente no tomaban parte en ella.

Sin embargo, se conocen estudios de descomposición catalítica anteriores a la definición dada por Berzelius, tal es el caso de la hidrólisis del almidón en presencia de ácidos minerales en 1781 (Parmentier) y 1812 (Kirchoff). La combustión del hidrógeno en presencia de platino dividido (Doveriner, 1822), parece ser el primer caso de catálisis heterogénea hecha por un metal.

Las grandes aplicaciones industriales coinciden con el desarrollo del estudio sistemático de estos fenómenos; de esta forma se lleva a una escala mayor la síntesis del anhídrido sulfúrico en 1838 (Kuhlman) y la síntesis del amoniaco en 1910 (Haber). En nuestros días estos fenómenos son parte medular de los procesos químicos aplicados en gran escala.

El desarrollo de la industria petroquímica se debe al avance del conocimiento de este fenómeno que, hace siglo y medio, pasaba desapercibido.

3.1.2 Definición de catalizador

Según Ostwald (1902), se llama catalizador a “toda sustancia que altere la rapidez de una reacción química sin aparecer en los productos finales”, esta definición excluye el caso de las reacciones autocatalíticas, donde uno de los productos actúa a su vez como catalizador, por ejemplo, el ácido producido en la hidrólisis de un éster. Nos encontramos ante la misma

limitación si proponemos la siguiente definición: “catalizador es una sustancia que aparece en la ecuación de rapidez pero no en la escritura estequiométrica de la reacción”.

Un catalizador es un sistema que cambia la velocidad de una reacción química, tomando parte íntimamente en ella, pero sin llegar a formar parte de los productos deseados. La presencia de un catalizador en un sistema reaccionante, puede dar lugar a la aparición de nuevas formas de reacción, que en su ausencia sería difícil o prácticamente imposible. En efecto, de acuerdo con la teoría del compuesto intermediario puede interpretarse que el catalizador forma con alguno de los reactantes, un complejo que altera la energía libre de activación de la transformación y facilita caminos de reacción que en su ausencia serían de escasa significación. La ruptura del complejo debe liberar el catalizador en un estado tal, que pueda seguir funcionando. Este estado generalmente no corresponde al que tenía el catalizador inicialmente.

En términos de la teoría del estado de transición, la acción principal del catalizador está en la reducción de la barrera de energía potencial que los reactantes deben superar para formar los productos. En la práctica industrial, un catalizador se utiliza para aumentar la velocidad de una reacción química o para modificar la selectividad del proceso a un producto determinado.

3.1.3 Catálisis y equilibrio químico

Consideremos el equilibrio de la siguiente reacción química: $A \leftrightarrow B$. esta reacción puede ser estudiada en presencia o ausencia de un cierto catalizador C (ver figura 2), a una temperatura T . la constante de equilibrio K_e (en actividades), se relaciona con la variación de energía libre estándar (ΔG°) por medio de la siguiente relación termodinámica:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_e \quad (3.1)$$

Si el catalizador no experimenta ningún cambio en su estructura, que modifique a su vez el curso de la reacción considerada, no debe introducir ninguna variación en la magnitud ΔG^o y por consiguiente en la K_e . Todo esto implica que el catalizador no debe desplazar el equilibrio final alcanzado en la transformación. Se deduce entonces que el catalizador actúa modificando la rapidez para llegar al equilibrio, mismo que es función de los parámetros termodinámicos a la temperatura considerada. La acción del catalizador es por lo tanto puramente cinética.

En particular, si ΔG^o es grande y negativa, la reacción será, en todos los casos, total en sentido $A \rightarrow B$; si ΔG^o es grande y positiva la reacción será irrealizable en sentido $A \rightarrow B$. un catalizador no puede efectuar una reacción química termodinámicamente imposible, bajo las condiciones consideradas.

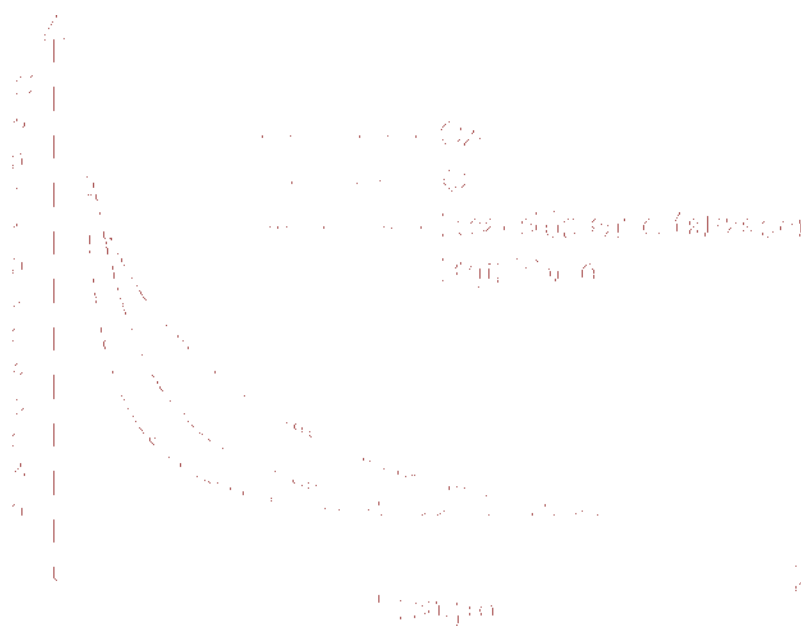


Figura 2. Representación de la manera en que evoluciona la reacción $A \leftrightarrow B$, sin catalizador y en presencia de diversos catalizadores (C1, C2).

3.1.4 Catálisis y rapidez de reacción

Consideremos la reacción catalizada siguiente:



Admitiendo que estamos en fase gaseosa diluida, para poder usar la ley de acción de masas expresada en concentración, tendríamos en el equilibrio:

$$K = \frac{[C_2H_6]}{[C_2H_4] H_2} \quad (3.2)$$

El estudio cinético de las dos reacciones inversas conduce a las expresiones de rapidez [47] siguientes:

$$r = k[C_2H_4]^{1-p}[H_2]^{1+q} \quad (3.3)$$

$$r' = k'[C_2H_6][C_2H_4]^{-p}[H_2]^q \quad (3.4)$$

Los numero p y q dependen del catalizador utilizado.

Igualando las expresiones anteriores se encuentra la ecuación que representa la constante de equilibrio termodinámico:

$$K = \frac{k}{k'} = \frac{[C_2H_6][C_2H_4]^{-p}[H_2]^q}{[C_2H_4]^{1-p}[H_2]^{1+q}} = \frac{[C_2H_6]}{[C_2H_4][H_2]} \quad (3.5)$$

La relación de las constantes de rapidez deben, por lo tanto, ser independiente del catalizador utilizado. De esto se deduce que el catalizador multiplica por un mismo factor las constantes de rapidez de las dos reacciones inversas. Este resultado tiene gran importancia práctica: ya que representa un catalizador de hidrogenación bajo las condiciones apropiadas, lo será también de deshidrogenación.

Se sabe que la hidrogenación es una reacción exotérmica, por lo tanto, es favorecida por bajas temperaturas. A medida que la temperatura aumenta, la rapidez de hidrogenación llega a

un máximo y comienza a disminuir cuando la rapidez de deshidrogenación se ve favorecida por el incremento de temperatura, como se observa en la figura 3. A este máximo se le llama punto de inversión.

Figura 3. Variación de la rapidez de hidrogenación con la temperatura

3.1.5 Mecanismo general de la acción catalítica

La catálisis involucra una serie de interacciones químicas intermediarias entre los reactivos y el catalizador; de esta manera se proporciona un camino nuevo a la reacción, compuesto de una serie de reacciones elementales, esta nueva trayectoria de reacción es a menudo más compleja, sin embargo, la suma de energías de activación de los pasos elementales de la reacción catalítica es inferior a la energía de activación que se requiere para efectuar la reacción no catalizada (ver figura 4).

Figura 4. Diagrama de energía de una reacción química: (a) no catalizada y (b) catalizada por C

Conviene aquí definir los fenómenos de catálisis homogénea y los de la catálisis heterogénea. En el primer caso el catalizador es un cuerpo disuelto en la fase reaccionante, mientras que en el segundo forma una fase distinta generalmente sólida, y la reacción se lleva a cabo en la superficie de contacto. Es relativamente más fácil definir los productos intermedios en los mecanismos homogéneos que los complejos superficiales que intervienen en la catálisis heterogénea.

En efecto, la acción catalítica es siempre explicable por medio de un mecanismo de reacción complejo, el catalizador interviene al menos en dos etapas en donde se combina y regenera sucesivamente. La etapa intermediaria, más lenta, impone su rapidez al proceso global.

3.1.6 Actividad catalítica

La actividad de un catalizador es relativamente fácil de medir por medio de una reacción dada, que en su ausencia no se verifica, y si se realiza es con una menor rapidez.

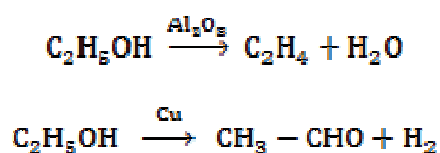
La actividad de un catalizador puede definirse como la rapidez de la reacción observada bajo condiciones determinadas (presión y temperatura) referidas a un parámetro característico del catalizador (masa, superficie específica, sitio activo, etc.). Se trata de una medida empírica que permite comparar dos catalizadores similares.

3.1.7 Selectividad catalítica

La selectividad de un catalizador interviene cuando el sistema a transformar puede evolucionar, bajo las condiciones de operación, en muchas direcciones termodinámicas posibles.

El catalizador favorece fuertemente a una de estas reacciones. La selección del mismo permite orientar la transformación a voluntad.

Tenemos como ejemplo la descomposición del etanol para ilustrar esta propiedad: este alcohol, a 400 °C y a presión atmosférica, se puede deshidratar o deshidrogenar:



La primera reacción es catalizada por la alúmina y la segunda por el cobre. En general, la selectividad hacia un compuesto determinado (x) a partir de un reactivo A se puede expresar como:

$$S_{x/A} = \frac{(\text{Cantidad de } x)}{(\text{Cantidad desaparecida de } A)} = \frac{[x]}{[A_0] - [A]} \quad (3.6)$$

Este efecto de orientación es la propiedad más preciada de los catalizadores, y explica el porqué de la simplicidad de las reacciones catalizadas en relación con las no catalizadas. De esta forma la descomposición térmica del etanol, a 600 °C, origina una mezcla de agua, aldehído, etileno e hidrogeno, mientras que la misma descomposición en presencia de alúmina forma etileno y agua con rendimiento casi cuantitativo.

3.2 Clases de catálisis y variables que afectan la velocidad de reacción

3.2.1 Catálisis homogénea

En el sentido más amplio del término, la catálisis homogénea tiene lugar cuando los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase, sea líquida o gaseosa. En la catálisis homogénea se tiene un acceso más fácil al mecanismo de reacción y por consecuencia se puede dominar mejor el proceso catalítico correspondiente. Otra ventaja de este tipo de catálisis es la ausencia de efectos de envenenamiento tan frecuentes en el caso de la catálisis heterogénea, y que obliga a tratamientos costosos de eliminación de impurezas. Finalmente, el último impulso que han dado los complejos organometálicos a la catálisis homogénea ha sido decisivo en su aplicación industrial a gran escala.

Tanto en el estudio como en la aplicación de una catálisis homogénea en solución no se debe perder de vista que la velocidad no depende directamente de sus concentraciones sino de sus actividades, ya que la presencia de especies ajenas al acto catalítico puede influenciarlas. Así por ejemplo se observa a menudo que al cambiar el solvente la velocidad de reacción se ve afectada, esto comúnmente se explica por un efecto de solvatación o interacciones electrostáticas.

La catálisis homogénea por complejos mononucleares de metales de transición ha tenido un impulso industrial importante en los últimos 30 años debido a que al emplear estos procesos es posible obtener altos rendimientos, así como productos de alta pureza. Algunos de los procesos más importantes en su aplicación industrial que utilizan complejos organometálicos [47] son:

- 1) Proceso Reppe de carbonilación de olefinas: ácido acético.
- 2) Polimerización de olefinas: polietileno
- 3) Adición de olefinas: polibutadieno
- 4) Oxidación de olefinas: óxido de propileno
- 5) Oxidación de alcanos y arenos: ácido tereftálico, adípico
- 6) Polimerización-condensación: fibra de poliéster.

Estas reacciones catalíticas presentan la particularidad de proceder a bajas temperaturas con selectividades elevadas, esto se logra mediante la selección adecuada del metal de transición, de los ligandos, del disolvente y de las condiciones de reacción. Esto es reflejo nuevamente del conocimiento mecanístico que caracteriza a la catálisis homogénea y que permite optimizar el proceso conociendo los ciclos catalíticos completos.

Uno de los inconvenientes de la catálisis homogénea es la dificultad de separar el catalizador del medio reaccionante, lo que presenta un mayor costo que el de los procesos heterogéneos convencionales.

Con base en esta inconveniencia se han intentado diseñar "catalizadores homogéneos soportados", en los cuales se desea inmovilizar el complejo metálico activo sobre un soporte como sílice, alúmina o carbón. Sin embargo en muchos casos esto no es posible, ya que la entidad catalítica activa no es el complejo inicialmente introducido a la reacción, sino una

especie derivada de él. La catálisis homogénea en solución (fase líquida) ha sido objeto de numerosos estudios y dentro de ella la catálisis ácido-base tiene un lugar muy importante.

La catálisis ácido-base fue de los primeros fenómenos catalíticos observados por investigadores como Ostwald, Arrhenius, Brönsted, Euler, etc. La constatación de que la presencia de un ácido aceleraba u orientaba ciertas reacciones químicas fue el inicio para una serie de investigaciones realizadas a fines del siglo antepasado e inicios del pasado siglo, que se tradujeron en una serie de numerosas aplicaciones industriales como la esterificación, la saponificación, la hidrólisis, la halogenación, la condensación, etc.

3.2.2 Catálisis enzimática

Las reacciones químicas que ocurren en los sistemas vivientes son tan variadas como complejas. Sin embargo, la naturaleza provee velocidades de reacción en condiciones por demás suaves, que harían avergonzar al mejor químico. La mayoría de las reacciones que ocurren en los sistemas vivos son catalizadas por proteínas conocidas con el nombre de enzimas. Cientos de enzimas han sido aisladas y probablemente existen cientos de miles más en la naturaleza. Su estructura es muy compleja, y puede ser representada como se muestra en la figura 5.

Las enzimas reciben su nombre en función de su actividad específica, así, por ejemplo, la enzima "ureasa" cataliza con eficiencia la hidrólisis de la urea, las proteasas actúan sobre las proteínas, las amidasas sobre las amidas, etc. Todas las enzimas desde el punto de vista químico son proteínas, pero pueden asociarse con sustancias no proteínicas, llamadas coenzimas o grupos prostéticos, que son esenciales para la acción de la enzima. A veces las enzimas son inactivas catalíticamente, si no se encuentran en presencia de ciertos iones metálicos. A la luz de muchos estudios se ha logrado establecer que no toda la molécula de proteína presenta actividad

catalítica, sino únicamente una región relativamente pequeña, la cual se denomina centro activo. Los mecanismos de reacción de las enzimas son muy complejos, implicando un número de etapas elementales cada una de las cuales puede incluir interacciones complejas entre varios grupos de las moléculas de la enzima y el sustrato. En las reacciones catalizadas por enzimas las velocidades de reacción, así como los mecanismos se ven afectados por cambios en la concentración, el pH y la temperatura.

En la elucidación de los mecanismos de reacción de las enzimas, y principalmente aquellas que involucran un ion-metálico o metaloenzimas, se requiere conocer: 1) La afinidad de los reactantes, las coenzimas y los cofactores; 2) Las constantes de velocidad para cada paso; 3) Las relaciones geométricas tridimensionales entre los reactantes, las coenzimas en relación a los sitios catalíticamente importantes de la enzima; y 4) el mecanismo de cada paso, es decir los arreglos atómicos y electrónicos. El mecanismo químico está determinado por el tipo de rompimiento y formación de enlaces que lleva a cabo la enzima [47].

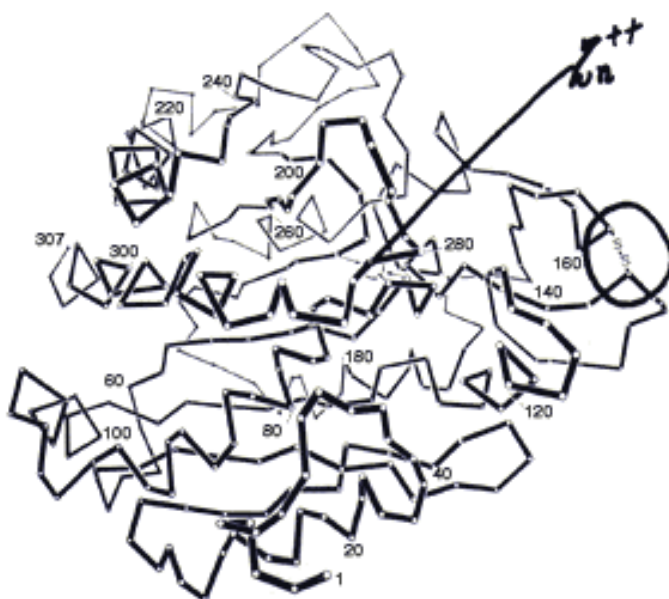


Figura 5. Estructura cristalina de la carboxipeptidasa A [47].

3.2.3 Catálisis heterogénea

El termino catálisis heterogénea se aplica a sistemas de reacción catalizados por un material en fase diferente a la del conjunto de especies reaccionantes. En seguida trataremos algunos sistemas gaseosos catalizados por sólidos. A este tipo de proceso suele denominársele catálisis por contacto.

El fenómeno de catálisis heterogénea involucra una serie de pasos como son el transporte de reactivos a la superficie catalítica, el contacto-reacción química y el paso de productos a la fase gaseosa, la etapa más lenta impone su rapidez al conjunto de etapas.

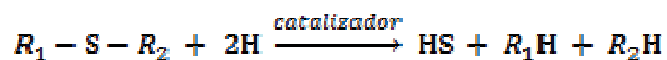
Para que un estudio sea válido desde el punto de vista cinético químico, es necesario conjuntar las condiciones apropiadas para que el paso de contacto-reacción sea el más lento.

La masa de contacto, como se llamó en un principio al material o materiales que catalizan una reacción, está formada por diversas entidades que cumplen una función específica. Tenemos como ejemplo un catalizador utilizado en la reacción de hidrodesulfuración aplicada a escala industrial en la petroquímica [47]:

	% peso
MoO ₃	13.5
CoO	2.8
NiO	0.03
Al ₂ O ₃	80.9
SiO ₂	2.8

Tabla I. Concentración en peso de los compuestos presentes en un Catalizador industrial utilizado en hidrodesulfuración.

En este caso, el MoO₃ es la especie activa, es decir, la que activa el átomo de azufre contenido en diversas estructuras moleculares para hacerlo reaccionar con hidrógeno; en forma general la reacción que se verifica es la siguiente:



Los óxidos de níquel y cobalto cumplen la función de promotores de la actividad de hidrodesulfuración de la especie activa. Como se observa, la reacción de hidrodesulfuración comprende las reacciones de hidrogenación y de hidrogenólisis; es decir, la saturación de hidrocarburos y la hidrogenación del azufre, el cobalto y el níquel contribuyen en la formación de los sitios adecuados para efectuar ambas reacciones.

La alúmina, Al_2O_3 , es empleada como soporte, los soportes de los catalizadores fueron originalmente empleados para dispersar el material catalíticamente activo. Se suponía que el soporte era inerte y que sus funciones se limitaban simplemente a soportar el catalizador, la mayoría de los soportes retardan o evitan la cristalización (sinterización) del catalizador y, por lo tanto, alargan su vida útil. Algunos soportes no son inertes, aunque aparentemente son sólo soportes, en realidad forman parte vital del catalizador. Por ejemplo, el catalizador considerado puede parecer Mo, Ni y Co soportados en alúmina, sin embargo, estos metales sobre otros soportes no tienen las mismas características catalíticas que presentan sobre la alúmina. Un comportamiento análogo al anterior se presenta en el catalizador de cromo sobre alúmina ($\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$) utilizado en oxidación [47].

Finalmente el óxido de silicio (SiO_2) es agregado para reforzar la estabilidad de la alúmina. A este tipo de componentes se les llama promotores texturales, la textura comprende todo el conjunto de características físicas de la superficie catalítica: área específica (m^2/g), volumen de poros (cm^3/g), distribución de radios de poros, tamaño de partícula, por mencionar algunas.

El uso de catalizadores soportados se ha generalizado por las ventajas que representan, las cuales incluyen entre otras: mayor estabilidad (particularmente durante la regeneración) y un contacto más efectivo sobre los componentes activos y la fase gaseosa. Los soportes se

presentan en forma de esferas, cilindros, anillos, pastillas, trilobulares, etc., y sus dimensiones son determinadas por las condiciones de operación (caída de presión en el reactor o variaciones de temperatura). Además, deben tener la resistencia mecánica necesaria para poderlos usar en procesos de lecho fijo o removible [47].

3.2.3.1 Clasificación de catalizadores

Para situarnos dentro del campo de la catálisis heterogénea desde el punto de vista de la diversidad de catalizadores, podemos citar la clasificación de Rogiskii, que divide los sólidos en dos clases:

➤ Catalizadores conductores de corriente eléctrica

Estos sólidos incluyen metales (Ni, Co, Mo, etc.) y a un importante grupo de compuestos llamados semiconductores, porque su conductividad aumenta con la temperatura (NiO, Cr₂O₃, ZnO, etc.).

Los cuerpos poseen cargas móviles que abarcan toda la masa del sólido, lo que explica cierto número de propiedades fisicoquímicas, entre ellas la conductividad eléctrica y la adsorción de la luz (cuerpos coloridos).

Las propiedades catalíticas de conductores y semiconductores son similares: activos en las reacciones de hidrogenación, deshidrogenación y oxidación, además actúan fuertemente con los gases simples (H₂, O₂, CO, ..., etc.).

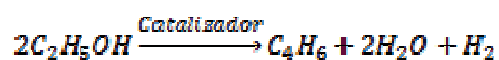
➤ Catalizadores no conductores (aislantes)

Son cuerpos iónicos, cristalizados la mayoría de las veces, o geles amorfos sin cargas móviles en la masa. La conductividad eléctrica que aparece en altas temperaturas se debe a una migración de iones, análoga a la electrólisis. La temperatura en la que la catálisis se lleva a

cabo, no tiene importancia en esta conductividad. Los sólidos aquí mencionados son, por la misma causa, generalmente incoloros.

Los sólidos aislantes catalizan reacciones generalmente atribuibles a los ácidos en catálisis homogénea: isomerización, deshidratación, alquilación, descomposición termica, etc. El prototipo de este tipo de catalizadores es la sílice-alúmina, gel compuesto que se obtiene coprecipitando el sulfato de aluminio con el silicato de sodio.

Consideremos finalmente el caso de los catalizadores complejos, es decir, los que contienen fases con diversas propiedades, como el catalizador de Libendeff [47], que convierte el etanol en butadieno:



En este proceso se verifica simultáneamente (o sucesivamente) la deshidrogenación y la deshidratación. El sólido catalítico está formado por óxido de zinc, sílice y alúmina (ZnO , SiO_2 , Al_2O_3); observamos un semiconductor y un silicato-alúmina. Se puede adjudicar a estos compuestos las reacciones respectivas, sin embargo, se considera que la reacción tendrá lugar sobre una fase única compleja.

Los catalizadores complejos multifásicos plantean en cada caso problemas particulares para los cuales no se puede dar una solución generalizada.

3.3 Adsorción sobre una superficie sólida

Antes de abordar el estudio de adsorción, es conveniente mencionar que un sólido puede poseer una gran área de contacto, dependiendo de su tamaño de partícula y de la porosidad del mismo. Mientras más pequeña sea una partícula, más grande será su área superficial.

La porosidad es una propiedad de la textura muy importante puesto que la superficie de contacto en los sólidos porosos está constituida por las paredes de cavernas internas del sólido. En los sólidos utilizados como soportes o catalizadores, el área externa es mínima en relación con el área interna de contacto. Además, el tamaño interno de los poros predetermina la forma de transporte de reactivos y productos entre las fases fluida y adsorbida.

Se le llama adsorción a la fijación (sorción) de moléculas de fluidos en la superficie de un sólido sin que haya penetración del fluido hacia el interior del sólido. La catálisis heterogénea presupone la adsorción de, al menos, uno de los constituyentes del medio reaccionante pero se trata de un tipo bien determinado de adsorción.

Se distinguen, en efecto, dos tipos de adsorción. En el primer caso, las ligaduras entre el adsorbato (sustancia adsorbida) y el adsorbente son enlaces tipo de van der Waals, poniendo en juego; en consecuencia, energías débiles del orden de algunas kilocalorías por mol. Este tipo de adsorción es llamado adsorción física o bien fisisorción. En el segundo caso, intervienen verdaderos enlaces químicos entre el adsorbato y el adsorbente. Las energías puestas en juego son generalmente mucho más elevadas ya que son del orden de las que intervienen en las reacciones químicas; es decir, algunas decenas de kilocalorías por mol (20-100 kcal/mol). La adsorción correspondiente es la llamada adsorción química o quimisorción.

Estos dos tipos de adsorción pueden ser puestos en evidencia para el mismo sistema adsorbato-adsorbente cuando se determinan a diferentes temperaturas los volúmenes adsorbidos (V_a) vs T , bajo una presión fija (véase la figura 6).

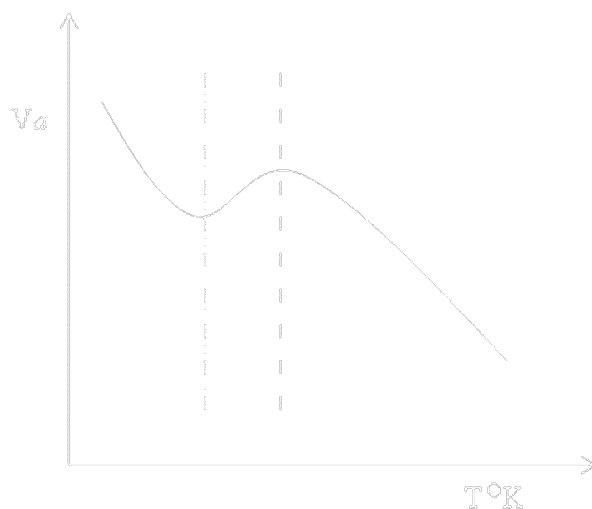


Figura 6. Trayectoria clásica de una isóbara de adsorción.

Las tres secciones de la isóbara se interpretan de la manera siguiente: a bajas temperaturas se observa un equilibrio de adsorción-desorción que es exotérmico en el sentido de la adsorción (dV_a/dT negativo), razón por la cual esta rama es descendente y corresponde a la fisisorción, a temperaturas más elevadas existe otra rama de la curva que es también descendente y que traduce de nuevo un equilibrio de adsorción-desorción exotérmico en el sentido de la adsorción y que corresponde a la quimisorción, en cuanto a la rama intermedia ascendente, ésta traduce estados de falso equilibrio [47].

A grosso modo, se puede decir que es la quimisorción la que interviene en el rango de temperaturas bajo las cuales tiene lugar la catálisis; es decir, la etapa intermediaria indispensable en el proceso global. Sin embargo, el estudio de la fisisorción no puede ser ignorado ya que de éste se obtienen datos valiosos sobre la textura del catalizador.

3.4 Fisorción

Esquemáticamente la fisorción es similar a una condensación sobre la superficie adsorbente. Existe formación de enlaces de van der Waals no solamente entre las moléculas de fluido y la superficie, sino también entre las mismas moléculas del fluido.

Estas moléculas se aglomeran unas sobre otras, el número de capas sucesivas que se forman aumenta a medida que se eleva la presión parcial del adsorbato hasta su valor máximo p_o , que es la presión de vapor saturante a la temperatura del experimento; en este momento existe (salvo en caso de retardo) condensación de líquido a través de todo el espacio, dicho de otra forma, existe un número infinito de capas de moléculas adsorbidas.

De esta forma, cuando un sólido altamente disperso se expone dentro de un espacio cerrado a un gas o a un vapor, a presión y temperatura definidas, el sólido comienza adsorber el gas. Esto se manifiesta por una reducción gradual de la presión del gas. La cantidad del gas así adsorbido puede ser calculada a partir de la caída de presión por medio de las leyes del estado gaseoso, si los volúmenes del recipiente y el sólido son conocidos.

La cantidad adsorbida por gramo de sólido (V_a) depende de la presión del gas en el equilibrio p , de la temperatura T y también de la naturaleza del gas y del sólido. Para un gas y un sólido que se mantienen a una temperatura fija, la isoterma de adsorción tendrá la forma siguiente:

$$V_a = f(p)_{T, \text{gas}, \text{sólido}} \quad (3.7)$$

En términos generales, la expresión matemática de la isoterma involucra parámetros importantes, como son: área específica, volumen de poro y distribución del tamaño de éstos.

3.5 Área superficial total y distribución porosa de sólidos

La adsorción física es una de las aplicaciones técnicas más importantes para conocer la estructura interna de los poros de un sólido (tamaño, forma y distribución), también sirve para determinar la contribución que aportan al valor del área superficial.

Es una técnica sencilla y confiable, está presente cuando un gas o un líquido (adsorbato), este en contacto íntimo con el sólido (adsorbente); por ejemplo, nitrógeno, argón, agua o alcoholes, el más usado y apropiado es el nitrógeno. El mecanismo de adsorción ocurre con el llenado del volumen de microporos (si están presentes), seguido por adsorción capa por capa en meso y macro poros, para obtener datos experimentales y reproducir isotermas de adsorción.

3.5.1 Teoría de Langmuir

La adsorción física surgió a partir de las teorías cinéticas hechas por Langmuir, que van dirigidas hacia la medida del área superficial y se basan en predecir el número de moléculas adsorbidas requeridas para cubrir totalmente el sólido con una sola capa molecular, por lo tanto el área superficial será el producto del número de moléculas de una monocapa completa, multiplicado por el área transversal de una molécula de adsorbato.

Langmuir se basó en la teoría cinética de los gases para determinar el número de moléculas en cada cm^2 de superficie por segundo.

$$L = \frac{Np}{(2\pi MRT)^{1/2}} \quad (3.8)$$

Donde:

L = numero de moléculas en cada cm^2 de superficie

N = numero de Avogadro.

p = presión del adsorbato.

M = peso molecular del adsorbato

R = constante del gas.

T = temperatura.

Si se determina la fracción de los sitios ocupados θ_1 y la fracción de sitios vacíos θ_0 (es decir, con moléculas no adsorbidas), de tal manera que $\theta_1 + \theta_0 = 1$, entonces la velocidad con la que se adhieren las moléculas por cada cm^2 de superficie es:

$$L_{ads} = a_1 k p \theta_0 \quad (3.9)$$

a_1 es el coeficiente de condensación y representa la fracción de moléculas que será adsorbida bajo colisión con la superficie.

La velocidad de evaporación de las moléculas adsorbidas que salen de cada cm^2 de superficie está dada por:

$$L_{des} = L_m \theta_1 \gamma_1 e^{-E/RT} \quad (3.10)$$

Donde:

L_m = número de moléculas adsorbidas por unidad de área en una monocapa completa.

θ_1 = fracción de superficie ocupada por una molécula adsorbida.

E = energía de adsorción.

γ_1 = frecuencia de oscilación de la molécula en una dirección normal a la superficie.

De manera que:

$L_m \theta_1$ es el número de moléculas adsorbidas por cm^2 , y multiplicado por γ_1 es la velocidad a la cual un número de moléculas salen de la superficie, el término $e^{-E/RT}$ representa

la energía de una molécula adsorbida necesaria para superar la red potencial de atracción de la superficie y poder salir de ella.

Se supone un estado de equilibrio dinámico, en el cual la velocidad a la que llegan las moléculas a partir de la fase gas y que se condensan dentro de los sitios vacíos, es igual a la velocidad en la que las moléculas se evaporan a partir de los sitios ocupados.

Así, para el equilibrio;

$$a_1 k p \theta_0 = L_m \theta_1 \gamma_1 e^{-E/RT} \quad (3.11)$$

como,

$$\theta_0 = 1 - \theta_1 \quad (3.12)$$

entonces,

$$\theta_1 = \frac{a_1 k p}{a_1 k p + L_m \gamma_1 e^{-E/RT}} \quad (3.13)$$

y si,

$$\beta = \frac{a_1 k}{L_m \gamma_1} e^{-E/RT} \quad (3.14)$$

sustituyendo la ecuación (3.14) en (3.13), obtenemos:

$$\theta_1 = \frac{\beta p}{1 - \beta p} \quad (3.15)$$

La ecuación (3.15) es la ecuación familiar de Langmuir cuando la adsorción es limitada únicamente a una monocapa.

La suposición implícita en la ecuación (3.14) es que la energía de adsorción E es constante, lo que implica una superficie energéticamente uniforme hasta completar una monocapa cubierta de adsorbato, se puede escribir:

$$\theta_1 = \frac{L}{L_m} \quad (3.16)$$

3.5.2 Teoría de Brunauer, Emmett y Teller (BET)

Esta teoría trata de explicar cuantitativamente las isothermas de adsorción con el objetivo de encontrar al volumen de la monocapa, que es utilizado para calcular el valor del área superficial total.

Brunauer, Emmett y Teller [48], en 1938, extendieron la teoría cinética de Langmuir, de adsorción en multicapas, durante los procesos de adsorción física a presiones relativas muy bajas, donde los primeros sitios a ser cubiertos son los más energéticos.

Estos sitios con más alta energía sobre una superficie se encuentran en los poros más estrechos donde las paredes de los poros suministran fuerzas potenciales. En general los sitios más energéticos son cubiertos primero y después los de menos potencial. Conforme la presión se incrementa, la superficie se va cubriendo progresivamente, y la probabilidad de que una molécula de gas pueda chocar y se adhiera sobre la molécula atada previamente, se incrementa.

En realidad, antes de completar la superficie cubierta, empieza la formación de la segunda y así sucesivamente con las capas de arriba, no existe en realidad una presión en la que la superficie sea cubierta con exactitud para formar una monocapa. Es un hecho que, exactamente, una capa monomolecular completa, en realidad nunca se forma.

Para adoptar el mecanismo de Langmuir y extenderlo a la segunda capa, Brunauer, Emmett y Teller tuvieron que hacer algunas suposiciones para poder desarrollar su bien conocida ecuación para la adsorción de multicapas, la cual tiene un uso generalizado que se ha practicado desde entonces.

Ahora bien, si se extendiera el mecanismo Langmuir a multicapas, cada una tendría un valor propio de a , γ , E . y consecuentemente se hace complicado llegar a calcular la cantidad adsorbida, por lo cual Brunauer, Emmett y Teller hicieron tres suposiciones:

- a) en todas las capas, excepto la primera, el calor de adsorción es igual al calor molar de licuefacción $E_i = E_L$ para $i \geq 2$,
- b) en todas las capas, excepto la primera, las condiciones de evaporación y condensación son idénticas, es decir que los valores de las constantes serán:

$$\gamma_2 = \gamma_3 = \gamma_4 \dots = \gamma_i \text{ y } a_2 = a_3 = a_4 \dots = a_i \quad (3.17)$$

- c) que cuando $P = P_0$, el adsorbato es tomado como un volumen líquido sobre la superficie del sólido, es decir, que el número de capas llega a ser infinito (P_0 = presión de vapor de saturación).

3.5.3 La ecuación de Brunauer, Emmett y Teller

El tratamiento desarrollado por BET, desde el punto de vista cinético, fue enfocando su atención en el proceso de intercambio entre las moléculas en la fase gaseosa y las moléculas adsorbidas. En la figura 7 encontramos la representación del momento en que el sistema se encuentra en equilibrio para una presión dada.

Para deducir la ecuación de BET, se considera el uso de la teoría de Langmuir y la ecuación (3.11), como punto de partida para describir el equilibrio entre el vapor y el adsorbato, donde el número de moléculas que se adsorben es igual al número de moléculas que se evaporan de la superficie limpia:

$$a_1 k_p \theta_0 = L_m \theta_1 \gamma_1 e^{-E/RT} \quad (3.18)$$



Figura 7. Representación grafica del modelo de adsorción BET [47].

La cantidad de moléculas condensadas en la fracción de superficie, θ_1 , más la cantidad de moléculas que se evaporan de θ_1 , es igual a la cantidad de moléculas que se condensa en la fracción de superficie θ_0 , más la cantidad de moléculas que se evaporan de θ_2 :

$$a_2kp\theta_1 + L_m\theta_1\gamma_1 e^{-E/RT} = a_1kp\theta_0 + L_m\theta_2\gamma_2 e^{-E_2/RT} \quad (3.19)$$

Ahora, por analogía de (3.11), se tiene que la velocidad de moléculas, a partir de la fase gaseosa sobre las moléculas ya adsorbidas en la primera capa, deberá ser igual a la velocidad de evaporación a partir de la segunda capa, es decir:

$$a_2kp\theta_1 = L_m\theta_2\gamma_2 e^{-E_2/RT} \quad (3.20)$$

Y de manera similar para θ_2 :

$$a_3kp\theta_2 = L_m\theta_3\gamma_3 e^{-E_3/RT} \quad (3.21)$$

En general, para la capa i tenemos:

$$a_i kp\theta_{i-1} = L_m\theta_i\gamma_i e^{-E_i/RT} \quad (3.22)$$

La teoría BET asume que γ , E y a permanecen constantes para la segunda capa y las demás capas arriba. Esta suposición es justificable únicamente en los grupos de la segunda capa

y demás capas superiores, siendo equivalentes al estado liquido. Indudablemente, es válido para las capas más lejanas a la superficie, pero es cuestionable para las capas cercanas a la superficie debido a que hay fuerzas de polarización.

Sin embargo, usando esta suposición se puede escribir una serie de ecuaciones, usando E_L como la energía de licuefacción [47]:

$$a_1 kp \theta_0 = L_m \theta_1 \gamma_1 e^{-E_L/RT} \quad (3.23)$$

$$a_2 kp \theta_1 = L_m \theta_2 \gamma_2 e^{-E_L/RT} \quad (3.24)$$

$$a_3 kp \theta_2 = L_m \theta_3 \gamma_2 e^{-E_L/RT} \quad (3.25)$$

En forma general para la 2 y hasta la capa i , tenemos:

$$a_2 kp \theta_{i-1} = L_m \theta_i \gamma_2 e^{-E_L/RT} \quad (3.26)$$

De esto se deduce que:

$$\frac{\theta_1}{\theta_0} = \frac{a_1 kp}{L_m \gamma_1 e^{-E_L/RT}} = \alpha \quad (3.27)$$

$$\frac{\theta_2}{\theta_1} = \frac{a_2 kp}{L_m \gamma_2 e^{-E_L/RT}} = \beta \quad (3.28)$$

$$\frac{\theta_3}{\theta_2} = \frac{a_2 kp}{L_m \gamma_2 e^{-E_L/RT}} = \beta \quad (3.29)$$

$$\frac{\theta_i}{\theta_{i-1}} = \frac{a_2 kp}{L_m \gamma_2 e^{-E_L/RT}} = \beta \quad (3.30)$$

Entonces:

$$\theta_1 = \alpha \theta_0 \quad (3.31)$$

$$\theta_2 = \beta \theta_1 = \alpha \beta \theta_0 \quad (3.32)$$

$$\theta_3 = \beta\theta_2 = \alpha\beta^2\theta_0 \quad (3.33)$$

$$\theta_i = \beta\theta_{i-1} = \alpha\beta^{i-1}\theta_0 \quad (3.34)$$

El número total de moléculas adsorbidas en el equilibrio es:

$$L = L_m\theta_1 + 2L_m\theta_2 + \dots + iL_m\theta_i \quad (3.35)$$

$$L = L_m(\theta_1 + 2\theta_2 + \dots + i\theta_i) \quad (3.36)$$

Sustituyendo a $\theta_1, \theta_2 \dots \theta_i$ para las ecuaciones (3.31-3.34) obtenemos:

$$\frac{L}{L_m} = \alpha\theta_0 + 2\alpha\beta\theta_0 + 3\alpha\beta^2\theta_0 + \dots + i\alpha\beta^{i-1}\theta_0 \quad (3.37)$$

$$\frac{L}{L_m} = \alpha\theta_0(1 + 2\beta + 3\beta^2 + \dots + i\beta^{i-1}) \quad (3.38)$$

En vista que α y β serán considerados como constantes se puede escribir que:

$$\alpha = C\beta \quad (3.39)$$

Usando en combinación las ecuaciones (3.27-3.30) se ha propuesto la definición para C mediante la siguiente ecuación:

$$C = \frac{\alpha_1\gamma_2}{\alpha_2\gamma_1} e^{(E_1 - E_L)/RT} \quad (3.40)$$

Sustituyendo $C\beta$ en la ecuación (3.38) se obtiene:

$$\frac{L}{L_m} = C\theta_0(\beta + 2\beta^2 + 3\beta^3 + \dots + i\alpha\beta^i) \quad (3.41)$$

El procedimiento de la sumatoria es:

$$\sum_{i=1}^{\infty} i\beta^i = \frac{\beta}{(1-\beta)^2} \quad \therefore \quad \frac{L}{L_m} = \frac{C\theta_0\beta}{(1-\beta)^2} \quad (3.42)$$

Necesariamente:

$$1 = \theta_0 + \theta_1 + \theta_2 + \dots + \theta_i \quad (3.43)$$

Entonces:

$$\theta_0 = 1 - (\theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \dots + \theta_i) = 1 - \sum_{i=1}^{\infty} \theta_i \quad (3.44)$$

Sustituyendo la ecuación (3.44) en (3.42) obtenemos:

$$\frac{L}{L_m} = \frac{C\beta}{(1-\beta)^2} \left(1 - \sum_{i=1}^{\infty} \theta_i \right) \quad (3.45)$$

Reemplazando a θ_i , de la ecuación (3.45) por $\alpha\beta_{i-1}\theta_0$ a partir de la ecuación (3.34) obtenemos:

$$\frac{L}{L_m} = \frac{C\beta}{(1-\beta)^2} \left(1 - \alpha\theta_0 \sum_{i=1}^{\infty} \beta^{i-1} \right) \quad (3.46)$$

Introduciendo $C\beta$ de la ecuación (3.39) obtenemos:

$$\frac{L}{L_m} = \frac{C\beta}{(1-\beta)^2} \left(1 - C\theta_0 \sum_{i=1}^{\infty} \beta^i \right) \quad (3.47)$$

La sumatoria de la ecuación (3.47), es:

$$\sum_{i=1}^{\infty} \beta^i = \beta + \beta^2 + \dots + \beta^i = \frac{\beta}{1-\beta} \quad (3.48)$$

Entonces:

$$\frac{L}{L_m} = \frac{C\beta}{(1-\beta)^2} \left(1 - C\theta_0 \frac{\beta}{1-\beta} \right) \quad (3.49)$$

Reacomodando la ecuación (3.42) tenemos:

$$\frac{L}{L_m\theta_0} = \frac{C\beta}{(1-\beta)^2} \quad (3.50)$$

Por lo que la ecuación (3.49) se transforma en[47]:

$$\frac{L}{L_m} = \frac{C\beta}{(1-\beta)^2} \left(1 - C\theta_0 \frac{\beta}{1-\beta} \right) \cdot 1 = \frac{1}{\theta_0} \left(1 - C\theta_0 \frac{\beta}{1-\beta} \right) \quad (3.51)$$

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + \left(\frac{C\beta}{1-\beta} \right)} \quad (3.52)$$

3.6 Métodos de preparación de catalizadores

3.6.1 Método sol gel

La ruta de gelación (método sol-gel) es un proceso homogéneo que resulta de la transformación continua de una solución, la cual contiene un sólido precursor hidratado (hidrogel). El método sol-gel [49] promete bastantes ventajas sobre el de precipitación. Los diferentes pasos de preparación del método sol-gel han sido reconocidos por su versatilidad la cual muestra un mejor control de la textura, composición, homogeneidad y propiedades estructurales de los sólidos finales.

El método sol-gel representa un camino más directo en la preparación de una gran variedad de materiales a nanoescala. Los cuatro principales pasos en la preparación de un producto en particular por la vía sol-gel son: formación de un hidrogel, su desarrollo, remoción del solvente y aplicación de calor. La versatilidad de este método de preparación se basa en el número de parámetros que pueden ser manipulados en cada uno de estos pasos.

Las soluciones coloidales hidrofílicas son formadas por micelas que permanecen separadas por cargas eléctricas que se presentan sobre su superficie y en la solución envolvente. Estas cargas eléctricas crean fuerzas repelentes las cuales prohíben o evitan la coagulación de

micelas. En el punto en el cual ocurre la formación del hidrogel, llamado gelación, depende de la concentración de micelas, temperatura, fuerza iónica de la solución y especialmente del pH.

3.6.2 Catalizadores soportados

Los catalizadores soportados [49] consisten en dispersar una fase activa en un material que se utiliza para soportar dicha fase. La reacción catalítica se lleva a cabo en la superficie interna (en los poros) del catalizador. Los buenos soportes poseen generalmente una alta dispersión de los componentes catalíticos, así como una gran estabilidad térmica. Además el soporte debe permitir la producción de gran cantidad de partículas las cuales estén compuestas por cristales muy pequeños de la fase activa sintetizada, donde el soporte está evitando la unión de los componentes separados.

3.6.3 Importancia del soporte

El soporte juega un papel importante ya que existen muchas razones para usar los óxidos soportados; una de estas razones es que incrementa el área superficial. Frecuentemente los óxidos son preparados por calcinación a temperaturas relativamente altas que dan como resultado un sinterizado que se traduce en una pérdida del área superficial. Un soporte adecuado puede reducir el sinterizado. Algunas veces un soporte se puede usar como un medio conductor de calor. Este puede ser importante en ciertas reacciones de oxidación que posean grandes calores de reacción. Un soporte de alta conductividad térmica ayuda a remover el calor de su sitio de reacción, y reduce puntos calientes que usualmente disminuyen la selectividad. En un importante número de sistemas, el soporte proporciona una estructura para que el óxido se forme con cierta morfología deseada.

Es común que el soporte interactúe fuertemente con el óxido. La formación de una estructura en el soporte es el resultado de una interacción fuerte, que puede incluso causar cambios morfológicos.

La preparación de los soportes es muy atractiva, debido a que permite controlar la textura de los materiales, manteniendo inalterado el catalizador. Los métodos de preparación de catalizadores soportados más empleados son el de impregnación, intercambio iónico, adsorción y precipitación [49].

3.6.4 Método de impregnación

La impregnación [49] es el procedimiento donde cierto volumen de solución, la cual contiene el precursor de la fase activa, es puesta en contacto con un soporte sólido, el cual, en un paso subsecuente, es secado para remover el solvente. Existen dos métodos los cuales se diferencian dependiendo del volumen de solución que emplean: el de impregnación húmeda e impregnación incipiente. En impregnación húmeda es usado un exceso de solución, la cual después de cierto tiempo es separada del sólido y el solvente en exceso es removido por secado.

En el método de impregnación incipiente el volumen de la solución apropiado es igual o ligeramente menor que el volumen del poro del soporte. El control de operación debe ser muy preciso y puede ser necesario repetir la aplicación de la solución. La carga máxima es limitada por la solubilidad del precursor en la solución. Para ambos métodos la variable de operación es la temperatura, además se toma en cuenta la solubilidad del precursor, la viscosidad de la solución y el tiempo de humidificación. El perfil de concentración del componente impregnado depende de las condiciones de transferencia de masa dentro de los poros durante la impregnación y el secado.

3.6.5 Método solvotérmico

Con este nombre se agrupa una serie de técnicas en las que un líquido, en un recipiente cerrado, es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica (normalmente moderada). El líquido habitualmente es agua, y de ahí el nombre de “síntesis hidrotermica” con el que en la literatura suele aparecer denominada esta técnica; sin embargo, cada vez se van utilizando con mayor frecuencia otros líquidos: disolventes orgánicos, amoníaco líquido, hidracina, etc., por lo que conviene utilizar una denominación más general, la de síntesis solvotérmica [50]. De este modo se han preparado una gran variedad de materiales y conviene recordar que un número bastante grande de minerales se han formado por vía hidrotermal, es decir, con el curso de presión y temperatura en un medio acuoso probablemente muy heterogéneo desde el punto de vista composicional.

A diferencia de los métodos citados anteriormente, la disolución de los reactivos juega aquí un papel fundamental; de hecho el objetivo de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema y así se logran disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales (por ejemplo la sílice, aluminosilicatos, titanatos, sulfuros, etc).

Los diferentes pasos de preparación del método solvotérmico otorgan gran versatilidad al momento de preparar los materiales, los cuales muestran un mejor control de la textura, composición, homogeneidad y propiedades estructurales de los sólidos finales.

IV. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiales

Se utilizaron sales de cloruro de níquel hexahidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.98%, w/w pureza), nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.98%, w/w pureza), tiosulfato de sodio pentahidratado ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 99.99%, w/w pureza), hidróxido de sodio (NaOH, 99.9%, w/w pureza), además se utilizó como soporte alúmina (Al_2O_3 , 99.9%, w/w pureza), suministrados por Alfa Aesar.

Se utilizaron como solventes hidracina monohidratada ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 99+%, w/w pureza) y etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99.9%, v/v pureza), adquiridos de Sigma Aldrich y Alfa Aesar, respectivamente.

4.2 Preparación de los catalizadores

4.2.1 Preparación de nano-níquel (M1)

La muestra de nano-níquel autoportado fue preparada siguiendo el proceso descrito en la literatura para el método sol-gel [49]. La muestra fue preparada por adición de cloruro de níquel hexahidratado, disuelto en etanol concentrado, después se le agregó una solución al 80 % v/v $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, en el siguiente paso se le añadió una solución alcalina de NaOH. La reacción fue agitada por 6 hrs y calentada a 393 K, resultando un precipitado de color negro (catalizador) el cual fue separado por centrifugación y secado a 343 K.

4.2.2 Preparación de sulfuro de níquel (M2)

Se preparó una muestra de sulfuro de níquel autoportado por el método sol-gel. La muestra se preparó por adición de cloruro de níquel hexahidratado, disuelto en una solución al 80 % v/v $\text{N}_2\text{H}_4\text{-H}_2\text{O}$, después se le agregó de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-5H}_2\text{O}$. La solución se agitó por 4 hrs, resultando en una solución coloidal que fue puesta en un reactor de teflón, donde se llevó a cabo la reacción a 393 K por 6 hrs. De esta manera, se obtuvo un precipitado de color negro (catalizador) el cual se separó por centrifugación y secado a 343 K.

4.2.3. Preparación de sulfuro de níquel (M3)

Se preparó una muestra de sulfuro de níquel autoportado siguiendo el proceso descrito en la literatura por el método solvotérmico [50]. La muestra se preparó por adición de cloruro de níquel hexahidratado, disuelto en etanol concentrado, después se le agregó una solución al 80 % v/v $\text{N}_2\text{H}_4\text{-H}_2\text{O}$, además de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-5H}_2\text{O}$, y posteriormente se le añadió una solución alcalina de NaOH. La reacción se agitó por 6 hrs y se calentó a 393 K. Resultando un precipitado de color negro (catalizador) que se separó por centrifugación y secado a 343 K.

4.2.4 Preparación de sulfuro de níquel $\text{NiS}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (M4 y M5)

Se prepararon dos tipos de catalizadores soportados en alúmina, los cuales tenían la misma concentración de Ni (5% en w/w con respecto a la alúmina) y además se prepararon con diferente cantidad de S. La T126 Girdler-alúmina, con área superficial específica SBET $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, volumen total de poro de $0.365\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ y tamaño de partícula de 0.84-1.10 mm, se usó como soporte. El catalizador soportado de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se preparó por impregnación incipiente [18] de la alúmina con una solución acuosa que contenía la cantidad apropiada de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{-6H}_2\text{O}$

en un evaporador rotatorio. La suspensión se agitó y calentó a 343 K hasta completar la evaporación del agua. Una vez realizada la impregnación, la muestra se secó a 393 K por 2 hrs, y posteriormente se realizó la calcinación de la muestra. Las condiciones de la calcinación fueron 673 K por 4 hrs usando una rampa de 5 K/min, obteniendo un sólido de color gris. Después de haber sido calcinada la muestra, se dividió para elaborar dos catalizadores. Primero se procedió a reducir el óxido de níquel que se encuentra presente en una de las dos muestras calcinadas, utilizando la técnica de TPR con flujo de hidrógeno a 873 K por 1 hr empleando una rampa de 5 K/min. De esta manera se obtuvo un sólido de color negro Ni/Al₂O₃ (muestra, M4). Por otra parte, la segunda parte de la muestra se sulfuró con H₂S/H₂ al 20% v/v, a 673K por 4hrs, utilizando una rampa de 5K/min y logrando así la obtención de un sólido de color negro NiS_x/Al₂O₃ (muestra, M5).

4.3 Descripción de las técnicas de caracterización física de los materiales

Las propiedades catalíticas de una superficie se determinan por su composición y estructura a escala atómica. Por lo tanto, los estudios fundamentales de los catalizadores a base de Ni se llevaron a cabo a ese nivel. La caracterización de una superficie catalítica trata los aspectos relacionados con la ciencia de superficies, la adsorción sobre las superficies y los mecanismos de reacción.

4.3.1 Medición del área superficial

La manera más sencilla de medir el área de la superficie es conocer el número de moléculas que pueden ser depositadas en su superficie. Este fenómeno físico se conoce como fisisorción, que es el nombre que se le da al tipo de adsorción física

El área superficial de los catalizadores de Ni, fue calculadas por fisisorción de nitrógeno en un sistema de adsorción de gas, modelo Autosorb, de marca Quantachrome, y utilizó la isoterma de adsorción BET para el nitrógeno a 77 K, con un valor de 0.164 nm^2 de sección transversal para la molécula de nitrógeno. Antes de realizar las medidas del área, las muestras fueron desgasificadas con argón a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h.

4.3.2 Técnicas de temperatura programada

Una reacción catalítica heterogénea empieza con la adsorción de los gases reaccionantes sobre la superficie del catalizador. Las especies adsorbidas reaccionan sobre la superficie generalmente en varios pasos consecutivos. Finalmente los productos se desorben de la superficie hacia la fase gaseosa, dejando libres nuevamente los sitios activos sobre la superficie

para el siguiente ciclo catalítico. Por lo tanto, el mecanismo catalítico que ocurre en las reacciones catalíticas heterogéneas es básicamente un fenómeno de la superficie.

La función del catalizador es proporcionar una trayectoria energética favorable para la reacción deseada, en la que las barreras de activación de todos los pasos intermedios sean más bajas. Los centros activos en la superficie de los catalizadores y su probable naturaleza química han sido estudiados ampliamente [51].

4.3.2.1 Reducción a temperatura programada

La reducción es un paso inevitable en la preparación de los catalizadores metálicos y generalmente es un paso crítico ya que en esta etapa el catalizador puede lograr su estado óptimo de reducción. La reducción de un óxido metálico MO_n por H_2 se describe por la reacción:



La termodinámica predice bajo que condiciones un catalizador puede reducirse: la reducción procederá cuando el cambio de la energía de Gibbs (ΔG) tiene un valor negativo. ΔG depende de las presiones parciales de los componentes gaseosos y de la temperatura:

$$\Delta G = \Delta G_0 + nRT \ln \left[\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \right] \quad (4.1)$$

En donde:

ΔG = cambio en la energía libre de Gibbs para la reducción

ΔG_0 = cambio en la energía libre de Gibbs bajo condiciones estándar de temperatura y presión.

n = coeficiente estequiométrico de la reacción

R = constante de los gases ideales

T = temperatura

P = presión parcial

4.3.2.2. Mecanismo de reducción

Las reacciones de reducción de los óxidos metálicos por el hidrógeno empiezan con la adsorción disociativa de H_2 . El hidrógeno atómico es el responsable de la reacción real dependiendo de qué tan rápida o que tan lenta sea la adsorción disociativa con respecto a la reacciones de reducción subsecuentes, las cuales comprenden la difusión del hidrogeno atómico dentro de la red, la reacción con el oxígeno y la eliminación de las especies hidroxilo formadas. Se pueden distinguir dos casos [52]:

a) La activación de H_2 es rápida, como puede ser el caso de los óxidos metálicos nobles, se aplica el modelo de contracción de esferas como se muestra en la figura 8. Los átomos reducidos se forman sobre la superficie total de la partícula y crecen formando una capa de metal reducido. La reducción posterior es limitada por el transporte de oxígeno de la red cristalina hacia afuera de la partícula. El grado de reducción se incrementa rápidamente al inicio pero disminuye mientras la capa metálica crece.

b) En el modelo de nucleación (Fig. 8), la disociación de hidrógeno es el paso lento. Una vez que se forma un núcleo del metal reducido, este actúa como un catalizador para una reducción posterior ya que proporciona un sitio donde el H_2 es disociado. El hidrógeno atómico se difunde a los sitios adyacentes sobre la superficie o dentro de la red cristalina y reduce al óxido. Como resultado el núcleo crece en tres dimensiones hasta que la superficie total es reducida.

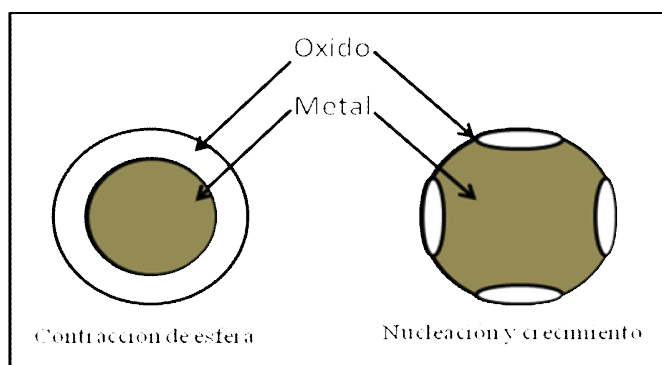


Figura 8. Modelo de contracción y nucleación

En la reducción a temperatura programada (TPR, por sus siglas en inglés) se estudia el grado de reducción del catalizador como una función del tiempo mientras la temperatura se incrementa a una velocidad lineal. La técnica de TPR ayuda a detectar las temperaturas en donde ocurre la reducción de los catalizadores. Un pico en estos patrones se asocia con la reducción de los enlaces metal-oxígeno. El área bajo la curva representa el consumo de hidrógeno y se expresa en moles de hidrógeno consumido por mol de átomo metálico, H_2/M .

Para la obtención del perfil de reducción a temperatura programada se utilizó un equipo de desorción térmica, modelo Multipulse RIG de ISRI, equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). Se utilizaron 200 mg de muestra y una velocidad de flujo de hidrógeno (5% H_2/Ar) de $12\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ únicamente para la muestra M4. El perfil TPR fue registrado por calentamiento de la muestra de 20 a 600 °C, utilizando una rampa de 5 °C/min y la velocidad de consumo de hidrógeno fue monitoreada por medio del TCD. Además, se utilizó una trampa de sílica para remover el agua producida durante la reducción. La cantidad de hidrógeno consumido fue obtenido mediante la integración de los picos de del perfil de TPR con un procedimiento estándar incluido en el software de la unidad Multipulse RIG.

4.3.3 Difracción de rayos-X.

Esta técnica fue utilizada para obtener las fases cristalinas, además nos permitió estimar el tamaño de partícula. La técnica de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) se fundamenta en la difracción de un haz de rayos X después de incidir sobre una muestra cristalina con un determinado ángulo θ , como se esquematiza en la figura 9.

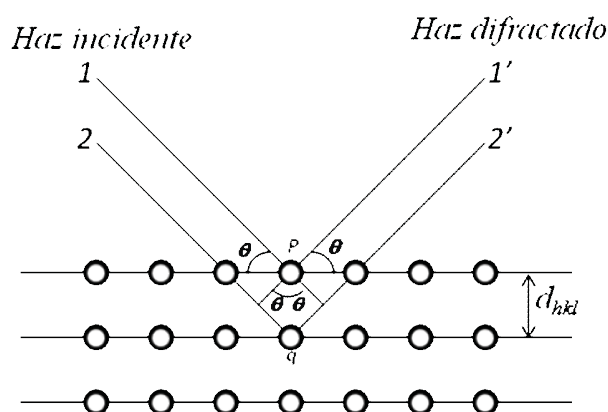


Figura 9. Representación del esquema de la ley de Bragg.

Al producirse difracción constructiva es cuando se cumplen las condiciones mostradas en la ley de Bragg (4.2). La ley de Bragg indica la relación entre el espaciado interplanar (d_{hkl}), la longitud de onda de los rayos X (λ) y el ángulo de incidencia del haz de rayos X (θ), siendo n un número entero.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (4.2)$$

Dada la naturaleza de las muestras, se ha utilizado la difracción de polvo cristalino y con el difractómetro configurado según la geometría Bragg-Brentano. La información que se puede obtener de un difractómetro de polvo es: a) espaciado interplanar, b) índices de Miller, c) dimensiones de la celda y tipo de red, d) intensidad relativa de los picos de difracción, e) identificación cualitativa de los compuestos cristalinos, f) determinación del tamaño de cristal a

partir de la anchura de los picos. Generalmente, para identificar las diferentes fases cristalinas obtenidas se utiliza la base de datos JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Sources) [53].

La cristalinidad de la muestra está relacionada con la anchura de los picos. Picos estrechos corresponden a muestras más cristalinas y, por tanto, con un tamaño de cristal mayor. La anchura del pico y el tamaño de los cristales se relacionan mediante la ecuación de Scherrer (4.3):

$$dp = L * \frac{\lambda}{B \cos \theta}, \quad (4.3)$$

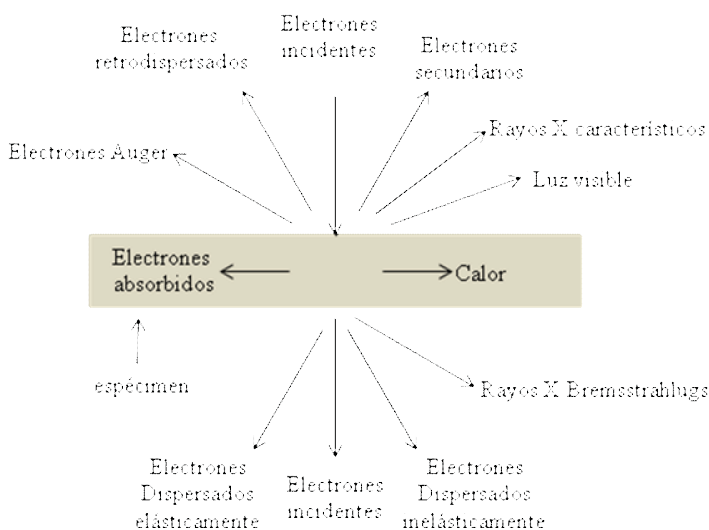
donde dp es el diámetro de la partícula, λ es la longitud de onda de la radiación, θ es el ángulo de difracción, L es la constante de Scherrer, que toma un valor medio de 0.9 y B , es la anchura del pico a la altura media (FWHM) expresada en radianes.

Esta técnica es aplicable a partículas de 3.5 a 60 nm, debajo de 3.5 nm la línea es muy ancha y difusa o está ausente. Mientras que por encima de los 60 nm, la técnica de dispersión de rayos X a ángulos pequeños o rasantes es de gran utilidad para el estudio cristalográfico.

Los patrones de XRD de las diferentes muestras fueron obtenidos con un difractómetro de rayos X de polvos, Philips X'pert, usando la radiación $K\alpha$ del Cu con $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$. Los patrones fueron registrados en un rango angular 2θ de 20° a 80° y las fases cristalinas fueron identificadas utilizando la base de datos JCPDS-ICDD 2003 (The Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Center for Diffraction Data) (ver apéndice 1).

4.3.4 Microscopia electrónica de barrido.

La técnica se basa en el uso del microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) este instrumento permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, obteniendo información tanto química, como morfológica y topográfica del material analizado. Este tipo de microscopio utiliza un haz de electrones producido por un acelerador de electrones. Este acelerador está constituido básicamente de un filamento de hexaboruro de lantano (LaB₆) o tungsteno (W) que utiliza una diferencia de potencial de 1-45 kV, por el que se hace pasar una corriente eléctrica, para generar los electrones. Además, se necesita obtener un haz de electrones lo mas monocromático posible, lo cual se logra gracias a un cátodo que atrae a los electrones que no tienen la suficiente energía para escapar. Posteriormente, el haz es manipulado mediante la utilización de unas bobinas electromagnéticas que lo enfocan. Es decir, las bobinas tienen la misma función que las lentes ópticas, se encargan de dirigir el haz de electrones hacia la muestra de interés. A partir de la interacción del haz de electrones con la muestra se generan o producen distintos tipos de señal,



esquematisadas en la figura 10.

Estas señales son recolectadas por un detector de electrones secundarios

Figura 10. Señales generadas al incidir el haz de electrones en la superficie del sustrato.

(SEI, por sus siglas en inglés) ó retrodispersados (BEI, por sus siglas en inglés). Los primeros son electrones de baja energía (alrededor de 50 eV), que nos permiten realizar un estudio de los aspectos morfológicos de la zona de interés, nos proporcionan imágenes con apariencia tridimensional. Los segundos son electrones con energía cercana a la de los electrones incidentes, que proporcionan información de la dispersión de las partículas dependiendo del número atómico promedio en la superficie del material. Además, el SEM nos permite realizar un análisis químico elemental mediante la utilización de un detector de rayos X por dispersión de energía (EDS, por sus siglas en inglés), el cual nos permite recolectar los rayos X generados por la muestra y posteriormente analizar las señales en la computadora para obtener una cuantificación química relativa de las especies existentes en la superficie o cerca de ella. El microscopio trabaja a una presión de cercana 10^{-6} torr por lo que la cámara contiene una gran cantidad de moléculas que contaminan la muestra o que ocasionan un error en la cuantificación exacta de la composición. El microscopio tiene unas bobinas deflectoras que son las encargadas de barrer el haz sobre la superficie de la muestra, obteniendo así la señal que será amplificada y posteriormente barrida en una pantalla fluorescente. De esta manera, se visualiza la superficie de la muestra.

Las micrografías de SEM de las muestras fueron obtenidas utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL 5300 (JSM-5300) en la modalidad de electrones secundarios en un intervalo de energía de 0 - 50 eV. Las muestras analizadas se adhirieron a una cinta de carbón, y posteriormente montadas en el porta muestras para el análisis.

4.3.5 Microscopia electrónica de transmisión.

La técnica utiliza un microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) que nos permite realizar un estudio de la caracterización de morfología y cristalinidad de una muestra. Así es posible obtener información de la estructura cristalina, textura y tamaño de partícula de la muestra, por mencionar algunos. Este tipo de microscopio utiliza un haz de electrones mucho más potente que el utilizado en el SEM, producido por un acelerador de electrones. Está constituido básicamente por un filamento de hexaboruro de lantano (LaB_6) que utiliza una diferencia de potencial de hasta 200kV, por el que se hace pasar una corriente eléctrica para lograr una emisión de los electrones de acuerdo al efecto Edison. Se necesita obtener un haz de electrones que tenga una sola longitud de onda, lo que se logra gracias a un cátodo que atrae a los electrones que no tienen la suficiente energía para escapar, energía con la que se analizará la muestra, posteriormente el haz es manipulado mediante la utilización de unas lentes electromagnéticas, la lente condensadora y objetiva, la primera se encarga de condensar o dirigir a los electrones en una sola dirección, la segunda se encarga de enfocar la mayor cantidad de electrones posibles en la región a analizar de la muestra. A partir de la interacción del haz de electrones con la muestra se generan distintos tipos de señal (figura 10), de las cuales solo nos interesan las transmitidas en este caso, recolectadas por un detector de electrones (BF, por sus siglas en inglés) que se encuentra a unos centímetros por debajo de la muestra. El detector recolecta los electrones que lograron transmitirse por la muestra, estos electrones contienen la información muy peculiar de las partículas con las que han interactuado, la señal generada se amplifica y posteriormente es reproducida en una pantalla fluorescente para poder observar la información obtenida del experimento. Este tipo de microscopio trabaja a 10^{-7} torr

de presión, esto es porque el filamento necesita una presión de esta magnitud para funcionar adecuadamente y prolongue su vida útil.

Además el TEM no sólo se utiliza para observar partículas a nanoescala, también es posible realizar un estudio de la estructura cristalina, que no se puede realizar en XRD por el tamaño tan pequeño de estas partículas. Esto es gracias a que los electrones al interactuar con el espécimen son difractados cumpliendo la condición de Laue o la ley Bragg, estos nos dan información de los planos de la fase cristalina en la red recíproca, los cuales deben coincidir con la superficie de la esfera de Ewald generan el patrón de difracción.

Las micrografías y patrones de difracción de TEM de los materiales sintetizados fueron obtenidos utilizando un microscopio electrónico de transmisión JEOL-2010 (JTM-2010) empleando un voltaje de aceleración de 200 kV. Las partículas se dispersaron en una solución de etanol, que posteriormente fueron colocadas en una rejilla de cobre recubierta con carbón donde se llevó a cabo el análisis.

4.3.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

La espectroscopia de fotoelectrones por rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) es una técnica que se sitúa dentro de la familia de las técnicas de espectroscopia fotoelectrónica. Mide la energía cinética de los electrones que son fotoemitidos desde el material cuando se irradia con un haz de rayos X. Es muy utilizada en la caracterización superficial ya que tiene un bajo poder de penetración, típicamente de 1 a 3 nm. Esta técnica fue desarrollada entre los años 50 y 60, desde entonces se ha utilizado en el estudio y caracterización de muchos sistemas electrónicos, catalíticos, electroquímicos, etc.

Cuando una muestra sólida es irradiada con un haz monocromático de rayos X pueden dar lugar el proceso de emisión de un fotoelectrón, como se esquematiza en la figura 11. El más sencillo es removiendo un electrón de la capa de valencia o de una capa interna del átomo. Solo una fracción de esos electrones excitados abandona la muestra y pasan al vacío. La energía cinética de los electrones fotoemitidos elásticamente es:

$$E_c = E_{hv} - E_B - \Phi \quad (4.4)$$

Donde E_c es la energía cinética del electrón emitido, E_{hv} es la energía de la fuente de rayos X utilizada, E_B es la energía de enlace del electrón excitado relativo al nivel de fermi y Φ es la función de trabajo, que depende fundamentalmente del espectrómetro y la muestra.

Para un determinado átomo se pueden encontrar distintas energías de enlace para los diferentes electrones, que dependen del orbital del que proceda, así como del estado de valencia del átomo en cuestión. Por lo que mediante esta técnica podemos obtener tanto información de la composición elemental como del estado químico de los átomos en la superficie. Como norma general cabe indicar que la energía de enlace aumenta al aumentar el estado de oxidación del átomo.

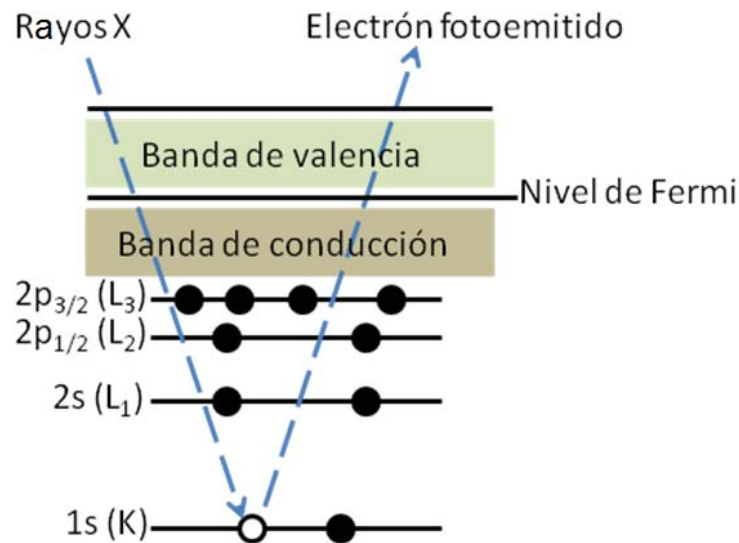


Figura 11. Esquema de la fotoexcitación y emisión del electrón en XPS

El ancho de energía del pico está determinado por el nivel interno del cual se expulsó el electrón (ΔE_n), la fuente de rayos X utilizada (ΔE_x) y la resolución del analizador (ΔE_a). El ancho para la semi-altura del pico (full width half máxima-FWHM) se expresa de la siguiente manera:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta E_n^2 + \Delta E_x^2 + \Delta E_a^2)} \quad (4.5)$$

La forma del pico debido a este factor es del tipo curva Lorentziana. El factor instrumental por su parte le confiere el pico un carácter Gaussiano, por lo que los picos de XPS son una combinación Lorentziana y Gaussiana.

Los electrones no son emitidos únicamente de forma elástica, también se pueden producir pérdidas de energía en el proceso, por ejemplo por el choque inelástico con átomos antes de abandonar la muestra. Este efecto puede producir que el pico principal tenga una deformación en la región de baja energía cinética.

El sistema de la fuente de rayos X y el analizador de energía de electrones se encuentra en una cámara donde se hace alto vacío. El sistema, además, cuenta con un sistema de introducción y manipulación de muestras, y un sistema informático que se encarga de controlar el espectro y de procesar los datos adquiridos.

Es necesario trabajar en alto vacío para facilitar que los electrones alcancen el analizador sin que colisionen con moléculas gaseosas residuales, en nuestro caso se trabajó a una presión de 10^{-9} torr. La cámara de análisis se suele construir en acero inoxidable debido a que es un material con alto coeficiente de permeabilidad, lo que ayuda a mantener el vacío.

Los espectros de XPS se obtienen con un espectrómetro de electrones, equipado con una fuente de rayos X de Al $K\alpha_{1,2}$ de 1486 eV. Los rayos X son generados bombardeando un ánodo con electrones de alta energía procedentes de un filamento caliente. La emisión generada está compuesta por diferentes líneas, resultando de las diferentes transiciones electrónicas que pueden sufrir los niveles electrónicos. La más intensa es la $K\alpha_{1,2}$, aunque también existen otras como $K\alpha_3$ y $K\alpha_4$ de menor energía. Normalmente solo se emplean dos materiales como ánodo, Al y Mg, debido a que cumplen los siguientes requisitos:

- Mínima anchura de banda en el espectro de fotones de rayos X para minimizar a su vez la contribución a la anchura de los picos obtenidos, en XPS.
- Energía suficiente para excitar la fotoemisión de al menos un nivel electrónico de todos los elementos, excepto H y He, debido a la deficiencia de electrones del nivel 1s de estos elementos.
- Fabricación sencilla del ánodo

- Alta conductividad térmica para una disipación de calor eficiente. Hay que tener en cuenta que la diferencia de potencial entre el ánodo y el filamento puede situarse alrededor de 15 kV.

El analizador de energía de electrones mide la distribución de los electrones emitidos desde la muestra. El analizador utilizado por estos equipos es del tipo CMA, el cual consta de dos cilindros concéntricos cada uno de ellos con un potencial negativo diferente, con una superficie equipotencial media entre ellos. De forma que según la energía de los electrones, estos sufren una mayor o menor deflexión a lo largo de la trayectoria entre los dos hemisferios. Los electrones de alta energía moviéndose a velocidades relativamente altas chocan con el hemisferio externo, mientras que los electrones de baja energía son desviados y chocan con el hemisferio interno. Esto permite la cuantificación de los electrones de una determinada energía mediante los detectores de electrones situados a tal efecto en la zona de impacto.

La caracterización por XPS se llevó a cabo en un sistema de ablación laser, Riber LDM-32, el cual utilizó un potencial de aceleración de 12 kV a 30 mA, para producir una corriente de electrones de 20 mA. Además, está provista de un analizador de electrones marca CAMECA, modelo MAC-3.

4.3.6.1 Cuantificación del espectro XPS

En un espectro XPS, el área bajo la curva de la transición se relaciona con el porcentaje de cada elemento presente. Al medir el área bajo la curva se determina la concentración atómica relativa para cada elemento. La intensidad o número de fotoelectrones emitidos en una transición esta dado por:

$$I_{ij} = n_{ij} f \sigma_{ij} \theta y \lambda A T \quad (4.6)$$

Donde I_{ij} = área del pico j del elemento i , n_{ij} = concentración del elemento i a una distancia z dentro de la superficie (átomos/cm³), f = flujo de rayos X (fotones/cm²-s), σ_{ij} = sección eficaz de fotoionización del pico j del elemento i , θ = ángulo de salida de los fotoelectrones medidos respecto a la normal de la superficie, y = probabilidad de emisión de fotoelectrones normal a la superficie, λ = camino libre medio de los fotoelectrones (nm), A = area de detección de electrones provenientes de la muestra, T = eficiencia en la detección de electrones.

De la ecuación (4.6) se tiene que:

$$n_{ij} = \frac{I_{ij}}{f \sigma_{ij} \theta y \lambda A T} \quad (4.7)$$

El denominador de (4.7) se define como el factor de sensibilidad S .

La expresión general para determinar la fracción atómica de elementos presentes es la siguiente:

$$C_x = \frac{n_x}{\sum n_i} = \frac{\frac{I_x}{S_x}}{\sum \frac{I_i}{S_i}} \quad (4.8)$$

Donde la suma se realiza sobre todos los elementos detectados.

4.4 Caracterización química

4.4.1 Actividad catalítica

La actividad catalítica de los catalizadores se estudio teniendo como reacción modelo la HDO del *p*-cloronitrobenceno. Esta reacción se llevo a cabo en un microreactor, trabajando en régimen dinámico a presión atmosférica bajo condiciones diferenciales [54-56], el cual operó a temperaturas de 373, 393, 413, 433, 453 y 473 K con una carga de catalizador 500 mg en cada uno de los casos. La figura 12 presenta el diagrama de flujo del equipo de reacción y caracterización, en él se pueden apreciar las distintas partes constituyentes. En el reactor existe un empaquetamiento de bolas de borosilicato con diámetro de 1 mm, ubicado en la zona de precalentamiento, y esto nos permite realizar la evaporación de los reactantes, así como un mezclado homogéneo de ellos, para llevar a cabo la reacción a la temperatura deseada cuando estos se pongan en contacto con el catalizador. La reacción se realizó bajo condiciones isotérmicas (± 1) en la cama donde se encontraba el catalizador, el cual estaba diluido en polvo de vidrio (75 μm). La temperatura de la reacción es continuamente monitoreada por medio de un termopar el cual es insertado en el reactor por una inserción que está a la altura de la cama donde se ubica el catalizador, de esta manera se sabe la temperatura real a la que se encuentra la reacción. El reactante es liberado en el reactor vía gas por una línea de teflón usando un microprocesador para controlar la bomba de inyección (kd Scientific, modelo kds 100), el cual nos permite controlar y manipular la velocidad del flujo. La inyección de flujo de hidrógeno de ultra alta pureza es mantenida a una velocidad de gas hidrógeno por hora (GHSV, por sus siglas en inglés) = $2 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ con inyección de flujo molar aromático = 1.2 mmol h^{-1} , donde el H_2 contenido está entrando con un 95% de exceso del requerido estequiométricamente, y su velocidad de flujo es monitoreado con un fluxómetro digital (modelo Humonics 520). El

efluente del reactor es enfriado por medio de la utilización de nitrógeno líquido en una trampa para su subsecuente análisis, este se monitoreó a intervalos de 20-30 min durante 5 h, utilizando de un equipo de cromatografía de gases de la marca Perkin-Elmer auto-sistem XL de inyección manual o automática, este sistema utiliza un detector de ionización de flama y emplea una columna capilar (J&W científica) de 50m de longitud y de diámetro interno de 0.20mm [57]. Al repetir las reacciones con similar carga de catalizador se pudo deliberar que los resultados eran reproducibles con $\pm 3\%$ de error. El *p*-cloronitrobenceno (*p*-CNB, 99.9%, w/w pureza) fue adquirido de la compañía Aldrich, y los solventes de metanol (CH₃OH, 99.9%, v/v pureza) y butanol (C₄H₉OH, 99.5%, v/v pureza) fueron producidos por Aldrich-Sigma, y usados con su máximo grado de pureza.

Diagrama de flujo del equipo de reacción y caracterización

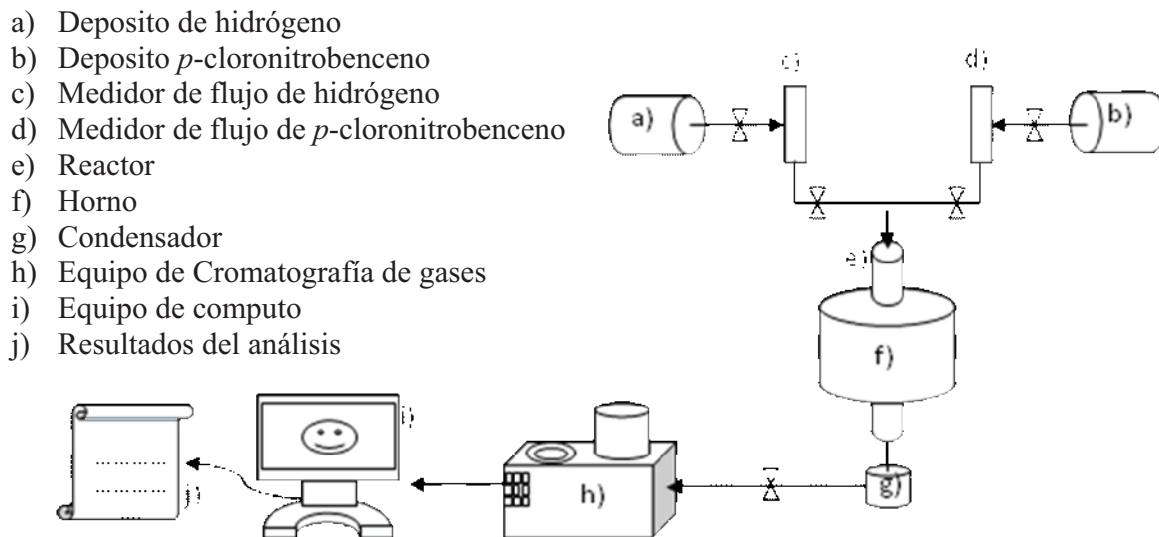


Figura 12. Sistemas de reacción para las pruebas de actividad catalítica

La fracción de reactivo que se convierte en producto se define como la conversión (x) al tiempo t . en particular la conversión de *p*-cloronitrobenceno se determinó a partir del cromatograma, usando

$$x = (A_0 - A) / A_0 \quad (4.9)$$

Donde A = área del pico de *p*-cloronitrobenceno.

A_0 = área del pico de *p*-cloronitrobenceno antes de iniciar la reacción.

La velocidad de reacción es una medida del número de moléculas que sufren una transformación química. Cuando se expresa por unidades de masa de catalizador, se denomina velocidad específica (R). Para el caso de un microreactor trabajando en condiciones diferenciales, se calcula con la siguiente fórmula,

$$R = (F/1000) (P_V/760) (273/T_A (K)) (1/m) (x) \quad (4.10)$$

Donde F = Flujo (mL/s).

P_V = Presión de vapor del reactivo (Torr).

T_A = Temperatura ambiente (K).

m = Masa del catalizador (g).

x = Fracción convertida.

La deducción de la fórmula puede consultarse en el apéndice 6.

V. RESULTADOS

En esta sección se presentan los resultados de las técnicas de caracterización XRD, SEM, EDS, TEM y XPS empleadas para identificar los distintos compuestos. También se evaluaron algunas características de los materiales, tales como: área superficial (S_{BET}), tamaño promedio de cristal y actividad catalítica.

5.1 Área superficial (S_{BET}) y tamaño promedio de cristal

Las mediciones del tamaño promedio de cristal se realizaron mediante el análisis estándar de Scherrer, para M1, M2 y M3, medido de los espectros de rayos X de la figura 14. Este tamaño promedio fue calculado del ancho medio de las señales de XRD (111) de Ni para M1, (101) de NiS para M2, y (311) de Ni_9S_8 para M3. Los valores del tamaño de cristal para M4 y M5 fueron calculados utilizando un análisis estadístico del tamaño de partícula por TEM (*), los valores obtenidos corresponden a cada catalizador antes de la reacción

El tamaño promedio del cristal de los catalizadores se presenta en la tabla II, en esos resultados se observa que las partículas tienen diferentes tamaños; desde 3 nm hasta 85 nm, dependiendo del método de síntesis. En la misma tabla II, se reportan los valores de área superficial en los que se observa que la muestra de níquel soportada tiene un valor de un orden de magnitud mayor que las muestras sulfuradas másicas que presentan un valor de área superficial pequeño, incluso para ser másicas. También los valores de área superficial de los catalizadores soportados están dentro del rango esperado.

Tabla II. Área superficial y tamaño promedio de cristal del material producido

# de Muestra	Area (m ² /g)	Cristal (nm)
M1	25	40
M2	3.1	70
M3	2.3	85
M4*	171	3
M5*	119	10

5.2 Reducción a temperatura programada (TPR)

En la figura 13 se muestra el perfil de análisis por TPR obtenido para la activación del catalizador de la muestra M4, contiene dos picos de reducción a 597 y 870 K. El segundo pico es el que tiene máxima intensidad. Los picos de reducción de Ni⁺², obtenidos a 597 K y 870 K están ligados a la interacción existente entre el Ni y el oxígeno presente en las diferentes especies de óxidos de Ni que se encuentran en la muestra. Midiendo el área bajo las curvas del perfil de TPR, se calculó la cantidad de H₂ consumido durante el análisis de la muestra, que resultó ser en total de 4 μmol de H₂ /g de catalizador.

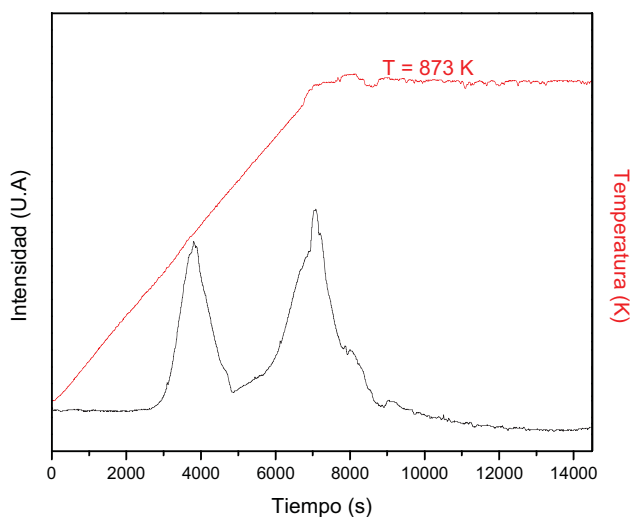
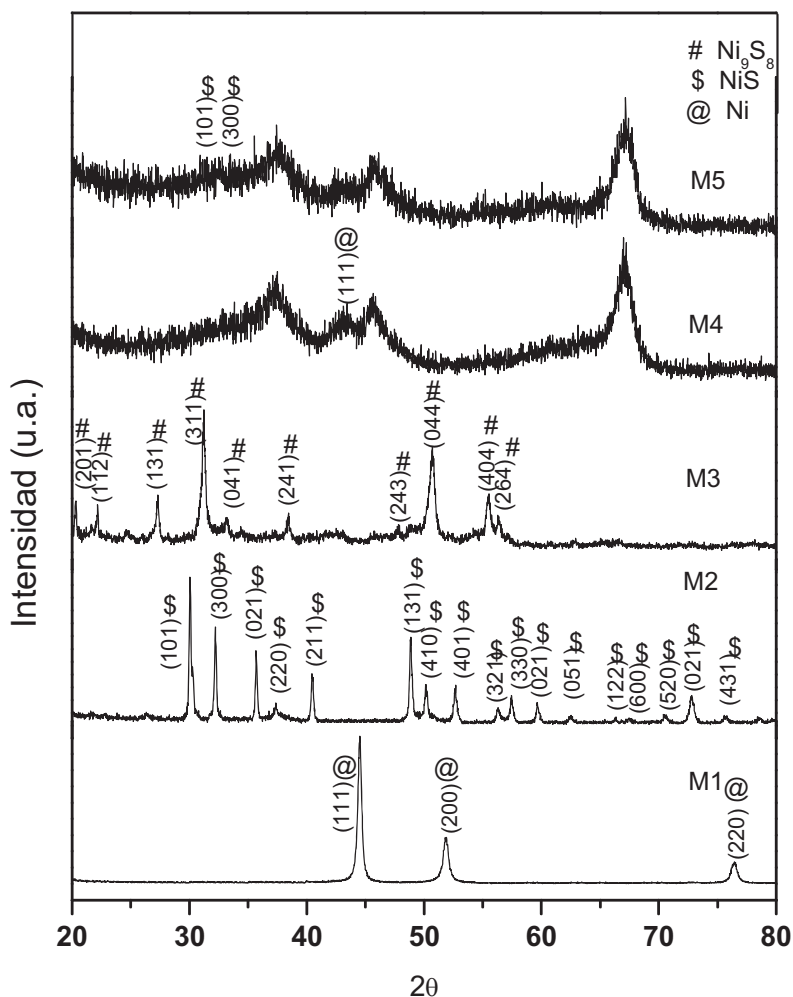


Figura 13. Grafica del perfil de reducción a temperatura programada

5.3 Difracción de rayos X (XRD)

En la figura 14 se presentan cinco patrones de XRD, correspondientes a cada uno de los catalizadores mencionados en la sección III.

En el difractograma M1 aparecen las señales del producto de la descomposición de la sal precursora, estas señales se asignan a la presencia de Ni metálico (ver apéndice 1) de alto grado de pureza. En los patrones de XRD de M2 y M3 se observa el surgimiento de señales que corresponden a los sulfuros sintetizados, a través de la descomposición de las sales precursoras,



los picos se asignan a la presencia de NiS y Ni_9S_8 , el apéndice 1 muestra los datos de las tarjetas cristalográficas. En los patrones de XRD de M4 y M5 no se observan claramente los picos característicos del Ni, o de algún tipo de NiS_x . Únicamente está presente el patrón de XRD característico de Al_2O_3 amorfa.

Figura 14. Patrones de difracción de XRD obtenidos de los catalizadores sintetizados.

5.4 Identificación por microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la figura 15 se presentan las micrografías de SEM de M1 y M2. La figura 15 correspondiente a la muestra M1 revela un conjunto de partículas esféricas de un tamaño promedio de 250 nm, esta pertenece al Ni metálico sintetizado por el método sol-gel. La figura 15 que corresponde a M2 presenta un conjunto de barras cuadradas de un tamaño promedio de 4 μm de largo por 1 μm de ancho, las cuales se agrupan de tal forma que asemejan a una flor de cardo marino (*Silybum marianum*), esta imagen pertenece al NiS sintetizado por el método solvotérmico.

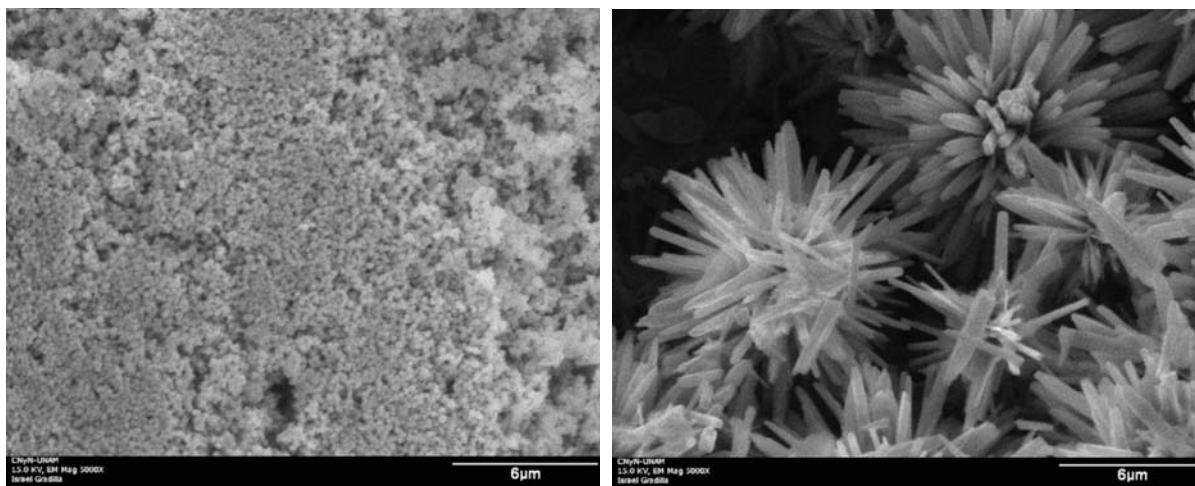


Figura 15. Imágenes de SEM para la muestra M1 (izquierda) y M2 (derecha).

En la figura 16 se presentan las micrografías de SEM de M3 y M4. La figura 16 correspondiente a la muestra M3 exhibe un conjunto de partículas laminares de forma irregular, cuyo tamaño se aproxima a 3 μm pertenecientes al Ni_9S_8 sintetizado. La figura 16 que corresponde a M4 muestra una superficie accidentada, sin una forma definida, perteneciente al catalizador soportado de níquel en alúmina ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$).

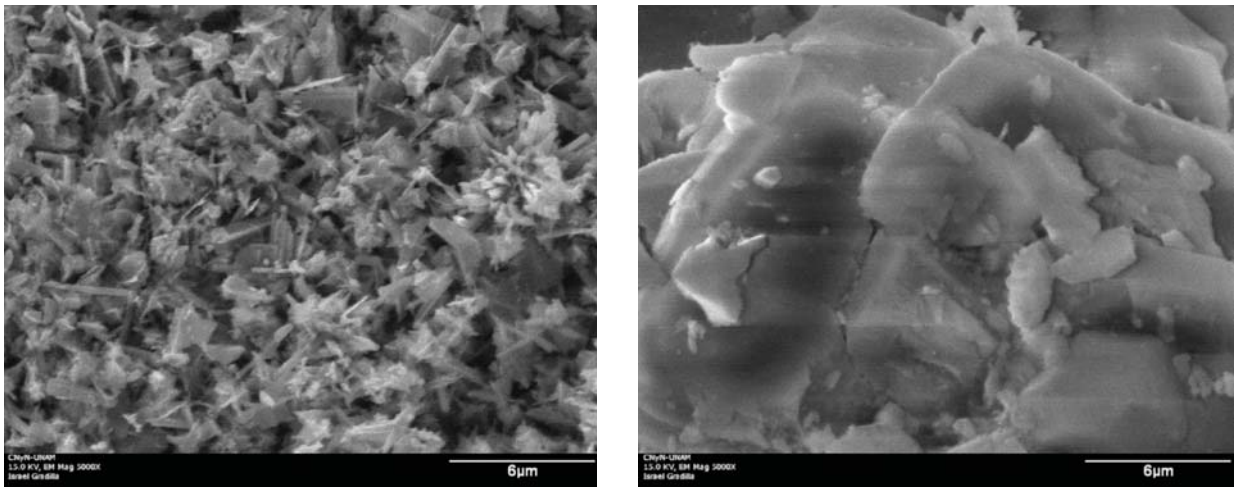


Figura 16. Imágenes de SEM para la muestra M3 (izquierda) y M4 (derecha).

En la figura 17 se presenta la micrografía de SEM de M5, en la cual se observa una topografía accidentada y sin tamaño de partícula definido, esta pertenece al material $\text{NiS}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$.

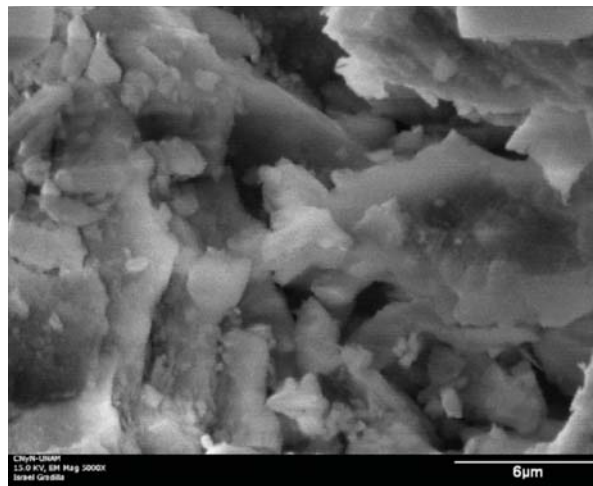


Figura 17. Imagen de SEM para la muestra M5.

Además de las micrografías de SEM, se realizó un análisis elemental por EDS de cada una de las muestras y los gráficos se muestran en el apéndice 2. En la tabla III se observan las composiciones elementales y concentraciones registradas en el estudio de EDS para cada catalizador.

Tabla III. Análisis de EDS de los materiales sintetizados.

Elemento	M1		M2		M3		M4		M5	
	% peso	% At.	% peso	% At.	% peso	% At.	% peso	% At.	% peso	% At.
Ni	100	100	70.21	56.28	72.79	59.37	11.79	4.89	9.22	3.37
S			29.79	43.72	27.21	40.63			7.00	4.68
Al							44.98	36.48	37.47	29.81
O							43.23	59.12	46.32	62.14

5.5 Identificación por microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En la figura 18 se presentan una micrografía y un difractograma de la muestra M1. En la micrografía se observa que el material está formado por partículas esféricas de tamaño uniforme con un diámetro promedio de 55 nm. En el difractograma se observan tres anillos, cada uno de ellos perteneciente a una familia de planos; $\{111\}$, $\{200\}$, $\{220\}$. Estos planos pertenecen a la estructura cúbica centrada en las caras del Ni metálico. Este análisis nos permite asegurar que se obtuvieron partículas policristalinas de Ni metálico.

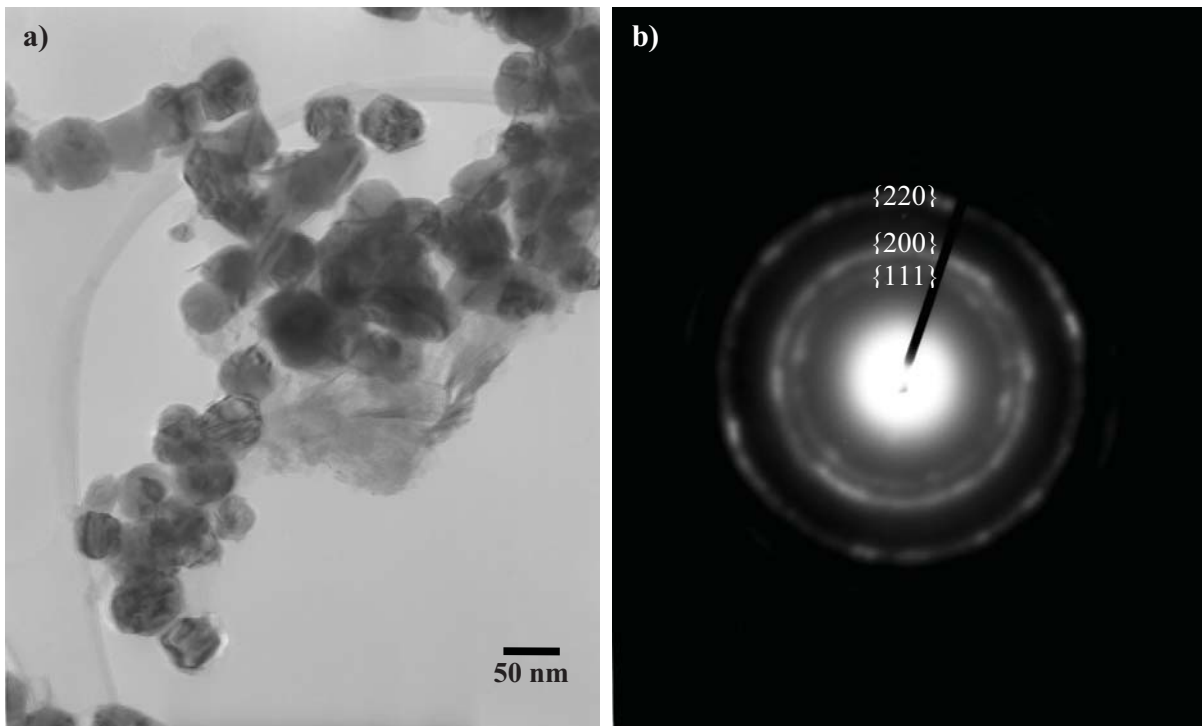


Figura 18. a) Micrografía y b) patrón de difracción de TEM de la muestra M1

En la figura 19 se muestran una micrografía y un difractograma de la muestra M2. En la micrografía se puede observar que el material está formado por partículas esféricas de tamaño irregular, con tamaños que varían de 65 a 85 nm aproximadamente. Por otro parte, el difractograma presenta una serie de puntos y líneas que forman hexágonos, cada uno de los puntos pertenecen a un plano específico, dependiendo de su distancia interplanar. Los planos que se indicaron en el patrón fueron los siguientes: (1-100), (0-110), (-1-120), (-1010), (-1100), (01-10), (10-10). Estos planos pertenecen a la estructura trigonal del NiS, la cual está siendo observada desde la dirección [001].

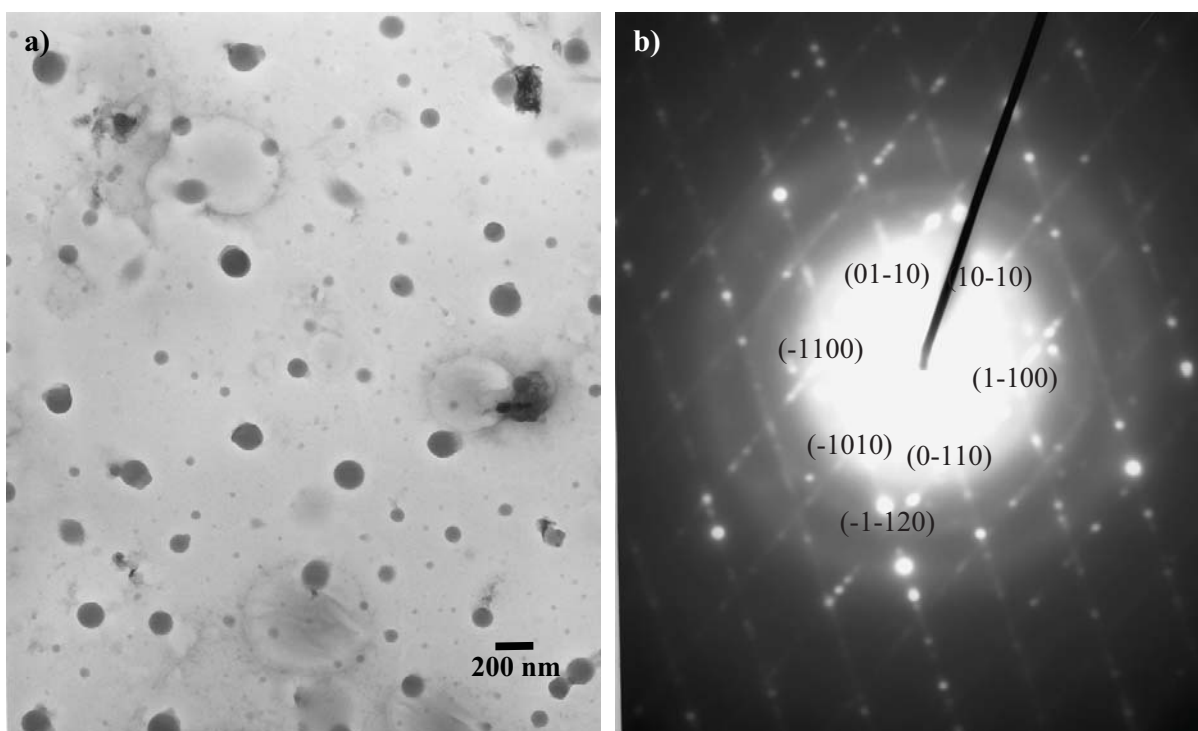


Figura 19. a) Micrografía y b) patrón de difracción de TEM de la muestra M2.

En la figura 20 se muestran una micrografía y un difractograma de la muestra M3. En la micrografía se observa que el material está formado por cristales muy grandes, los cuales son de un tamaño de más de una μm . En sus vecindades se pueden observar pequeñas partículas de tamaño inferior a 60 nm. Por otra parte, el difractograma presenta una serie de puntos y líneas que forman rectángulos centrados en dos caras paralelas y en el centro, correspondiente a una estructura ortorrómbica por lo que el patrón de difracción se indizó para una estructura ortorrómbica centrada en la base observada desde la dirección [100], resultando los siguientes planos: (011), (01-1), (0-1-1), (0-11), (002), (00-2). Los planos fueron indizados conforme decrece la distancia interplanar y pertenecen al Ni_9S_8 sintetizado. Este análisis permite asegurar que se depositó solamente la fase cristalina Ni_9S_8 de sulfuro de níquel.

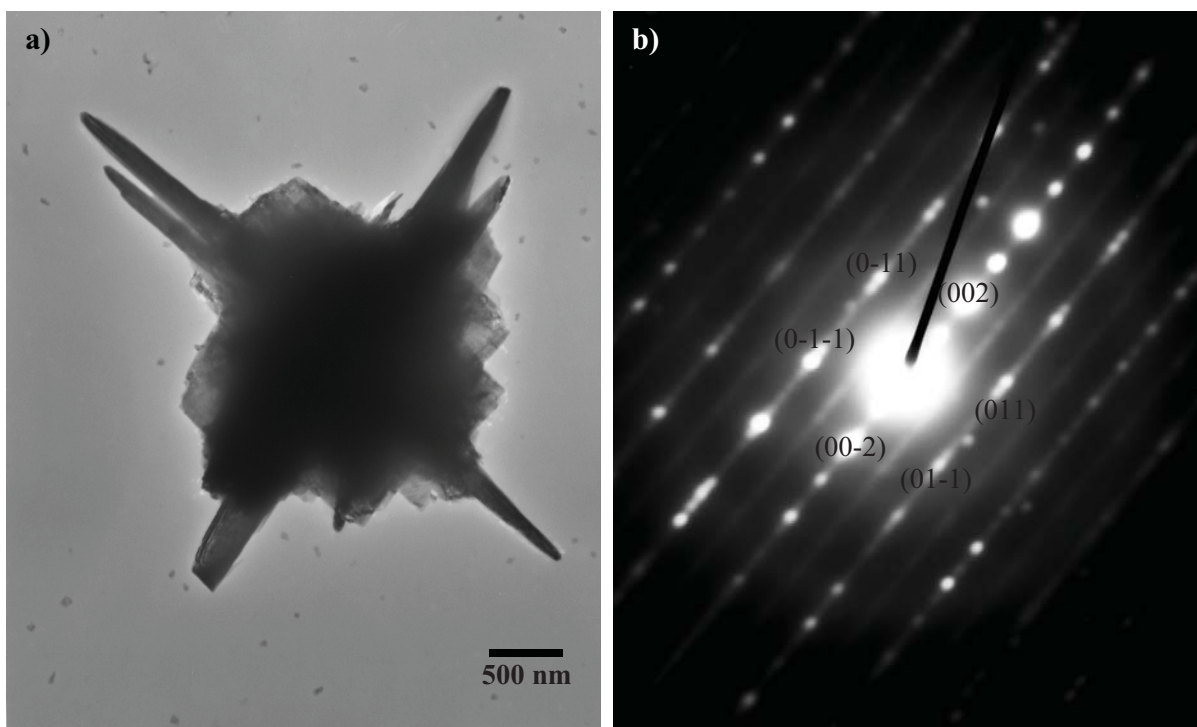


Figura 20. a) Micrografía y b) patrón de difracción de TEM de la muestra M3

En la figura 21 se presentan una micrografía y un difractograma de la muestra M4. En la micrografía se observa que el material está formado por partículas esféricas de tamaño uniforme, con diámetro promedio de 3 nm. Además, se presenta un difractograma de puntos del material, que se indizó tomando en cuenta la distancia interplanar, la intensidad de los puntos, el ángulo entre ellos, de manera que los planos son los siguientes: (220), (202), (02-2), (-2-20), (-20-2), (0-22), pertenecientes a la familia de planos equivalentes $\{220\}$, la cual está siendo observada desde la dirección $[11-1]$ del Ni metálico que en esta muestra se encuentra soportado en Al_2O_3 . Los otros puntos tenues que se registraron en el patrón son los pertenecientes a la familia de planos $\{111\}$ y $\{200\}$, nombrados conforme disminuye la distancia interplanar. Este análisis es contundente en la identificación del Ni metálico.

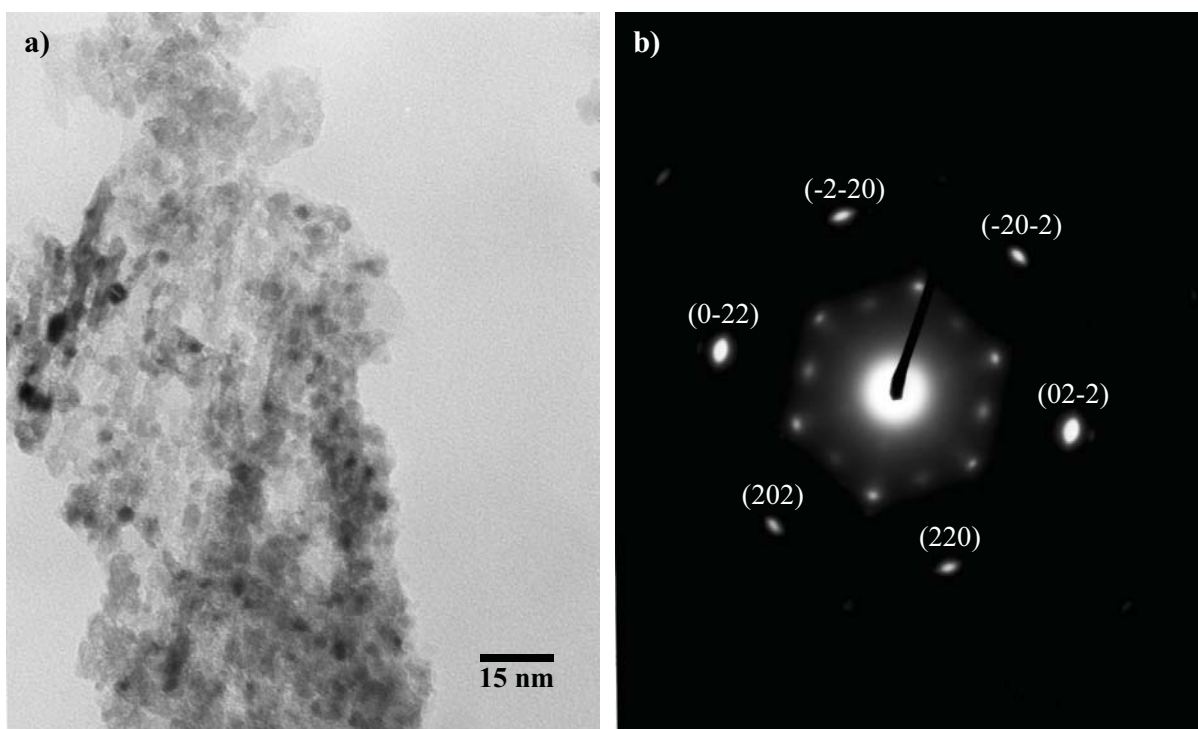


Figura 21. a) Micrografías y b) patrón de difracción de TEM de la muestra M4.

En la figura 22 se presentan una micrografía y un difractograma de la muestra M5. En las micrografías se puede observar que el material está formado por partículas esféricas de tamaño irregular con diámetro promedio de 10 nm. Por otra parte, en el difractograma se observan seis anillos muy intensos y dos muy tenues, los cuales fueron indizados, dependiendo de la distancia interplanar y la intensidad presentada en los anillos, de manera que la familia de planos equivalentes presentes en el difractograma son: $\{101\}$, $\{300\}$, $\{012\}$, $\{220\}$, y $\{211\}$ las cuales son características del NiS. Lo anterior nos indica que esta muestra es policristalina.

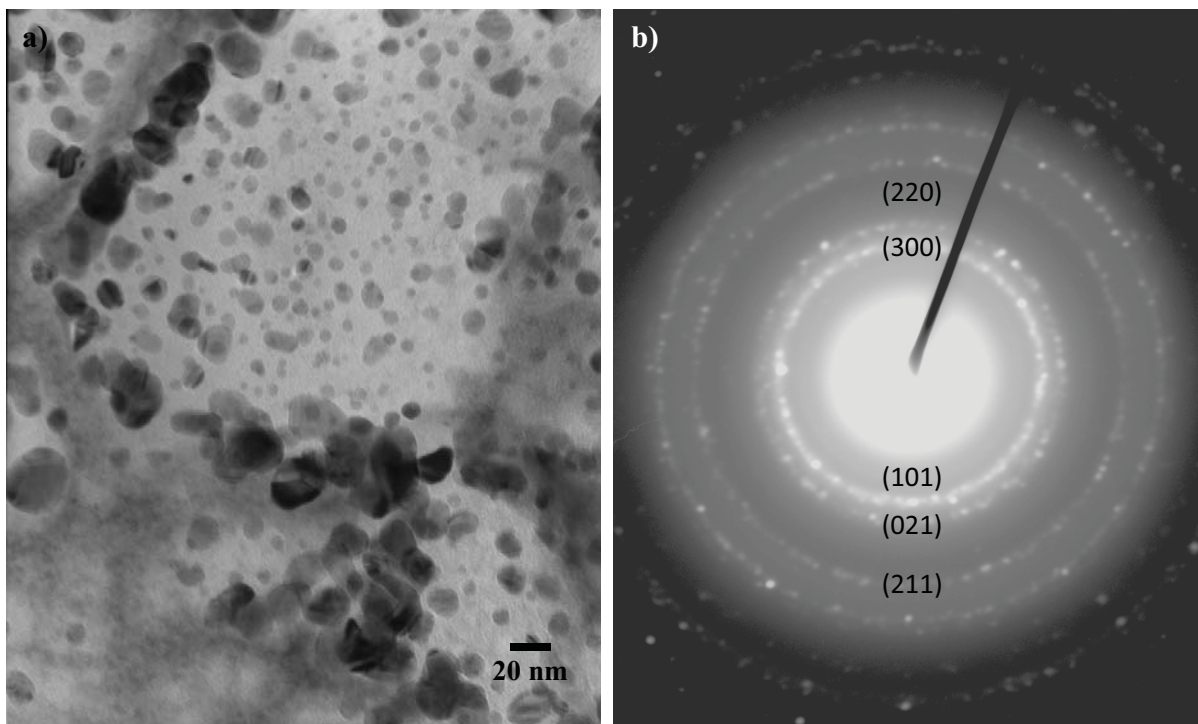


Figura 22. a) Micrografías y b) patrón de difracción de TEM de la muestra M5.

5.6 Identificación por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

En los apéndices 3 y 4 se muestran los espectros de XPS de baja y alta resolución respectivamente, los primeros se adquirieron para tener conocimiento de los elementos presentes en la superficie de la muestra. Esto se logró realizando una comparación de las transiciones presentes en el espectro con las del manual del equipo (Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy). Los espectros de alta resolución fueron adquiridos para realizar la cuantificación de los elementos presentes.

Los resultados de las concentraciones atómicas de XPS se presentan en la tabla IV, estas se calcularon utilizando la ecuación (4.8), a partir del área bajo la curva de las componentes deconvolucionadas de las transiciones que se presentan en el apéndice 5, de Ni $2p_{3/2}$ (excluyendo a la muestra M2, la cual se calculó a partir de la transición Ni $2p_{1/2}$), S $2p$ (incluyendo ambas componentes S $2p_{3/2}$ y S $2p_{1/2}$), Al $2p$, O $1s_{1/2}$ y los factores de sensibilidad S , se calcularon dependiendo de la energía de amarre (BE por su siglas en inglés) a la que aparecieron las transiciones mencionadas anteriormente para cada elemento.

Tabla IV. Análisis de XPS de los materiales sintetizados.

Elemento	M1	M2	M3	M4	M5
	% At.	% At.	% At.	% At.	% At.
Ni	100	50.4	52.3	4.9	4.4
S		49.6	47.7		4.7
Al				36.0	29.8
O				59.1	61.1

5.7 Caracterización química

Los resultados de la determinación de la actividad catalítica para el Ni y los diferentes sulfuros de Ni se presentan en la figura 23. Estos resultados se obtuvieron en la reacción de hidrogenación en fase gas de *p*-cloronitrobenceno, en un rango de temperaturas de reacción de 373 hasta 493 K (100 hasta 220 Celsius) y por períodos de 5 hrs para cada una de las muestras. Estos resultados muestran que conforme aumenta la temperatura, aumenta la conversión (gráfica 23a) de *p*-cloronitrobenceno para las muestras M2, M3 y M5. En general, se tiene una conversión del 100% para todas las muestras a una temperatura de 473 K, lo cual es un indicio de que la reacción es de pseudo primer orden. En el caso del Ni metálico, la conversión es de ~70 % al iniciar la reacción y ~100% para la muestra M4 correspondiente a Ni soportado en alumina. En la gráfica de la figura 23b se presenta como varió la selectividad hacia la *p*-cloroanilina conforme se incrementó la temperatura. La selectividad disminuyó bruscamente para los catalizadores M1 y M4, los mismos que alcanzaron la mejor conversión a más baja temperatura, en cambio M2 y M5 presentaron una selectividad del 100% desde el inicio de la reacción, M3 presentó una selectividad intermedia.

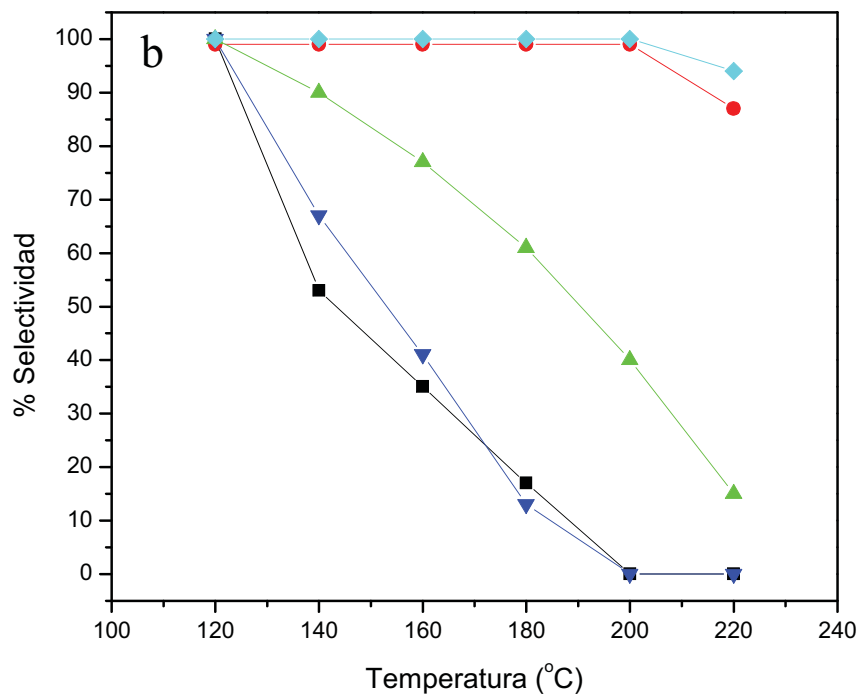
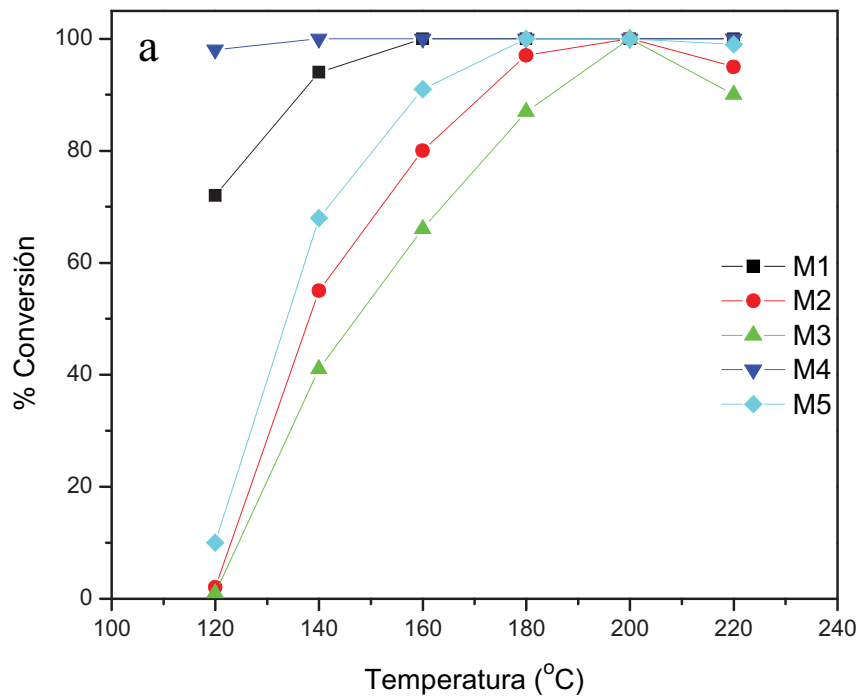


Figura 23. Graficas de conversión (a) y selectividad (b) presentada por los catalizadores a diferentes temperaturas.

En la tabla V se muestran los resultados de la velocidad de reacción y la selectividad presentada por los catalizadores a 473 K. Los resultados de velocidad específica fueron obtenidos considerando un valor de ~10% de conversión a la misma temperatura de reacción de cada una de las muestras. Los valores de velocidad específica de cada una de las muestras fueron muy diferentes. El más alto es para M4 y el valor más bajo correspondió a M3. Se observó que la selectividad se dirige principalmente hacia *p*-cloroanilina (PCA), en el caso de los catalizadores sulfurados, y hacia anilina en el caso de los catalizadores no sulfurados.

Tabla V. Actividad catalítica de la reacción de hidrogenación del *p*-cloronitrobenceno medida a 473 K, para las distintas muestras.

muestra	Conv. Total <i>p</i> -CNB	Concentración de productos		Veloc. especific. (10 ⁻⁴ mol s ⁻¹ g ⁻¹)	Veloc.intrinsec. (10 ⁻⁴ mol m ⁻² s ⁻¹)
		AN	<i>p</i> -CA		
M1	10	90	10	25.0	1.0
M2	10	0	100	3.6	1.2
M3	10	40	60	0.7	0.3
M4	10	100	0	87.4	0.5
M5	10	8	92	14.3	0.1

En la tabla VI se muestran los resultados obtenidos de la velocidad de reacción y la selectividad presentada por los catalizadores a 393 K. Estos resultados muestran que la selectividad se dirige completamente hacia *p*-cloroanilina (*p*-CA) para todos los catalizadores. El valor de velocidad específica fue muy diferente para cada una de las muestras. Como en el caso de velocidad de reacción a 473 K, el valor más alto correspondió al catalizador M4 y el más bajo a M3. A esta temperatura de reacción la muestra M1 tiene un valor de velocidad específica muy cercano al de la muestra M5.

Tabla VI. Actividad catalítica durante la hidrogenación del *p*-cloronitrobenzono medida a 393 K, para las distintas muestras.

muestra	Conv. Total <i>p</i> -CNB	Concentración de productos (%)		Veloc.especific. (10 ⁻⁷ mol s ⁻¹ g ⁻¹)	Veloc.intrinsec. (10 ⁻⁷ mol m ⁻² s ⁻¹)
		AN	<i>p</i> -CA		
M1	10	0	100	259	10.4
M2	10	0	100	6	1.9
M3	10	0	100	3	1.3
M4	10	0	100	297	1.7
M5	10	0	100	30	0.3

VI. Discusión

De acuerdo a los datos obtenidos por XRD, ver tabla II, el tamaño promedio de grano de los cristalitas en los catalizador a base de Ni metálico disminuyo de 50 a 3 nm, dependiendo de si estos se encontraba soportado en alúmina, de manera similar el tamaño de grano de las muestras a base de NiS disminuyo de 70 a 10 nm, para la muestra M2 y M5 respectivamente. También se observa una disminución del tamaño promedio del cristal de 85 a 40 nm dependiendo de la concentración de azufre en los catalizadores, tal es el caso de los catalizadores no soportados donde M1 presenta un tamaño de cristal de 40 nm y para M2 y M3 fue de 70 y 85 nm respectivamente, en estos dos últimos solo existió una diferencia en concentración de azufre de 11%, representando esto una diferencia de 15 nm en el tamaño de cristal. Además se observó que el tamaño promedio del cristal en los catalizadores soportados también existió una variación dependiendo de la concentración de azufre, tal es el caso de M4 y M5 los cuales presentaron un tamaño promedio de partícula de 3 y 10 nm respectivamente.

Así mismo, se observa que el tamaño del cristal tuvo un efecto inversamente proporcional al incremento del área superficial; es decir, los catalizadores a base de Ni metálico con y sin soporte presentaron un área superficial de 25 y 176 m^2g^{-1} respectivamente, las cuales fueron mayores a las observadas en sus homólogos que contenían S, siendo de 3.1, 2.3 y 119 m^2g^{-1} para M2, M3, y M5 respectivamente, por lo que podemos decir que la presencia de azufre en los catalizadores sintetizados conlleva a una disminución del área superficial.

En la figura 13, se observa el perfil de análisis por TPR obtenido para la activación del catalizador de la muestra M4. Este perfil contiene dos picos de reducción a 597 y 870 K, siendo el segundo el pico de máxima intensidad. El pico de reducción de Ni^{+2} a 597 K está ligado a la interacción existente entre el Ni y el oxígeno presente en las diferentes especies de óxidos de Ni

[58, 59] que se encuentran en la muestra. El pico de máxima reducción de Ni^{+2} , obtenido a 870 K, está ligado a una fuerte interacción entre las especies de óxidos de Ni y la alúmina [58] resultando en la superficie una espinela del tipo NiAl_2O_4 . Tal interacción ya ha sido reportada por otros autores [58, 60, 61] en similares condiciones de tratamiento.

La metodología de síntesis de los catalizadores de las muestras M1, M2, M3, permitió obtener patrones por XRD con señales que resultan muy similares a las reportadas en los patrones de XRD de referencia para Ni, NiS, Ni_9S_8 obtenidos de la base de datos cristalográficos JCPDS-ICDD2003. Por otra parte, la metodología de síntesis de los catalizadores M4 y M5 permite obtener patrones de XRD con señales muy diferentes a las reportadas en los patrones de referencia ya mencionados; esto es, debido al tamaño de partícula presente en ellos, el cual es en promedio de 3 y 10 nm respectivamente como fue observado en TEM en las figuras 21 y 22.

En las Figs. 15, 16 y 17 se observa que las morfologías de las diversas muestras son muy variables, pues presentan formas esféricas (M1), de barras unidas en un extremo (M2), de láminas (M3), y las últimas dos (M4 y M5) sin forma aparente, solo parece existir un apilamiento de capas. La diferencia existente en las morfologías de los diferentes catalizadores, se debe en primer lugar a que dos de ellos (M4 y M5) están soportados en alúmina (Al_2O_3), y los otros (M1, M2, y M3) son catalizadores sin soporte. Además, de estos tres últimos, dos de ellos son sulfuros de níquel con diferente concentración atómica de S, por lo que es razonable que no posean una morfología parecida. También cabe mencionar que en el estudio de EDS presentado en la tabla III se obtuvieron concentraciones atómicas con un margen de error de $\pm 8\%$ en comparación a las calculadas posteriormente por XPS.

En las figuras 18, 19, 20, 21, y 22 se muestran las micrografías y patrones de difracción de TEM de las muestras M1, M2, M3, M4, y M5, respectivamente. En las primeras tres figuras se pudo corroborar que los tamaños de partícula similares a los obtenidos por XRD aproximada del tamaño del cristal existente en las muestras haciendo una excepción de las muestras M4 y M5 donde el tamaño de partícula es más pequeño que la resolución del equipo y no puede ser calculado utilizando XRD. Por lo anterior se estimó mediante las micrografías de TEM un tamaño promedio de partícula, de 3 y 10 nm para M4 y M5, respectivamente. Por otro lado, las distancias interplanares de los patrones de difracción de TEM obtenidos, nos corroboran la identificación correcta de los componentes en las muestras de Ni presente en la muestra M1 y M4, NiS presente en las muestras M2 y M5, así como el Ni₉S₈ presente en la muestra M3.

En los apéndices 3, 4, y 5 se muestran los espectros de baja resolución, alta resolución y las deconvoluciones de las transiciones de los elementos presentes en las muestras. Los primeros se adquirieron para tener conocimiento de los elementos presentes en dichos materiales, lo cual se logró, realizando una comparación de las transiciones presente en el espectro con las del manual del equipo (handbook of x-ray photoelectron spectroscopy). Los espectros de XPS presentados en los apéndices 4 y 5 nos permitieron realizar una cuantificación de los elementos presentes en la superficie de los materiales. Esto se logró realizando una serie de deconvoluciones de las transiciones presentadas en los espectros, este procedimiento se utiliza para extraer interacciones secundarias de la transición que se empleará para realizar el cálculo de la concentración atómica.

En el espectro de la muestra M1 de la figura 40 en el apéndice 5, se observan cinco transiciones de las cuales las que aparecieron a 886 y 904 eV de energía de amarre, son las transiciones Ni2p_{3/2} y Ni2p_{1/2} pertenecientes al Ni⁰ y corrobora la identificación por las técnicas

anteriores del Ni metálico en la muestra M1, las otras tres transiciones son debido a la existencia de Ni^{+2} presente como óxido [15, 16], que no fue confirmado por otras técnicas.

En el espectro de la muestra M2 de la figura 40 en el apéndice 5, se observan dos transiciones de las cuales, la que se presenta a 886 eV de energía de amarre, en la transición $\text{Ni}2p_{1/2}$ perteneciente al Ni^{+2} que se encuentra unido al S, el cual solo presenta una transición a 180 eV de energía de amarre (ver figura 41), por lo que podemos afirmar que la muestra M2 está compuesta en su superficie de NiS.

Por otro lado, en el espectro de la muestra M3 de la figura 40 en el apéndice 5, se observan cuatro transiciones de las cuales las que se presentan a 860 y 877 eV de energía de amarre, son las transiciones $\text{Ni}2p_{3/2}$ y $\text{Ni}2p_{1/2}$ respectivamente, las cuales pertenecen al Ni^{+2} que se encuentra unido al S, el cual presenta dos transiciones a 168 y 174 eV de energía de amarre (ver la figura 41), las cuales son debido a la presencia de dos estados de reducción del S, el S^{-2} y S^{-3} , respectivamente. Por lo que podemos afirmar que la muestra M3 está compuesta en su superficie de Ni_8S_9 .

En el espectro de la muestra M4 de la figura 40 en el apéndice 5, se observan dos transiciones de las cuales, la que se presenta a 869 eV de energía de amarre, es la transición $\text{Ni}2p_{3/2}$ perteneciente al Ni^0 que se encuentra soportado en la alúmina. Por otro lado, en las figuras 42 y 43 del apéndice 5 se observan la transición 2p del Al y la $1s_{1/2}$ del O, a 86 y 544 eV de energía de amarre (ver figura 42), respectivamente, lo que confirma que la muestra en la superficie está compuesta de Ni metálico sobre alúmina.

En el espectro de la muestra M5 de la figura 40 en el apéndice 5, se observan cuatro transiciones de las cuales, las que se presentan a 867 y 884 eV de energía de amarre, son la transiciones $\text{Ni}2p_{3/2}$ y $\text{Ni}2p_{1/2}$ perteneciente al Ni^{+2} que se encuentra unido al S, el cual sólo

presenta una transición la S2p a 173 eV de energía de amarre en la figura 41. Además en las figuras 42 y 43 del apéndice 5 se observan la transición 2p del Al y la 1s_{1/2} del O, a 85 y 542 eV de energía de amarre (ver figura 42 y 43 respectivamente), por lo que podemos asegurar que el material es NiS soportado en alúmina.

La actividad catalítica de los materiales en estudio se muestra en la figura 23. Como se menciona en la sección experimental se evaluó la formación de *p*-cloroanilina por hidrogenación de *p*-cloronitrobenceno en fase gas a 373, 393, 413, 433, 453, 473, 493 K de temperatura de reacción para cada uno de los catalizadores sintetizados.

Se observó que a menor temperatura se ve favorecida la formación de *p*-cloroanilina a un 100% de selectividad en cada uno de los catalizadores, pero su actividad catalítica se vio muy desfavorecida bajo esas condiciones, siendo M4 el más activo de los catalizadores a 373K. Por otro lado, se observó que a altas temperaturas de reacción, la selectividad hacia *p*-cloroanilina se vio afectada en los casos donde los catalizadores contenían partículas de Ni metálico, tanto para las muestras M1 y M4, las cuales tuvieron una conversión del 100% y del cual solo el 10% y 0% de los productos fueron de *p*-cloroanilina, respectivamente. En el caso de los catalizadores sulfurados la muestra M3 fue la menos selectiva de las tres presentando que un 60% de conversión de los productos fué hacia *p*-cloroanilina. Los mejores catalizadores a estas condiciones fueron M2 y M5 los cuales fueron preparados a base de NiS, los cuales tuvieron una selectividad del 100% y 92% respectivamente, además, se observó que las muestras M2 y M5 fueron los únicos catalizadores que mantuvieron un 100% de selectividad hacia la obtención de *p*-cloroanilina durante el incremento de la temperatura como se puede observar en la figura 23b, lo cual nos indica que los catalizadores a base de NiS son los más estables bajo esas condiciones de reacción. Mientras que los catalizadores M1, M3 y M4 presentaron una pérdida

de la selectividad hacia la *p*-cloroanilina conforme aumentaba la temperatura de la reacción, cabe mencionar que el subproducto obtenido en la reacción fue la anilina, la cual se presentó por pérdida del Cl en el anillo.

Se observó que la actividad catalítica de las muestras se incrementaba conforme había un aumento en la temperatura de la reacción, observándose que los catalizadores de Ni metálico eran los más activos desde bajas temperaturas, pero los catalizadores sulfurados presentaron actividades prometedoras al aumentar la temperatura, hasta llegar a los 473K, donde las actividades de los catalizadores sulfurados que contenían NiS no eran más de 6 veces menos activos que los metálicos.

La reacción de hidrogenación de *p*-cloronitrobenceno en fase gas, fue estudiada sobre catalizadores de Ni soportados en Al₂O₃ por Keane (2007).

Keane y colaboradores observaron que la *p*-cloroanilina fue el único producto obtenido en la reacción con un 100% de rendimiento a 120°C, ellos no reportaron velocidades de reacción.

Este trabajo reporta selectividad principalmente hacia la *p*-cloroanilina, lo que está de acuerdo con los resultados de Keane para Ni/ Al₂O₃ (5% Ni), además, se reporta selectividad de catalizadores de Ni con diferente concentración de azufre, para los cuales no existe un estudio con el que se puede comparar.

La correlación directa de la actividad intrínseca con la temperatura para los catalizadores que contienen la fase NiS y Ni₉S₈, sugiere que la densidad de sitios activos se incrementa. Oudar y colaboradores (1980) determinaron que sulfuro quimisorbido a valores de saturación sobre monocristales de Ni causan transferencia electrónica de Ni a S. El aumento de la

densidad electrónica en la superficie aumenta la acidez y favorece el enlace de átomos de hidrogeno creando sitios ácidos S-H.

La alta selectividad observada para *p*-cloroanilina (figura 23) es causada por la hidrogenolisis del enlace N-O. Ambos, Ni metálico y sitio activo S-H, pueden producir hidrogenolisis de los enlaces N-O. Sin embargo, debido a la proporción Ni/S según el caso, medidas por XPS y EDS, se sugiere que la hidrogenolisis se debe únicamente a los sitios de Ni metálico para M1 y M4, pero para M2 y M5 se debe a los sitios ácidos, y por último en el caso de la muestra M3 la hidrogenolisis se debe a los sitios de Ni metálico y a los sitios ácidos. El rompimiento de los enlaces N-O por sitios ácidos involucra un ataque consecutivo del protón hacia el nitrógeno y el oxígeno, eliminando agua.

Posteriormente los protones son fácilmente recuperados en la superficie debido al gran exceso de hidrogeno en la reacción.

Se propone que los sitios activos para la hidródeoxigenación de *p*-CNB en catalizadores de sulfuro de Ni consisten de una gran concentración de sitios ácidos localizados en caras de bajo índice.

VII. CONCLUSIONES

Las conclusiones a las que se llegaron durante el desarrollo del trabajo, son:

- El uso de la tiosal de tiosulfato sodio en la preparación de sulfuro de níquel, NiS, en un reactor permite obtener millerita cristalina en un periodo de tiempo muy corto en comparación a métodos convencionales, siempre y cuando se use una temperatura de 393 K en la preparación.
- El uso del método sol-gel en la preparación de sulfuro de níquel, permite obtener godlevskita pura, Ni₉S₈, con un 99.99%, la cual no se logra sintetizar por otros métodos bajo condiciones similares y con tal estado de pureza.
- Como es de esperarse, los catalizadores obtenidos a partir del método de impregnación incipiente en el soporte de alúmina resultaron con valores de área superficial mayores que los valores de área superficial de las muestras máscas.
- Se obtuvo; Ni y Ni₉S₈ mediante el método sol-gel; NiS por el método solvotérmico; Ni/ γ -Al₂O₃ y NiS/ γ -Al₂O₃ mediante la impregnación incipiente, con un alto grado de pureza.
- Los catalizadores de níquel preparados por los tres procedimientos diferentes, sol-gel, solvotérmico e impregnación incipiente, presentan una elevada selectividad hacia *p*-cloroanilina, desde 80 hasta un 100 % estable en 5 horas de reacción.
- La presencia del soporte de alúmina, Al₂O₃, en los catalizadores de níquel implicó un aumento importante en la selectividad hacia la *p*-cloroanilina que es el producto de interés.
- El catalizador más activo presentó mayor área superficial específica, él Ni metálico soportado en alúmina, Ni/Al₂O₃. Este catalizador presentó una conversión del 100 % y

completa selectividad a *p*-cloroanilina (100 %), a las 5 horas de reacción a 393 K de temperatura.

- Partículas de níquel metálico menores en diámetro que 10 nm y con una morfología esférica definida favorecieron la formación de productos de condensación que desactivan el catalizador.
- De los catalizadores sulfurados, el de NiS/Al₂O₃ al 5 % en peso de níquel, es el que presenta una conversión completa, 100 % a las 5 horas de reacción y a una temperatura de 473 K. Este catalizador presentó mayor resistencia al envenenamiento. La selectividad hacia *p*-cloroanilina fue también de 100 % a las 5 horas de reacción.
- La baja densidad electrónica en el Ni causada por la presencia de S favorece a la adsorción del grupo nitro en contra del átomo de Cl en el *p*-CNB, lo cual inhibe efectivamente la hidrohaleogénesis.
- La presencia de S y Ni en el catalizador provoca una fuerte adsorción de hidrógeno y formación de partículas uniformes, que es favorable para la hidrogenación del grupo nitro para producir *p*-CAN.
- A partir de los resultados obtenidos en la determinación de la actividad catalítica, para los catalizadores preparados utilizando precursores de tiosal (por el método solvotérmico) es posible sugerir que existe una competición entre los centros ácidos, que catalizan la reacción de apertura del *p*-cloronitrobenceno, y los centros metálicos, que catalizan la hidrogenación del *p*-cloronitrobenceno.

VIII. REFERENCIAS:

- [1] W. F. Hoelderich, *Catal. Today* 62 (2000) 115.
- [2] B. Chen, T. Tacke and H. Trauthwein, *Appl. Catal. A: Gen.* 280 (2005) 17.
- [3] Xiaoming Zheng and Xiaoxiang Han, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 209 (2004) 83–87.
- [4] M.M. Kirchhoff, *Resour. Conserv. Recycl.* 44 (2005) 237.
- [5] P. T. Anastas, M. M. Kirchhoff and T. C. Williamson, *Appl. Catal. A: Gen.* 221 (2001) 3.
- [6] K. H. Shen, S. Li and D. H. Choi, *Korean Chem. Soc.* 23 (2002) 1785–1789.
- [7] F. Figueras and C. Bernard, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 173 (2001) 223–230.
- [8] G. Konnecker, A. Boehncke and S. Schmidt, *Fresenius Environ. Bull.* 12 (2003) 589.
- [9] J. Gaube, W. David and R. Sanchayan, *Appl. Catal. A: General* 343 (2008) 87–94.
- [10] A. J. Béchamp, *Anal. Chim. Phys.* 42 (1854) 18.
- [11] M. Freifelder, *Practical Catalytic Hydrogenation*, Wiley, New York, 1971.
- [12] P. N. Rylander, *Catalytic Hydrogenation in Organic Syntheses* (Academic Press, New York, 1979).
- [13] K. R. Westerterp, K. B. van Gelder and H. J. Janssen, *Chem. Eng. Sci.* 43 (1988) 2229.
- [14] K. Shena and D. Zhaoa, *Chem. Eng. J.* 141 (2008) 368–374.
- [15] X. Yang, H. Liu and H. Zhong, *J. Mol. Catal. A* 147 (1999) 55–62.
- [16] Z. Yu, S. Liao and Y. Xu, *Chem. Commun.* 11 (1995) 1155–1156.
- [17] Signorino Galvagno and Giovanni Neri, *Appl. Catal. A: GeN.* 208 (2001) 307–316
- [18] M. A. Keane and F. Cardenas-Lizana, *Appl. Catal. A: Gen.* 334 (2008) 199–206.
- [19] H. Li, Hui Li and Q. Zhao, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 285 (2008) 29–35.
- [20] F. Gioia and F. Murena, *J. Haz. Mat.* 57 (1998) 177-192.
- [21] J. Yi and Y. Park, *Catal. Today* 97 (2004) 195–203.

- [22] M. Zhang, Z Wu and L. Zhou, *Catal. Commun.* 9 (2008) 2191–2194.
- [23] Shigeo Nishimura in: *Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis* (John Wiley & Sons Inc.: New York, 2001) p 1
- [24] W. Lee and J. Choi, *J. Haz. Mat.* 158 (2008) 151 – 157.
- [25] F. J. Gil-Llambías and J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. A: Gen.* 350 (2008) 6–15.
- [26] C. Hardacre and R. Burch, *Appl. Catal. A: Gen.* 340 (2008) 162–168.
- [27] G. Berhault and M. J. Yácaman, *Appl. Catal. A: Gen.* 345 (2008) 80–88.
- [28] F. J. Gil Llambías, M. Vrinat and D. Laurenti, *Appl. Catal. A: Gen.* 322 (2007) 113–120.
- [29] F. J. Gil-Llambías and J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. A: Gen.* 319 (2007) 218–229.
- [30] A. Wang, X. Li and Y. Chen, *Appl. Catal. A: Gen.* 344 (2008) 175–182.
- [31] J. Escobar and J.A. De Los Reyes, *Catal. Today* 133–135 (2008) 282–291.
- [32] A. Olivas and S. Fuentes, *Catal. Commu.* 9 (2008) 1317 - 1328.
- [33] R. Galiasso Tailleur, *Fuel* 87 (2008) 2551–2562.
- [34] C. F. Winans, *J. Am. Chem. Soc.* 1939, 61, 3564.
- [35] P. N. Rylander, M. Kilroy and V. Coven, *Engelhard Ind. Tech. Bull.* 1965, 6, 11.
- [36] J. R. Kosak, in: *Catalysis in Organic Synthesis* ed. W. H. Jones, (Academic press: New York, 1980) pp 107-117
- [37] K. Freifelder, W. B. Martin, G. R. Stone and E. L. Coffin, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 383.
- [38] K. Kindler, H. Ölschläger and P. Henrich, *Chem. Ber.* 86 (1953) 501.
- [39] W. Pascoe, in: *Catalysis in Organic Reactions*, eds. P. N. Rylander, H. Greenfield and R. L. Augustine (Marcel Dekker: New York, 1988) pp 121-134.
- [40] R. Baltzly and A. P. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* 68 (1946) 261.
- [41] R. Baltzly, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 4586.

- [42] A. M. Strätz, in: *Catalysis in Organic Reactions*, ed: J. R. Kosak (Marcel Dekker: New York, 1984), pp 335 -337.
- [43] C. Moreau, C. Saenz and P. Geneste, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 59 (1991) 121-127
- [44] F. S. Dovell and H. Greenfield, *J. Am. Chem. Soc.* 87(1965) 2767.
- [45] H. Greenfield and F. S. Dovell, *J. Org. Chem.* 1967, 32, 3670.
- [46] H. Greenfield, *Ann. NY Acad. Sci.* 1967, 145, 108.
- [47] Gabriel A. Ríos, Series Científicas, *Fundamentos de Catálisis Heterogénea* (1988).
- [48] Brunauer, Emmet, Teller, *J. Appl. Sci.* 60 (1938) 309-320.
- [49] A. Vaccari, M. Campanati, *Catal Today*, 77 (2003) 299–314.
- [50] E. Moran, M. Alario, *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, Abril-Junio 2002.
- [51] Somorjai, *Chemistry in Two Dimensions Surfaces*, Cornell university press, ithaca (1981).
- [52] H. Kung, *Surface Chemistry and Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, (1989).
- [53] International Center for Diffraction Data, 12 Campus Blvd, Newton Square, PA 19073-3273, USA.
- [54] M. A. Keane, *Appl. Catal. A: Gen.* 271 (2004) 109.
- [54] M. A. Keane, P.M. Patterson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92 (1996) 1413.
- [56] G. Tavoularis, M.A. Keane, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 74 (1999) 60.
- [57] G. Yuan, M. A. Keane, *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 257.
- [58] Aleksandra Masalska, *Catal. Today* 137 (2008) 439–445
- [59] G. Li, L. Hu, J.M. Hill, *Appl. Catal. A : Gen.* 301 (2006) 16
- [60] M. Yamada, K. Omata, Y. Endo, *Appl. Catal. A: Gen.* 351 (2008) 54–58
- [61] H. Jin, T. Okamoto, M. Ishida, *Energy Fuels* 12 (1998) 1272

IX. APÉNDICES

APÉNDICE 1

Tablas de los datos de difracción de rayos X, registrados por Joint Committee on powder Diffraction Standards (JCPDS)-International Centre for Diffraction Data (ICDD)

Tarjeta cristalográfica 04-0850 (Ni). Datos: $d(A)$, Int, hkl

Tarjeta cristalográfica 04-0850 (Ni). Datos: 2θ , Int, hkl

Tarjeta cristalográfica 12-0041 (NiS). Datos: $d(A)$, Int, hkl

Tarjeta cristalográfica 12-0041 (NiS). Datos: 2θ , Int, hkl

Tarjeta cristalográfica 78-1886 (Ni₉S₈). Datos: $d(A)$, Int, hkl

Tarjeta cristalográfica 78-1886 (Ni₉S₈). Datos: 2θ , Int, hkl

04-0850				Wavelength= 1.5405			*
Ni		d(A)	Int	h	k	l	
Nickel		2.034	100	1	1	1	
		1.762	42	2	0	0	
		1.246	21	2	2	0	
Nickel, syn		1.0624	20	3	1	1	
		1.0172	7	2	2	2	
Rad.: CuKα1	λ: 1.5405	Filter: Ni	Beta	d-sp:			
Cut off:	Int.: Diffract.		1/ICor.:	.881	4	4	0 0
				.8084	14	3	3 1
Ref: Swanson, Talge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, I, 13 (1953)				.788	15	4	2 0
Sys.: Cubic				S.G.: Fm $\bar{3}$ m (225)			
a: 3.5238	b:	c:	A:	C:			
α:	β:	γ:	Z: 4	mp:			
Ref: Ibid.							
Dx: 8.911	Dm:	SS/FOM: F β = 87(.0115 . 8)					
Color: White							
Pattern taken at 26 C. Sample obtained from Johnson Matthey Company, Ltd. CAS #: 7440 02 0. Spectrographic analysis show <0.01% each of Mg, Si and Ca. Cu type. Gold SuperGroup, 1C-disordered Group. PSC: cF4. See ICSD 64989 (PDF 87-712). Mwt: 58.70. Volume[CD]: 43.76.							


 © 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
 PCPDFWIN v. 2.4

04-0850

Wavelength= 1.5405

	2θ	Int	h	k	l
Ni					
Nickel	44.505	100	1	1	1
	51.844	42	2	0	0
	76.366	21	2	2	0
Nickel, syn	92.939	20	3	1	1
	98.440	7	2	2	2
Rad.: CuK α 1	λ : 1.5405	Filter: Ni	Beta	d-sp:	
				121.922	4 4 0 0
Cut off:	Int.: Diffract.		1/cor.:	144.655	14 3 3 1
				155.632	15 4 2 0
Ref: Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, I, 13 (1953)					

Sys.: Cubic S.G.: Fm $\bar{3}m$ (225)
 a: 3.5238 b: c: A: C:
 α : β : γ : Z: 4 mp:
 Ref: Ibid.

Dx: 8.911 Dm: SS/FOM: F $_g$ - 87(.0115 . 8)

Color: White
 Pattern taken at 26 C. Sample obtained from Johnson Matthey Company, Ltd. CAS #: 7440-02-0. Spectrographic analysis show <0.01% each of Mg, Si and Ca. Cu type. Gold SuperGroup, 1C-disordered Group. PSC: cF4. See ICSD 64989 (PDF 87 712).
 Mwt: 58.70. Volume[CD]: 43.76.



© 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
 PCPDFWIN v. 2.4

12-0041

Wavelength= 1.5405

NiS		d(Å)	Int	h	k	l
Nickel Sulfide						
		4.807	60	1	1	0
		2.946	40	1	0	1
		2.777	100	3	0	0
Millerite						
		2.513	65	0	2	1
		2.406	12	2	2	0
Rad.: CuKα1	λ: 1.5405	Filter: Ni	Beta	d-sp: Diff.		
		2.228	55	2	1	1
Cut off:	Int.: Diffract.	1/ICor.:	1.863	95	1	3
			1.817	45	4	1
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 1, 37 (1962)			1.737	40	4	0
			1.634	18	3	2
			1.603	35	3	3
			1.547	25	0	1
Sys.: Rhombohedral	S.G.: R3m (160)		1.388	8	6	0
a: 9.620	b:	c: 3.149	A:	C: 0.3273		
α:	β:	γ:	Z: 9	mp:		
Ref: Ibid.			1.300	10	3	1
			1.256	8	0	4
			1.202	6	4	4
			1.178	4	1	6
			1.144	6	5	0
Dx: 5.374	Dm: 5.500	SS/FOM: F ₃₀ = 53(.0113, 50)	1.113	16	7	0
			1.103	8	7	1
Color: Gray			1.084	8	6	2
Pattern taken at 25 C. Specimen from Temagamy Island, Ontario, Canada (Smithsonian, Washington 113065). Spectroscopic analysis showed 5% Fe; 0.1–1.0% As, Co, Cu, Si; 0.01–0.1% Al, Ca, Mg, Mn, Zn; and 0.001–0.01% Ag and Ba. Small amount of chalcopyrite, Cu Fe S ₂ , was present as an impurity in physical mixture. Opaque mineral optical data on specimen from Gap Mines, Pennsylvania, USA: R1Ro=50.1, RR2Re=56.3, Disp.=16, Color values=0.328, .339, 50.4, c .340, .354, 56.2, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. Measured density from Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1 239. Rhombohedral cell: a=5.64, α=116.58. Makinenite is the Se analogue. Ni S type. PSC: hR6. To replace 3-760. Mwt: 90.76. Volume[CD]: 252.38.						
			1.033	12	3	4
			1.010	6	5	4
			.9888	6	6	1
			.982	8	3	0
			.9316	8	2	6
			.9143	<3	4	6
			.909	6	8	2
			.8984	8	7	3
			.8640	6	7	4



© 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.
PCPDFWIN v. 2.4

12 0041

Wavelength= 1.5405

*

	2θ	Int	h	k	l
NiS					
Nickel Sulfide	18.441	60	1	1	0
	30.313	40	1	0	1
	32.206	100	3	0	0
Millerite	35.698	65	0	2	1
	37.342	12	2	2	0
Rad.: CuK α 1 λ : 1.5405 Filter: Ni Beta d-sp: Diff.	40.451	55	2	1	1
Cut off: Int.: Diffract. I/ICor.:	48.840	95	1	3	1
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 1, 37 (1962)	50.140	45	4	1	0
	52.640	40	4	0	1
	56.249	18	3	2	1
	57.409	35	3	3	0
Sys.: Rhombohedral S.C.: R3m (160)	59.722	25	0	1	2
a: 9.620 b: c: 3.149 A: C: 0.3273	67.391	8	6	0	0
α : β : γ : Z: 9 mp:	70.517	4	5	2	0
Ref: Ibid.	72.617	10	3	1	2
	75.651	8	0	4	2
	79.680	6	4	4	0
	81.642	4	1	6	1
Dx: 5.374 Dm: 5.500 SS/FOM: F ₃₀ - 53(.0113, 50)	84.580	6	5	0	2
	87.555	16	7	0	1
Color: Gray	88.555	8	7	1	0
Pattern taken at 25 C. Specimen from Temagamy Island, Ontario, Canada (Smithsonian, Washington 113065). Spectroscopic analysis showed 5% Fe; 0.1-1.0% As, Co, Cu, Si; 0.01-0.1% Al, Ca, Mg, Mn, Zn; and 0.001-0.01% Ag and Ba. Small amount of chalcopyrite, Cu Fe S ₂ , was present as an impurity in physical mixture. Opaque mineral optical data on specimen from Gap Mines, Pennsylvania, USA: R1Ro=50.1, RR2Re=56.3, Disp.=16, Color values=o .328, .339, 50.4, e .340, .354, 56.2, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. Measured density from Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1 239. Rhombohedral cell: a=5.64, α =116.58. Makinenite is the Se analogue. Ni S type. PSC: hR6. To replace 3-760. Mwt: 90.76. Volume[CD]: 252.38.	90.497	8	6	2	1
	96.392	12	3	4	2
	99.339	6	5	4	1
	102.334	6	6	1	2
	103.325	8	3	0	3
	111.544	8	2	6	2
	114.799	<3	4	6	1
	115.851	6	8	2	0
	118.042	8	7	3	1
	126.123	6	7	4	0



© 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.4

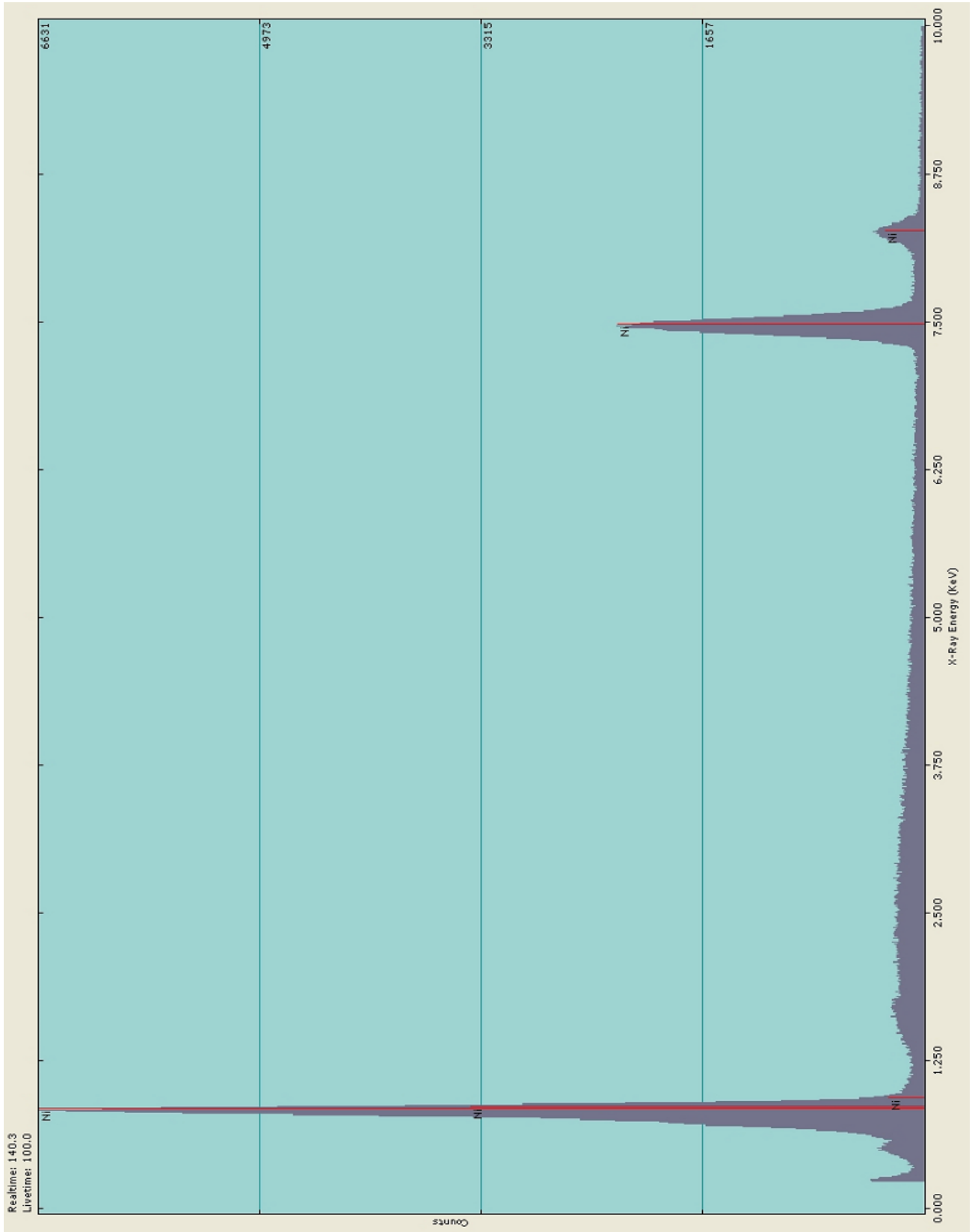
APÉNDICE 2

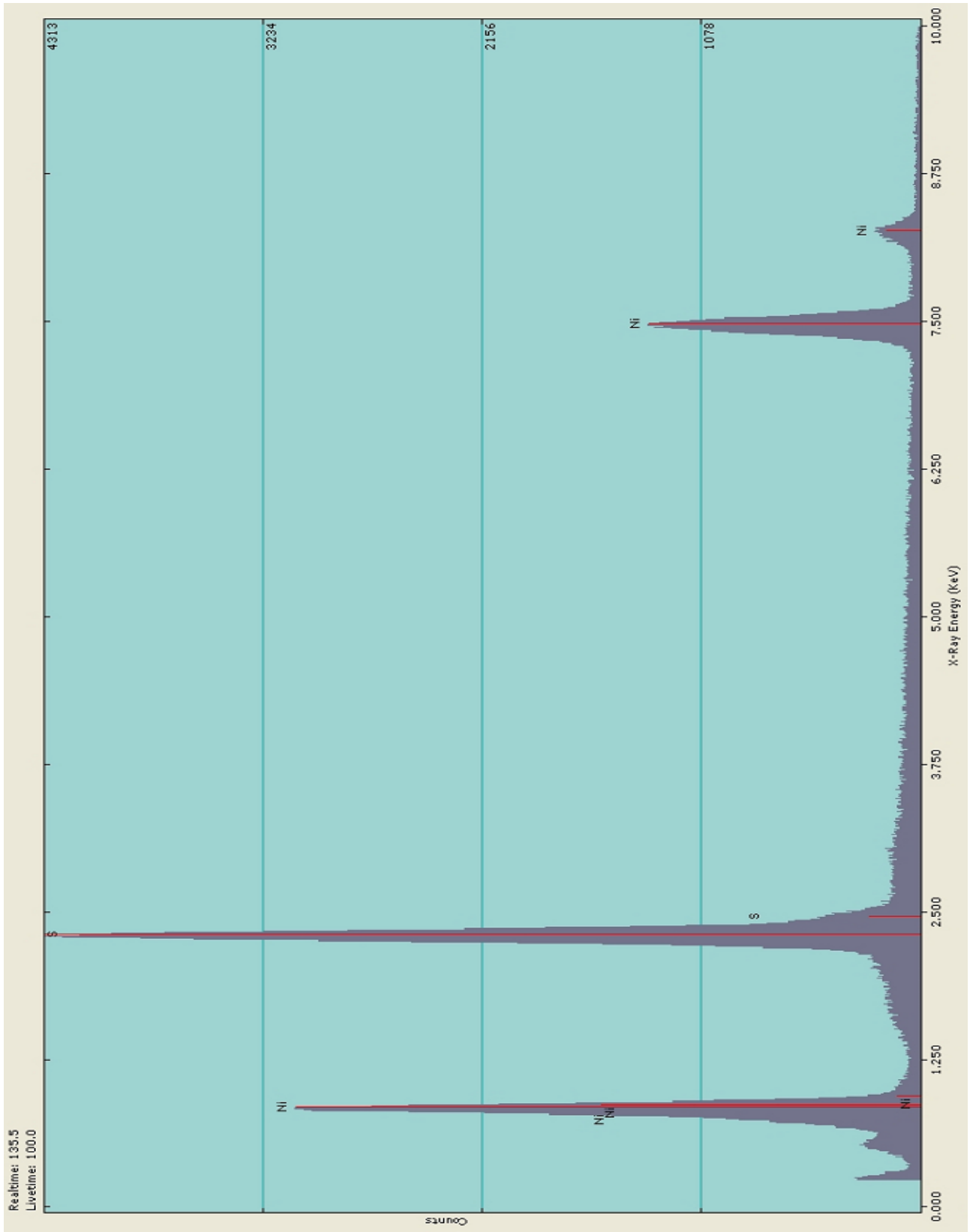
Graficas de análisis de EDS

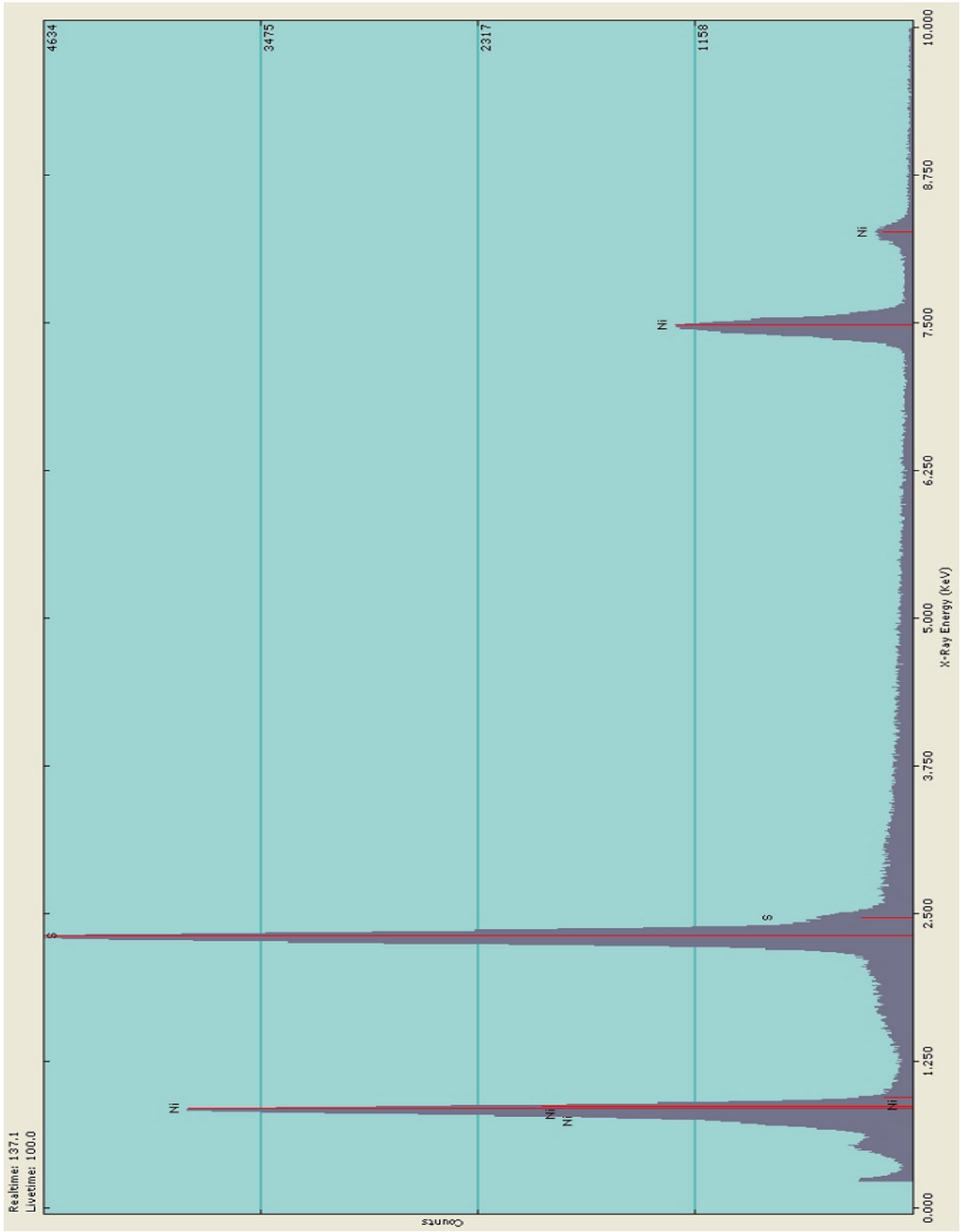
Los espectros se adquirieron para las diferentes muestras, utilizando un ánodo de tungsteno en un intervalo de energía 0 a 10 keV.

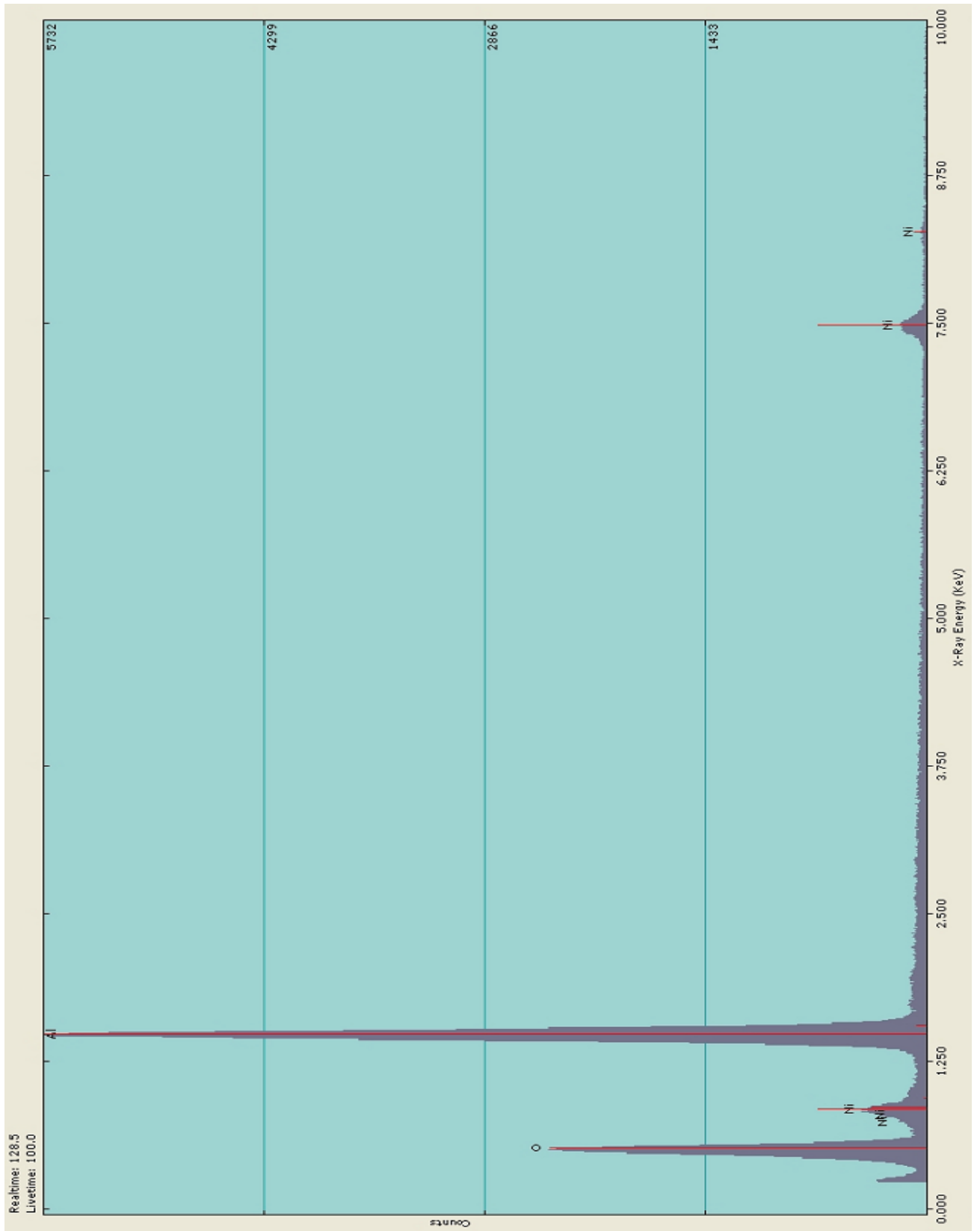
Para la identificación de los elementos presentes en las muestras, se compararon las transiciones que se presentaron durante el análisis, con las de una base de datos.

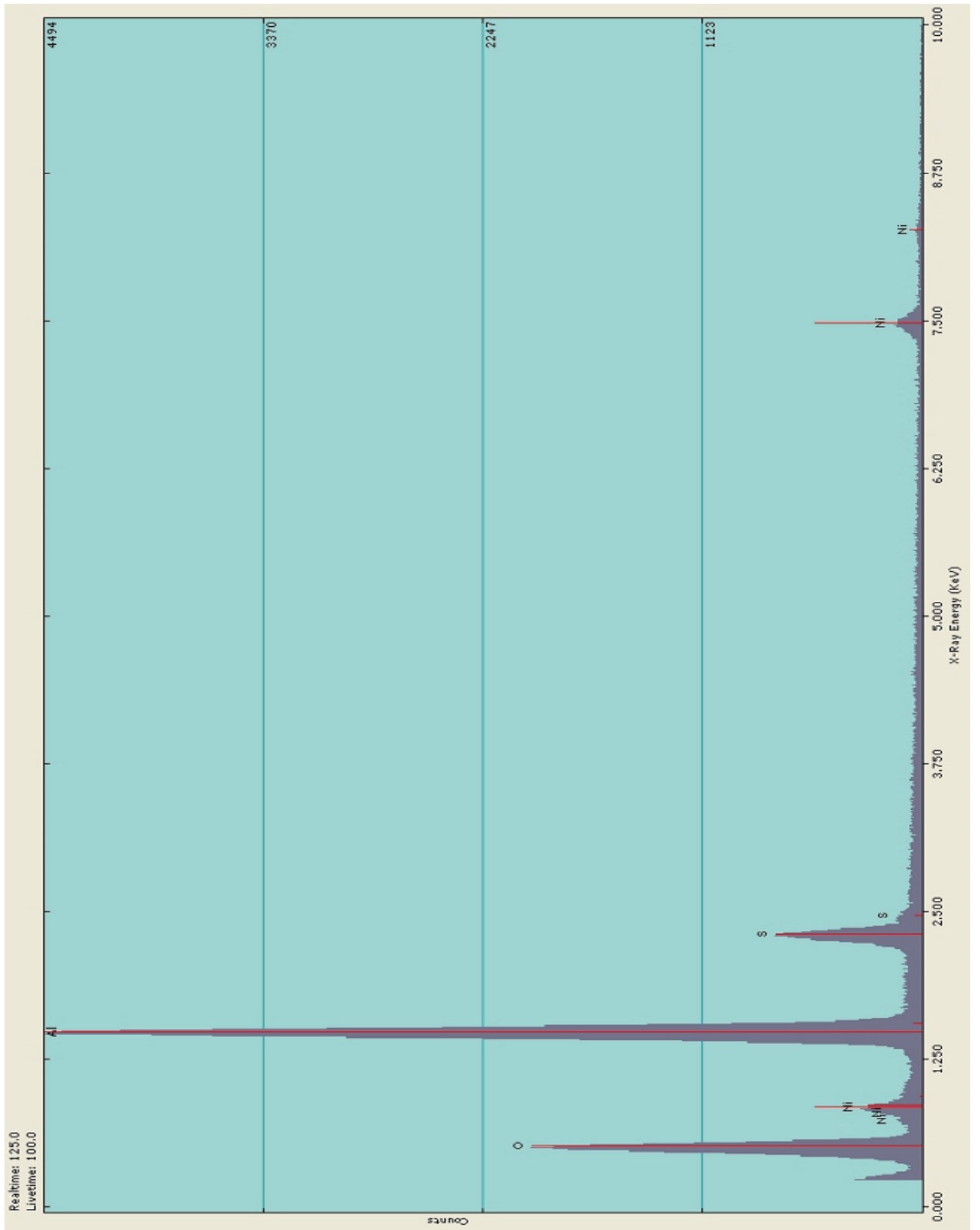
Además, la cuantificación de los espectros se realizó utilizando un algoritmo, el cual está incluido en el software del equipo.











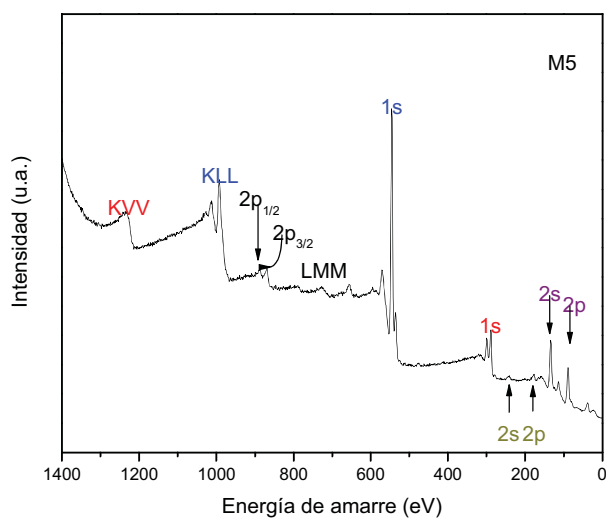
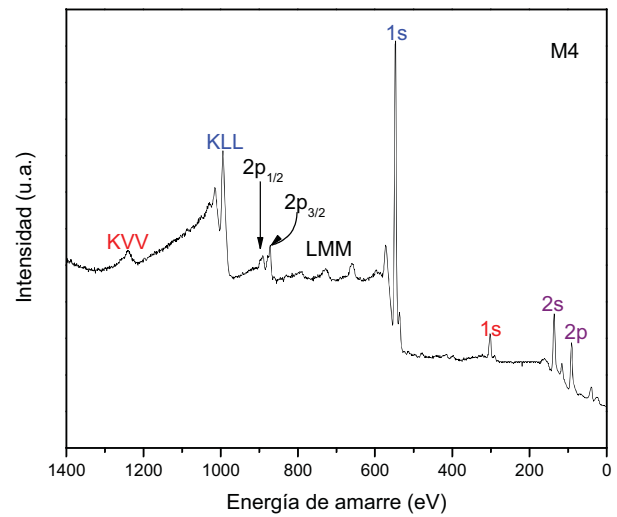
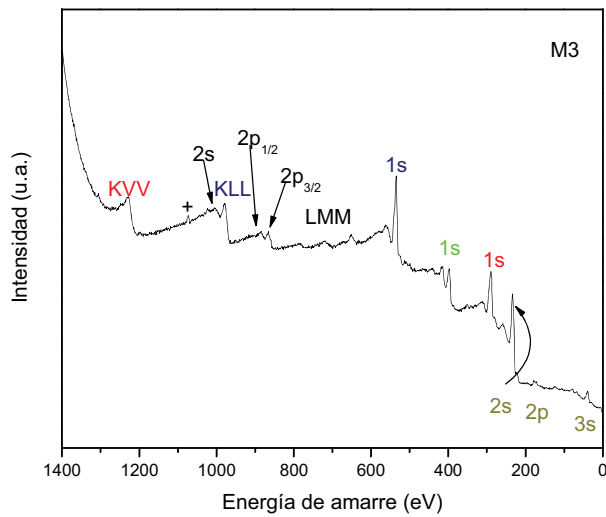
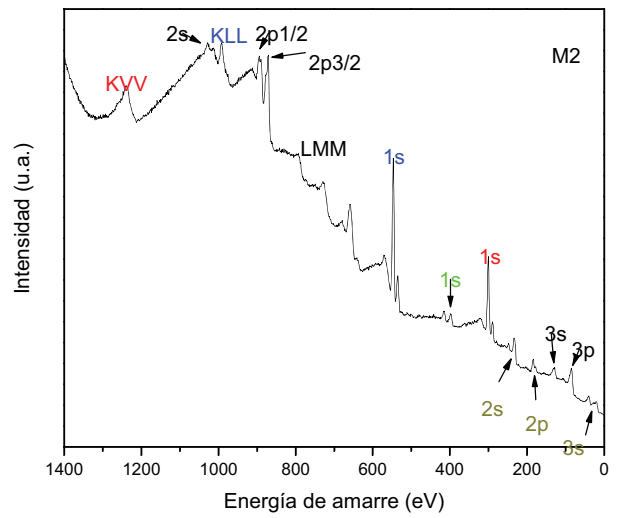
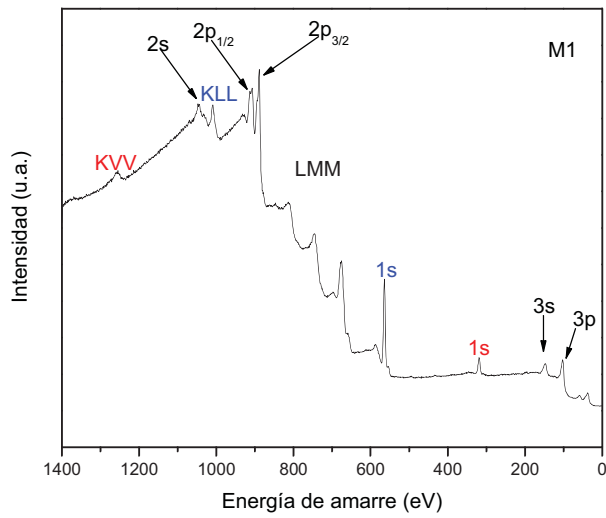
APÉNDICE 3

Graficas de espectros de XPS, en modo de baja resolución.

Los espectros se adquirieron para cada una de las muestras, utilizando un ánodo de $AlK\alpha$ en un intervalos de 0-1400 eV.

Para su identificación en los espectros de todas las figuras se marcan las transiciones de Ni2s, Ni2p_{1/3}, Ni2p_{2/3}, Ni3s, Ni3p, S2s, S2p, S3s, Al2s, Al2p, O1s, C1s; CKVV, OKLL y NiLMM corresponden a las transiciones Auger KVV, KLL, LMM para C, O y Ni, respectivamente.

Todas estas transiciones han sido escritas conforme el orden de energía de amarre en que aparecieron en los espectros



A cada elemento se le ha asignado un color para poder diferenciar las transiciones electrónicas de los diferentes elementos presentes en las muestras, para él:

Níquel

Azufre

Aluminio

Oxígeno

Carbono

Nitrógeno

APÉNDICE 4

Graficas de XPS en modo de alta resolución

Los espectros se adquirieron para ventanas de Ni, S, AL y O en intervalos de 900-852 190-170, 92-80, y 550-536 eV, respectivamente. En cada ventana, correspondiente a cada elemento, se incluyen los espectros de alta resolución.

Para la ventana de níquel se observan las transiciones $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$ separadas energéticamente una de otra por 17 eV, acepción de la ventana de la muestra M2 donde en esta solo se presenta la transición $2p_{1/2}$.

En las ventanas de azufre, aluminio y oxígeno se pueden apreciar las transiciones 2p, 2p y $1s_{1/2}$, respectivamente. En los casos del azufre la transición 2p incluye en ella la transición $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$ las cuales están separadas 1.18 eV.

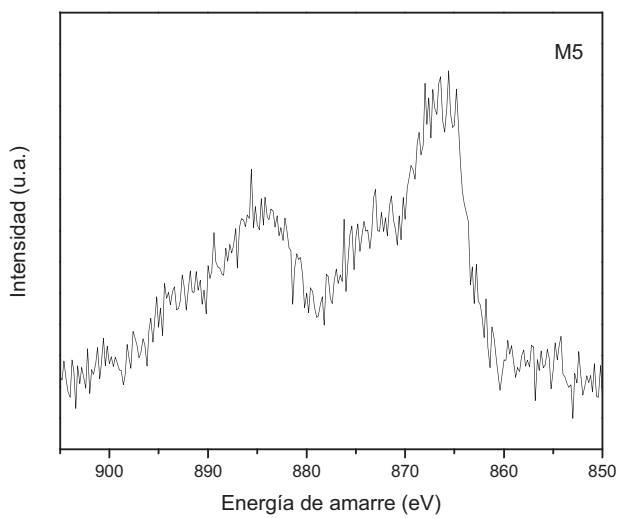
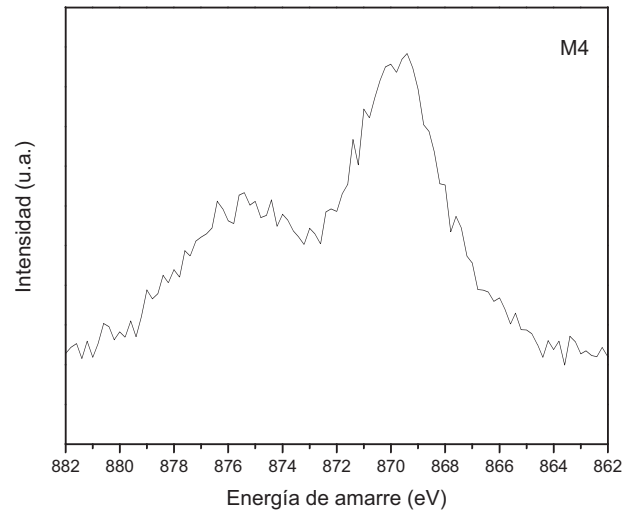
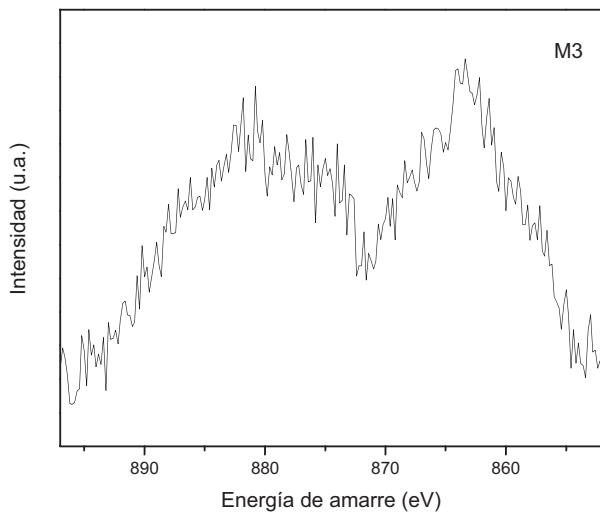
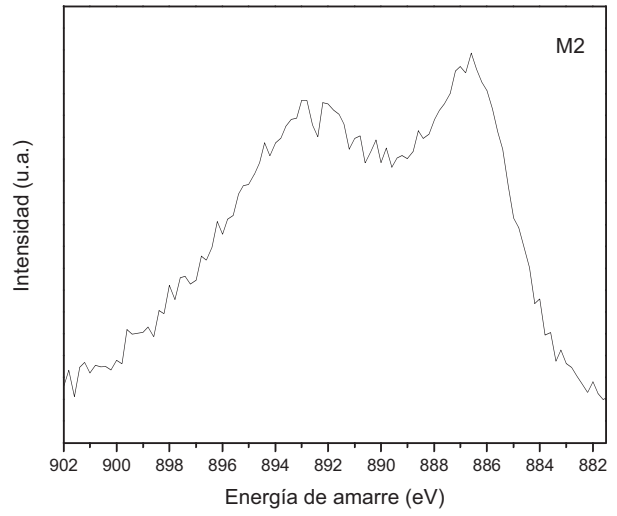
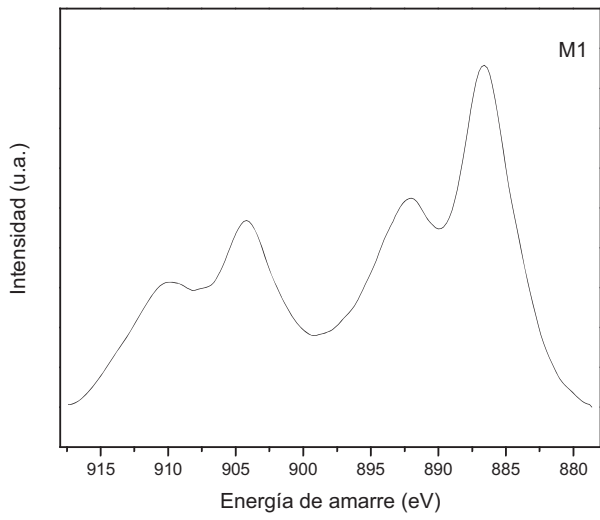


Figura 36. Espectros de XPS alta resolución de las distintas muestras para la ventana de Ni.

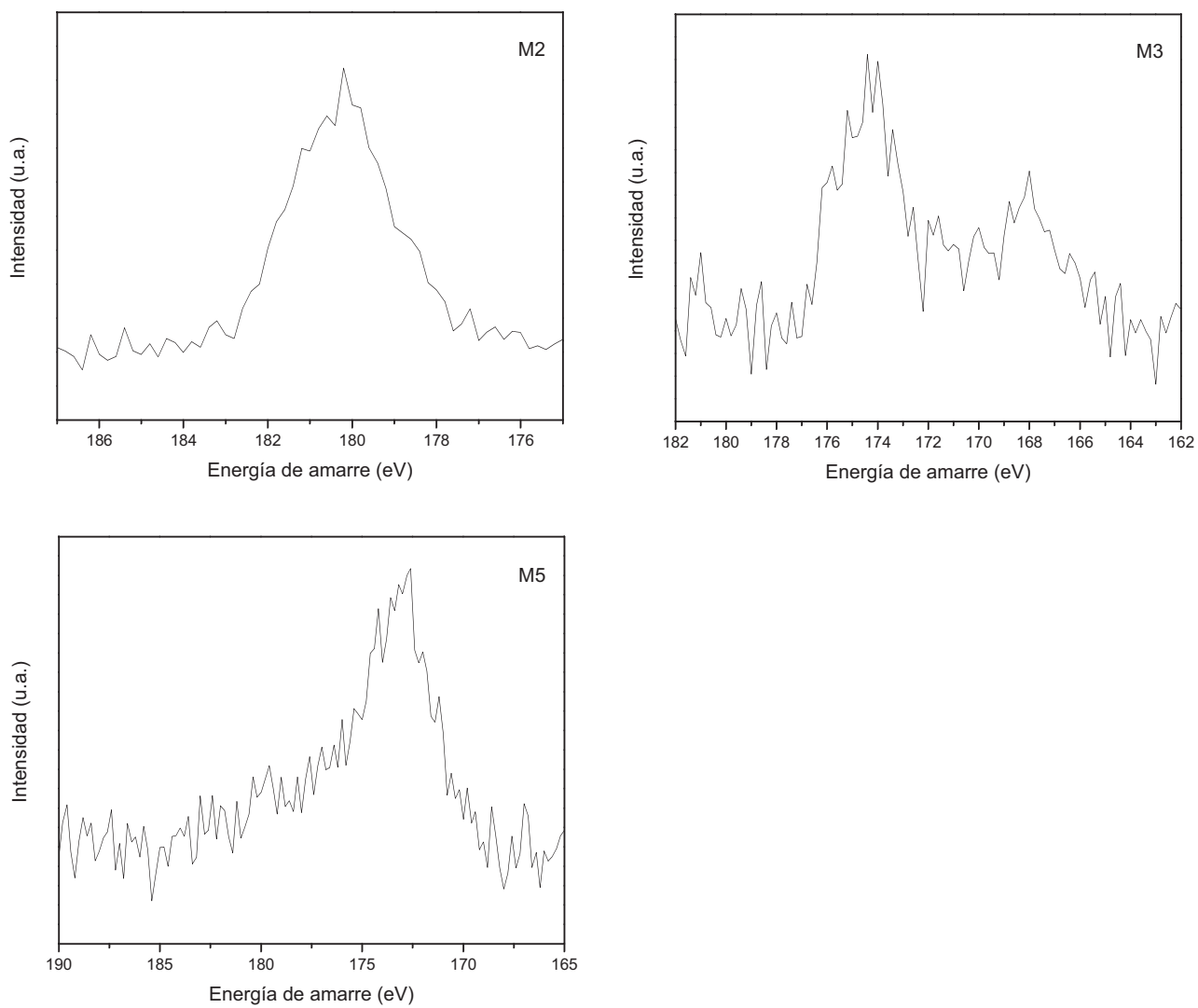


Figura 37. Espectros de XPS alta resolución de las distintas muestras para la ventana de S.

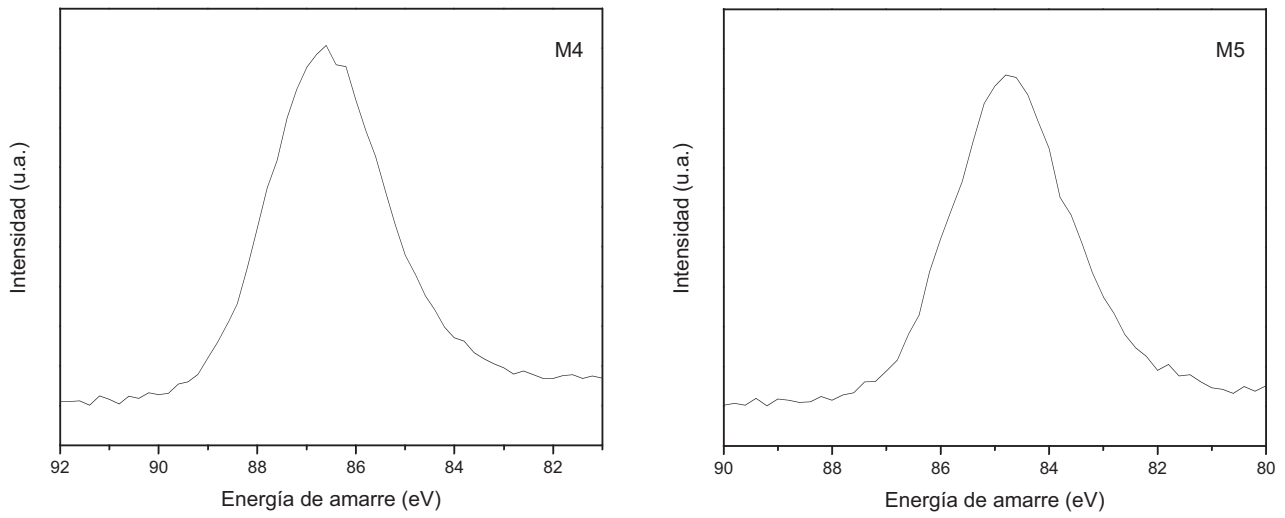


Figura 38. Espectros de XPS alta resolución de las distintas muestras para la ventana de Al.

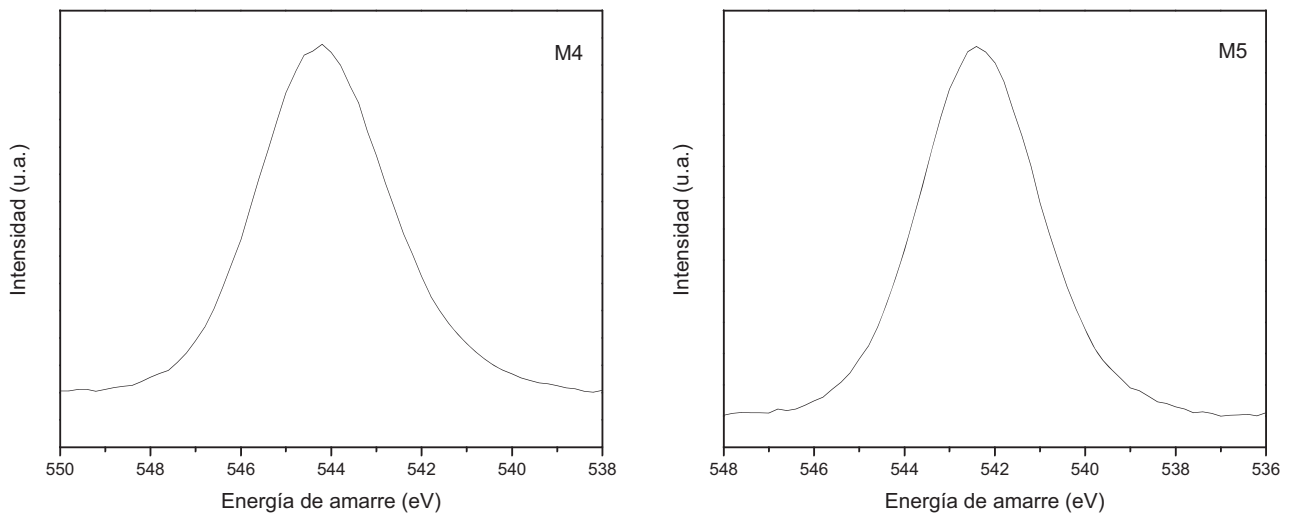


Figura 39. Espectros de XPS alta resolución de las distintas muestras para la ventana de O.

APÉNDICE 5

Deconvolución de curvas para los espectros XPS, alta resolución, de las muestras

Los espectros XPS para las ventanas de Ni, S, Al y O, se ajustaron por el método de mínimos cuadrados utilizando como función de ajuste una Gaussiana, expresada de la siguiente manera:

$$G(E) = I_0 \exp \left[-\frac{2(E - E_0)^2}{w^2} \right] \quad (12)$$

donde:

I_0 = Intensidad de transición (unidades arbitrarias)

E_0 = Posición de la energía de enlace de la transición (eV)

w = Ancho de la transición a la mitad de la altura (FWHM, por sus siglas en ingles)

En todos los espectros se introducen valores iniciales de I_0 , E_0 y w ; estos valores pueden variar al momento de que el programa efectúa la rutina de ajuste.

En las ventanas de Ni la función de ajuste es una envolvente conformada por una transición principal $2p_{3/2}$ y una transición inelástica de shake-up y cola asimétrica. Durante el ajuste efectuado para estas ventanas se permitió que variaran I_0 , E_0 y w .

Para las ventanas de S, Al y O la función de ajuste está conformada por una transición principal $2p$, $2p$ y $1s_{1/2}$ respectivamente. Durante el ajuste efectuado para estas ventanas se permitió que variaran de I_0 y E_0 , pero no w , la cual se adquirió un valor aproximado de 3.

La concentración atómica del Ni, S, Al y O se calculo usando la formula (x) para el área bajo la curva de las transiciones deconvolucionadas de $Ni2p_{3/2}$, $Ni2p_{1/2}$ (solo para M2), $S2p_{3/2}+S2p_{1/2}$, $Al2p$, $O1s_{1/2}$. Con $S_{Ni} = 0.2578$, $S_{Ni} = 0.1350$ (solo para M2), $S_S = 0.038$, $S_{Al} = 0.0118$ $S_O = 0.0816$

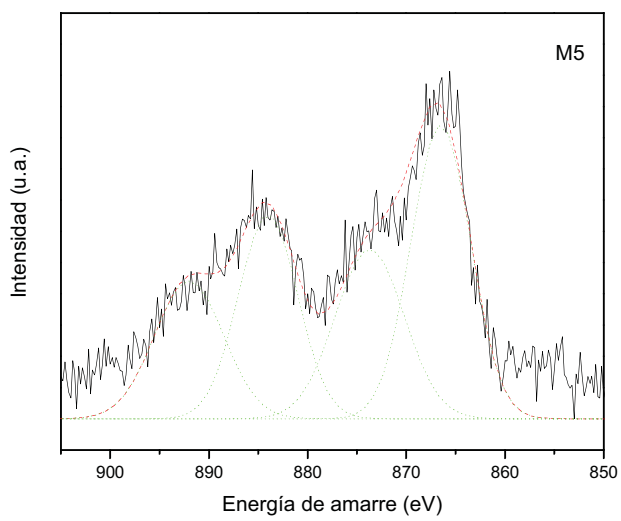
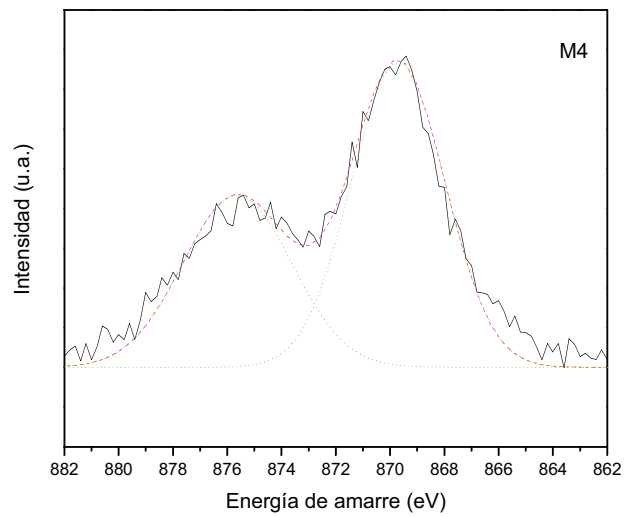
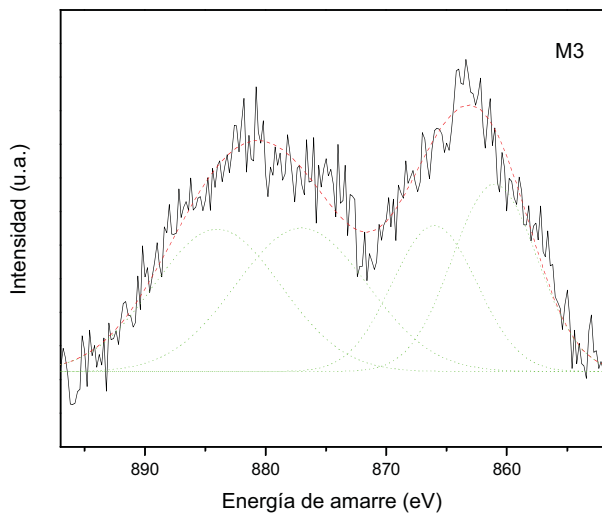
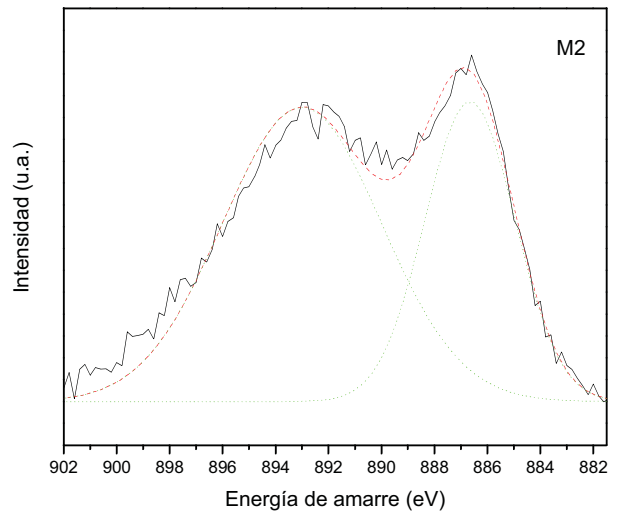
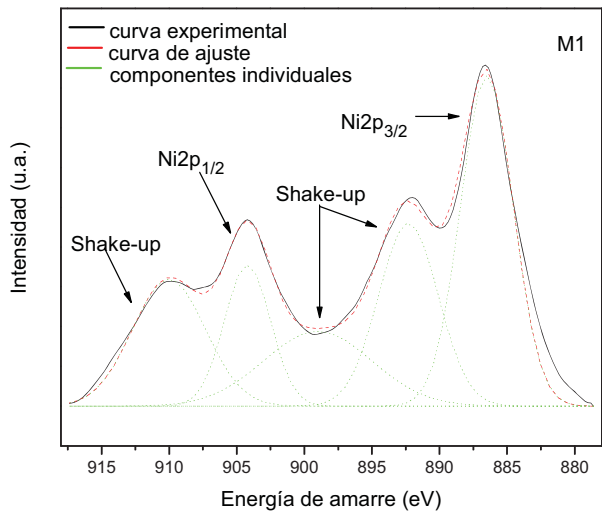


Figura 40. Espectros XPS para la ventana de Ni de las distintas muestras. En la figura se muestra la curva experimental con su respectivo ajuste.

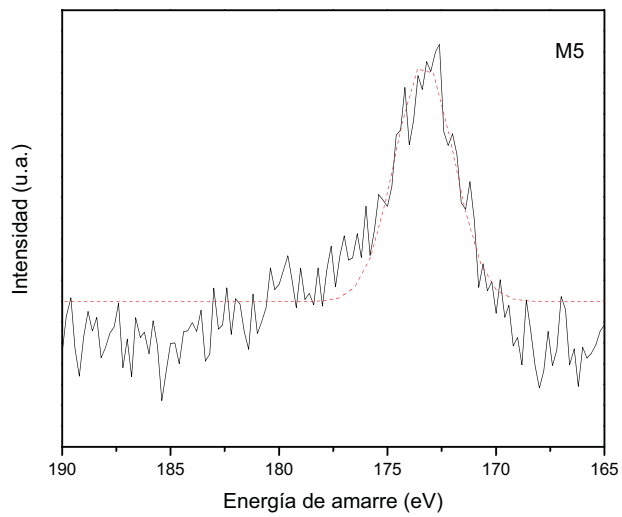
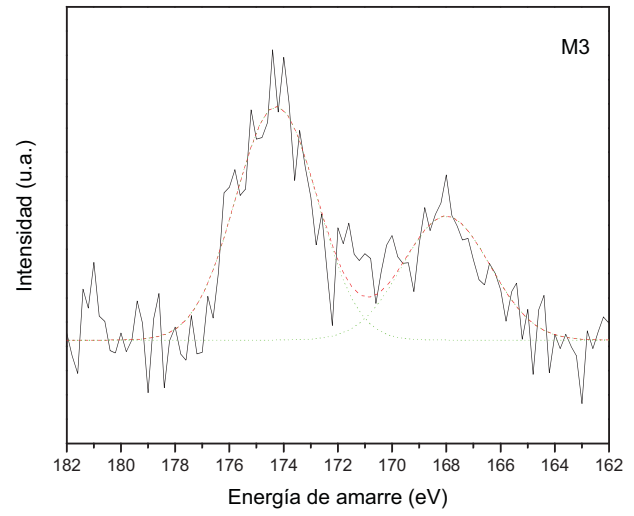
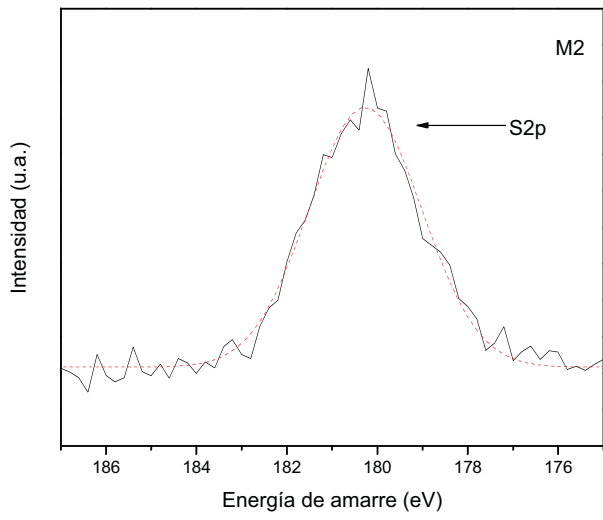


Figura 41. Espectros XPS para la ventana de S de las distintas muestras. En la figura se muestra la curva experimental con su respectivo ajuste.

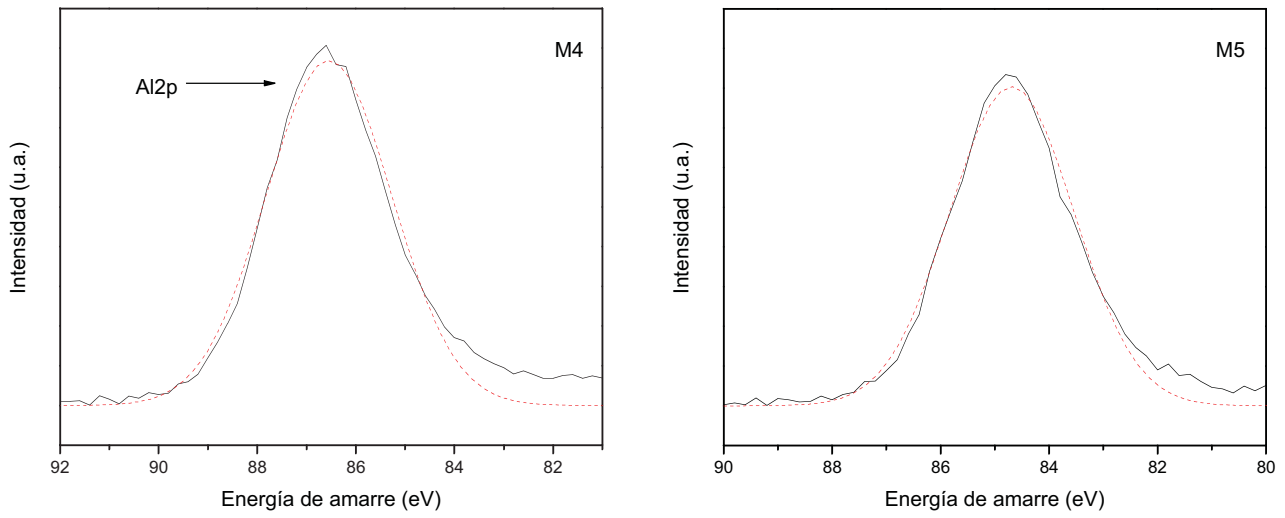


Figura 42. Espectros XPS para la ventana de Al de las distintas muestras. En la figura se muestra la curva experimental con su respectivo ajuste.

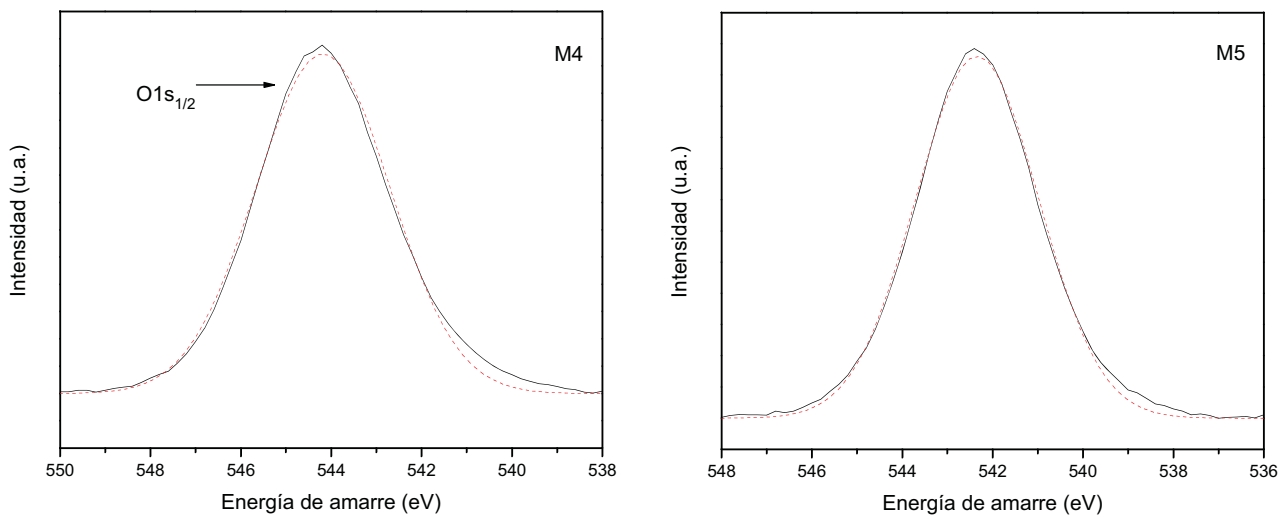


Figura 43. Espectros XPS para la ventana de O de las distintas muestras. En la figura se muestra la curva experimental con su respectivo ajuste.

APÉNDICE 6

Reactor continuo de flujo de pistón (PFA) en condiciones isotérmicas

En un reactor continuo la alimentación de los reactantes y la salida de los productos se hace en forma ininterrumpida. Las variables del sistema, cuando el reactor alcanza el estado estacionario, son independientes del tiempo. Si el reactor es de forma tubular, la variable independiente es la longitud del mismo a lo largo del cual existen variaciones de temperatura, presión y composición. Ahora que si este reactor es isotérmico, la temperatura se mantiene constante durante la reacción de manera que será necesario eliminar calor al reactor si la reacción es exotérmica.

El reactor continuo tubular se considera como un sistema ideal cuando las sustancias que circulan por su interior se comportan de acuerdo a un esquema de flujo de pistón (PFA, por sus siglas en inglés, plug flow assumption). La suposición de flujo de pistón se puede interpretar como:

- a) En cada sección del reactor, perpendicular al flujo, la velocidad másica, presión, temperatura, y composición son uniformes, por lo tanto, cada elemento de fluido tardara el mismo tiempo al pasar a través del reactor y seguirá la misma secuencia de temperatura, presión y composición.
- b) Las moléculas del reactante o producto no se trasladan de un elemento de fluido a otro, en su camino a través del reactor.

Lo anterior significa que no hay mezclado de en la dirección del flujo, y como la composición del fluido varia con la coordenada de posición en la dirección del flujo, el balance de materia para un componente de la reacción ha de referirse a un elemento diferencial de volumen dV . Así para el reactante A, la ecuación queda:

Para el volumen dV :

Entrada de A = salida de A + desaparición de A por reacción + acumulación

$$F_A = F_A + dF_A + (-r_A)dV$$

$$\frac{\text{moles}}{\text{tiempo}} = \frac{\text{moles}}{\text{tiempo}} + \frac{\text{moles de A que reaccionan}}{(\text{tiempo})(\text{vol. del fluido reaccionante})} (\text{vol. del elemento dif.})$$

Considerando que:

$$dF_A = d[F_{A0}(1 - x_A)] = -F_{A0} dx_A$$

Que por sustitución resulta:

$$F_{A0} dx_A = (-r_A)dV$$

Que es la ecuación de A para el volumen dV , para todo el reactor es necesario integrarla:

$$\int_0^V \frac{dV}{F_{A0}} = \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{(-r_A)}$$

Quedando:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{(-r_A)}$$

Cuando se emplean catalizadores sólidos es preferible utilizar la masa o el volumen del catalizador (w) en lugar del volumen del reactor.

$$\frac{w}{F_{A0}} = \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{(-r_A)}$$

Siendo esta última la **ecuación de diseño**

La integral anterior es una integral dependiente que se puede resolver si el reactor es diferencial. Un reactor es diferencial cuando se puede considerar que la velocidad es constante en todos los puntos del reactor, como la velocidad depende de la concentración, se cumple la condición anterior solamente cuando las conversiones son pequeñas o los reactores son pequeños y poco profundos, que es nuestro caso. Cuando se trata de reacciones de orden cero, el reactor también se considera diferencial ya que la velocidad es independiente de la concentración. Para cada medición en un reactor diferencial, la ecuación de diseño de flujo de pistón se convierte en:

$$\frac{w}{F_{Ao}} = \frac{1}{(-r_A)} \int_0^{x_{Af}} dx_A$$

$$-r_A = \left[\frac{F_{Ao}}{w} \right] (x_A)$$

Símbolos:

F_A caudal molar de A

N_{Ao} moles del componente A al inicio

N_A moles del componente A

x_A conversión del reactante $A = [N_{Ao} - N_A] / N_{Ao}$

C_A concentración de A

C_{Ao} concentración de A al inicio

$$x_A = [C_{Ao} - C_A] / C_{Ao}$$

$$C_A = C_{Ao} (1 - x_A)$$

$$\frac{dC_A}{dt} = - \frac{dx_A}{dt}$$

Los subíndices o y f indican condiciones iniciales o finales respectivamente.