

UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES

“SÍNTESIS DE SULFUROS DE W – Ni POR EL MÉTODO SOLVOTÉRMICO Y SU
CARACTERIZACIÓN ”

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. PRISCY ALFREDO LUQUE MORALES

Tutor: Dra. Amelia Olivas Sarabia



Ensenada, B. C. 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 mis padres por su apoyo y esfuerzo que me han brindado para poder concluir este trabajo que me siempre estuvieron conmigo en los buenos y los malos momentos.

A mis hermanos, Briscia, Guadalupe y Mizael que fueron de gran ayuda.

A todos ustedes les dedico este trabajo con mucho cariño y les agradezco todo lo que hicieron por mí y por motivarme a salir a delante.

AGRADECIMIENTOS

A **Dios** por guiarme y cuidarme siempre en todo momento...

Un agradecimiento especial a la Dra. Amelia Olivas Sarabia por todo su tiempo y apoyo que me ha brindado durante la realización de este trabajo de maestría.

A Dr. Trino Zepeda por toda su asesoría y ayuda en este trabajo y manejo de material de laboratorio y ayuda en la medición de la actividad catalítica.

A M.C. Eric Flores Aquino por su ayuda y apoyo en la medición de área superficial.

A Dr. Felipe Castellón Barraza, por su asesoría y apoyo en la revisión de la tesis.

A Dr. Sergio Fuentes Moyado, por su asesoría y apoyo en la revisión de la tesis.

A Ing. Israel Gradilla, por su apoyo técnico en microscopia electrónica de barrido.

A M.C. Eloisa Aparicio, por su apoyo en el análisis por difracción de rayo- X.

A Francisco Ruiz, por su apoyo técnico en Microscopia electrónica de transmisión.

A Gumesindo Vilchis por su apoyo en el revelado de las micrografías obtenidas.

A Alejandro Tiznado y Enrique Medina por su ayuda en el equipo de laboratorio.

Al personal académico y Administrativo del CNyN-UNAM por todo su apoyo.

A M.C. Citlali Martínez S. y Ana B. Patrón M. por su ayuda en la biblioteca.

A Sainz Romero Margot, por su apoyo y asesoría en el equipo de computación.

A Peralta Juan Antonio, por su apoyo y asesoría en el equipo de computación.

A Jorge Palomares, por su apoyo técnico en computación e impresión de poster.

A los miembros del jurado por su tiempo y sus sugerencias en este trabajo:

Dr. Vitalli Petranovskii (presidente), Dr. Juan Cruz Reyes (primer vocal), Dr. Andrey Simakov (segundo vocal), Dr. Juan Manuel Quintana (secretario), Dra. Amelia Olivas Sarabia (tercer vocal).

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM campus Ensenada, por brindarme las atenciones necesarias para llevar a cabo mi trabajo de maestría.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por todo su apoyo en los trámites.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca recibido durante la realización de la tesis.

CONTENIDO

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	1
I.1.- Catálisis y catalizadores	4
I.2.- Proceso solvotérmico	6
I.3.- Hipótesis	9
I.4.- Objetivo general.....	9
I.5.- Objetivo específicos.....	10
CAPÍTULO II. CONCEPTOS BÁSICOS	11
II.1.- Método Brunauer-Emmett-Teller	11
II.2.- Microscopia electrónica de barrido	13
II.3.- Espectroscopia por dispersión de energía.....	14
II.4.- Difracción de rayos- X	15
II.5.- Microscopia electrónica de transmisión	17
II.6.- Reactores químicos	19
II.7.- Cromatografía de gases	23
CAPÍTULO III. PARTE EXPERIMENTAL	25
III.1.- Reactivos de la síntesis de los materiales	25
III.2.- Preparación de catalizadores W – Ni.....	25
III.2.1- Precursor de sulfuro de tungsteno.....	25
III.2.2.- Precursor mixto W – Ni.....	25
III.2.3.- Proceso solvotérmico	25
III.2.4.- Sulfuración de W – Ni	26
III.3.- Caracterización física de los materiales	26
III.3.1.- Área superficial	26
III.3.2.- Microscopia electrónica	26
III.3.3.- Difracción de rayos- X	27
III.4.- Caracterización química de los materiales	27
III.4.1.- Actividad catalítica	27

CAPÍTULO IV. RESULTADOS	29
IV.1.- Área superficial BET	29
IV.2.- Microscopia Electrónica de Barrido	31
IV.3.- Espectroscopia por dispersión de energía	37
IV.4.- Difracción de rayos- X	38
IV.5.- Microscopia electrónica de transmisión.....	39
IV.6.- Actividad catalítica en la deshidratación del 2-propanol	46
IV.6.1.- Conversión del 2-propanol versus la temperatura.....	46
IV.6.2.- Velocidades específicas de reacción.....	51
CAPÍTULO V. DISCUSIÓN.....	54
CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES	56
CAPÍTULO VII. REFERENCIAS	57
Apéndice	61

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Esquema de las isotermas obtenidas por el método BET.	12
2	Fotografía del degasificador (a) y equipo para medir el área superficial (b).	13
3	Fotografía del microscopio electrónico de barrido.	15
4	Esquema de la difracción de rayos- X.	16
5	Fotografía del difractómetro de rayos- X.	17
6	Esquema de la interacción de un haz de electrones.	19
7	Reactor de flujo continuo In research instruments HP -150.	23
8	Fotografía del cromatógrafo de gases HP 6890.	24
9	Gráfica del área superficial del WS ₂ con relación a la presión.	29
10	Área superficial de Ni-W con relación atómica $r = Ni/[Ni + W]$.	30
11	Morfología del catalizador sulfurado de WS ₂ con tres diferentes ampliaciones de a) 500x, b) 2000x y c) 5000x.	31
12	Morfología del catalizador sulfurado W - Ni con $r = 0.2$ con tres diferentes ampliaciones de a) 500x, b) 2000x y c) 5000x.	32
13	Morfología del catalizador sulfurado W – Ni con $r = 0.3$ con tres diferentes ampliaciones de a) 500x, b) 2000x y c) 5000x.	33
14	Morfología del catalizador sulfurado W–Ni con $r = 0.5$ con tres diferentes ampliaciones de a) 500x, b) 2000x y c) 5000x.	34
15	Morfología del catalizador sulfurado W – Ni con $r = 0.7$ con tres diferentes ampliaciones de a) 500x, b) 2000x y c) 5000x.	35
16	Morfología del catalizador sulfurado W – Ni con $r = 0.9$ con tres diferentes ampliaciones de a) 500x, b) 2000x y c) 5000x.	36
17	Imagen de un resultado de EDS.	37
18	Gráfica de los resultados de EDS en función del % atómico.	38
19	Difractogramas de rayos- X para muestras de Ni-W-S, con relación atómica $r = Ni/[Ni+W]$.	39
20	Micrografía del WS ₂ .	40

LISTA DE FIGURAS (continua)

Figura		Página
21	Micrografía del material sulfurado W – Ni pobremente cristalina para $r = 0.2$.	41
22	Patrón de difracción de electrones del material sulfurado W – Ni para $r = 0.2$.	41
23	Micrografía del material sulfurado W–Ni pobremente cristalina para $r = 0.3$.	42
24	Patrón de difracción de electrones del material sulfurado W–Ni para $r = 0.3$.	42
25	Micrografía del material sulfurado W – Ni pobremente cristalina para $r = 0.5$.	43
26	Patrón de difracción de electrones del material sulfurado W–Ni para $r = 0.5$.	43
27	Micrografía del material sulfurado W – Ni pobremente cristalina para $r = 0.7$.	44
28	Patrón de difracción de electrones del material sulfurado W–Ni para $r = 0.7$.	44
29	Micrografía del material sulfurado W – Ni pobremente cristalina para $r = 0.9$.	45
30	Patrón de difracción de electrones del material sulfurado W–Ni para $r = 0.9$.	45
31	Micrografía del material sulfurado W – Ni pobremente cristalina de laminas sobrepuestas de $r = 0.9$.	46
32	Gráfica de % de conversión versus tiempo para $r = 0.2$.	47
33	Resultados de % conversión versus tiempo para $r = 0.3$.	48
34	Resultados de conversión versus tiempo para $r = 0.5$.	49
35	Resultados de conversión versus tiempo para $r = 0.7$.	50
36	Gráfica de % en conversión <i>versus</i> tiempo para $r = 0.9$.	51
37	Esquema de reacción del 2-propanol.	52
38	Gráfica de la Velocidad intrínseca en ($\text{mol/ m}^2 \cdot \text{g}$).	53

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
1	Comparación de la energía de transporte por altas presiones y la energía de un enlace químico.	9
2	Velocidad de reacción de los catalizadores. Sulfurados de W–Ni.	52
3	Selectividad de la reacción de descomposición del 2-propanol.	53

PROLOGO

El presente trabajo muestra los resultados más importantes del desarrollo de la tesis titulada: Síntesis de sulfuros de W-Ni por el proceso solvotérmico y su caracterización, desarrollada en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología campus Ensenada de la UNAM, bajo la dirección de tesis a cargo de la Dra. Amelia Olivas Sarabia. Se proporciona una explicación del método de síntesis utilizado así como una explicación de los principios básicos de las técnicas utilizadas en la caracterización física y química de los materiales preparados.

En este trabajo se estudia el comportamiento de materiales sulfurados de Ni-W no soportados, en la reacción de descomposición del 2-propanol para verificar su actividad catalítica. A estos catalizadores sulfurados de W-Ni, obtenidos a partir de la tiosal de tiotungstato de amonio $(\text{NH}_4)\text{WS}_4$, se les midió la área superficial antes de la reacción. También, la estructura de ellos mismos se caracterizó mediante microscopía electrónica de transmisión, las fases presentes en los materiales fueron detectadas a través de difracción de rayos-X, así como también la morfología se caracterizó utilizando un microscopio electrónico de barrido.

En el capítulo II se da una explicación detallada de los conceptos básicos de las técnicas utilizadas en este estudio como son; la determinación del área superficial específica, las microscopias, los reactores químicos con los diferentes tipos de reactores que existen y el equipo que se empleó para determinar la actividad catalítica de los materiales así como una especificación de la cromatografía de gases.

Las condiciones de síntesis de los materiales se describen en el capítulo III, y las condiciones a las cuales se caracterizaron física y químicamente estos materiales. El capítulo IV está dedicado a la presentación de la mayoría de los resultados obtenidos en este trabajo.

En el capítulo V se discuten los resultados de este estudio que llevaron hacia las conclusiones plasmadas en el capítulo VI.

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

La gran importancia de obtener un ambiente más limpio y una producción de derivados del petróleo sin menos contaminantes ha originado que en los últimos años, se estudie la síntesis de nuevos catalizadores, más activos y más selectivos. Es conocida la importancia de los procesos catalíticos en la industria de la refinación del petróleo que tienen entre sus objetivos principales la obtención de gasolinas y combustibles de alto número de octano, así como la producción de materias primas para la industria petroquímica. Dentro de ellos destacan por su importancia y volumen los procesos de hidrotratamientos, que son el sector de la industria de la refinación que ha crecido más rápidamente en los últimos años. Cambios en la calidad y disponibilidad de los crudos y en la estructura del mercado de combustibles, que tiende a desplazarse hacia gasolinas y destilados, han impulsado fuertemente el crecimiento de los procesos catalíticos que realizan la transformación de las fracciones pesadas en ligeras y la eliminación de heteroátomos, que son los procesos de hidrotratamientos: hidrodesulfuración (HDS), hidrogenación (HDN), hidroxigenación (HDO), hidrodemetalación (HDM) entre otros [1]. El crecimiento de estos procesos, sobre todo los de hidrotratamientos (HDS, HDN y HDM), impulsado por la creciente tendencia legislativa de muchos gobiernos a restringir los límites en contenidos de S y N en los combustibles, para reducir la contaminación ambiental. Los catalizadores de hidrotratamientos, que comenzaron a emplearse hace más de 60 años, están constituidos generalmente por sulfuros de los metales de transición. Antes de la segunda guerra mundial el interés de estos catalizadores se centraba en su actividad para la hidrogenación de licuados del carbón (en los que existían altos contenidos de compuestos de azufre) y en su alta estabilidad en estas condiciones. Basándose en esta habilidad para mantener alta actividad hidrogenante en presencia de compuestos de azufre se desarrolló su utilización en procesos de HDS. Así, pues, en este primer período se descubrió rápidamente que los sulfuros de Co, Ni, Mo y W y sus mezclas eran los más activos para HDS y los menos caros de los sulfuros de los metales de transición. Después de la segunda guerra mundial

su mayor aplicación fue en procesos de hidrotratamientos, principalmente para la eliminación de azufre (HDS) en derivados del petróleo y mejora (por hidrogenación) de la calidad de algunos de sus productos, y en menor proporción eliminación también de compuestos de nitrógeno (HDN). En la última década ha crecido notablemente la utilización de los catalizadores de NiW en procesos de hidrotratamientos, especialmente cuando se desea hidrogenar profundamente los aromáticos. Este uso ha generado mayor interés científico sobre la estructura y propiedades superficiales de los catalizadores de W, de los cuales se tenía, hasta muy recientemente, un conocimiento esencialmente indirecto, que procedía mayoritariamente del logrado sobre los catalizadores homólogos de CoMo y NiMo, que se hacía extensible a los de NiW basándose en la similitud de la química de los compuestos de Mo y W. El número de estudios reportados sobre los catalizadores de NiW, y particularmente relativos a caracterización, es relativamente muy pequeño comparado con la extensa bibliografía dedicada a los catalizadores de CoMo y NiMo.

Para mejorar el rendimiento de combustibles a partir del petróleo crudo, la industria pronto incorpora catalizadores para el proceso de refinación y la investigación aplicada busca aumentar cada vez más la eficiencia de estos catalizadores. Muchos de los procesos de síntesis de catalizadores no soportados, necesarios en los procesos de hidrotratamientos, son preparados por diferentes métodos como son la comaceración [2], la precipitación homogénea de sulfuros[3-7], la descomposición de una tiosal [8-10], los procesos solvotérmicos [11-15] y reacción en soluciones [16,17], son los mas empleados en la síntesis de catalizadores.

Con el fin de proteger las áreas urbanas, la legislación ambiental tiene que adoptar nuevos límites, más estrictos cada vez, en los niveles de sulfuros en combustibles por lo cual, la necesidad de producción extremadamente limpia de combustibles continuamente se incrementa.

La conversión de compuestos con azufre a compuestos más amigables al ambiente y a la salud humana es por lo tanto de vital importancia. Por consiguiente, hay una gran necesidad de desarrollo de catalizadores más activos y selectivos.

Usualmente en los procesos de hidrodesulfuración (HDS) se usan catalizadores de sulfuro de molibdeno con promotores de cobalto o níquel y soportados en alúmina que es un soporte que posee un valor de área superficial muy alto de alrededor de los 250 m²/g.

En la actualidad nuevos catalizadores están promocionándose en el mercado, que pueden ser considerados como sistemas másicos, esto es, sin otro material que les de soporte, con una alta densidad de sitios activos y al parecer son una línea de investigación prometedora [18]. Hay numerosos estudios acerca de los soportes sobre los que se depositan los catalizadores de níquel-tungsteno. Estos soportes han sido investigados a través del tiempo y muestran algunas propiedades interesantes. Sin embargo acerca de los sistemas en volumen de sulfuros de NiW hay menos estudios realizados.

Los procesos químicos industriales se basan en conocimientos de la química pura, que el ingenio del hombre ha desarrollado y utilizado para su propio beneficio a través del tiempo. Su éxito depende de factores económicos; entre ellos, la demanda de los productos químicos que rinde el proceso y sus costos de producción. Los catalizadores son compuestos que aumentan la velocidad de las reacciones químicas, no sufren cambios en su estructura y comportamiento químico, se pueden reutilizar e incorporar a los procesos químicos industriales para aumentar y abaratar los costos de producción.

El uso de catalizadores heterogéneos ácidos es muy importante ya que proporciona un ambiente adecuado para que ocurran diversas reacciones, muchas de ellas comunes en la industria de refinación del petróleo. La acidez en la superficie de un material sólido es una de las características más importantes en materiales empleados como soporte de catalizadores heterogéneos. Entre los materiales sólidos que tienen características de acidez se encuentran las zeolitas tipo H-ZSM5 [19], la mordenita [20], óxidos de circonio puros y sulfatados [21-23].

Estos materiales se utilizan en reacciones orgánicas demandantes de acidez como la isomerización de parafinas ligeras, la esterificación, la hidrogenación de olefinas y ácidos carboxílicos aromáticos [24-26]. En el caso de los soportes de

óxidos de circonio sulfatados, la principal desventaja es que el catalizador puede degradarse totalmente por la pérdida de azufre [27].

Para analizar la acidez de un material utilizado como soporte o como catalizador o el conjunto de catalizador-soporte comúnmente se efectúa la reacción de descomposición del 2-propanol. Esta reacción sirve como prueba para medir la actividad catalítica de estos materiales.

De lo anteriormente expuesto y considerando que el sulfuro de W-Ni es un material bimetálico de metales de transición, de gran importancia en el uso de hidrotratamientos y dado también que se ha sintetizado por métodos como la precipitación homogénea de sulfuros, la descomposición de una tiosal, y reacciones en soluciones [28-31] pero no por un método solvotérmico, presentamos en este trabajo el estudio de la síntesis por el método solvotérmico del sulfuro de W-Ni y su caracterización física y química.

Este trabajo es el primero de esta naturaleza para un compuesto sulfurado que contiene dos metales de transición lo que permite establecer las posibilidades y limitaciones de uso de este método de síntesis, del material como catalizador másico y como catalizador sobre un soporte adecuado.

1.1. Catálisis y catalizadores

La catálisis debe su importancia a la industria química, farmacéutica, de procesos del petróleo, principalmente (catálisis de reacciones). En la mayoría de los procesos de estas industrias se requiere de un catalizador o la combinación de varios para tener un mejor rendimiento en la producción.

El término catálisis agrupa al conjunto de procedimientos y conocimientos que permiten que la velocidad con la que transcurre una reacción se incremente *in-situ*. En general cuando una reacción se lleva a cabo muy lentamente puede ser acelerada o catalizada por el uso adecuado de algún catalizador.

Se dice que la sola presencia de un catalizador en el sistema de reacción aumenta la velocidad de la transformación, y al catalizador no se le considera ni reactivo ni producto en la reacción.

Catalizar una reacción implica reemplazar este paso por varias etapas más rápidas que se llevan a cabo sólo en presencia del catalizador. Esto significa que la intervención del catalizador abre un camino nuevo a la reacción. Esta nueva ruta está compuesta de reacciones elementales que poseen en suma una energía de activación menor que la ruta regular.

Las características más importantes que aseguran que un material sea buen catalizador incluyen propiedades físicas y estructurales (tales como alta área de superficie, gran tamaño y distribución de poros, tamaño de partículas, tamaño de los cristales, estructura, morfología y fuerza mecánica) propiedades químicas tales como (composición, acidez de la superficie, reactividad de la superficie) y la selectividad química [32].

Algunas definiciones del vocablo catalizador son:

- Un catalizador es una sustancia que sin estar permanentemente involucrada en la reacción, incrementa la velocidad con la que una transformación química se aproxima al equilibrio.
- Un catalizador es una sustancia que químicamente altera un mecanismo de reacción así como la velocidad total de la misma, regenerándose en el último paso de la reacción.

Las características termodinámicas y cinéticas que distinguen a un catalizador son:

- a) Un catalizador no puede actuar en reacciones termodinámicamente imposibles [$\Delta G^{\circ} > 0$ (ΔG° = energía de Gibbs en condiciones estándar)]
- b) Para una reacción en equilibrio,



El catalizador no modifica el valor de la constante de equilibrio

$$K_e = K_1 / K_2 \tag{Ec. 2}$$

Como consecuencia de lo anterior, un aumento de la velocidad en una dirección (K_1) es acompañado por un aumento similar en la constante de velocidad de la reacción inversa (K_2). En un sentido práctico esto quiere decir que un catalizador

de una reacción lo es igualmente para la reacción inversa. La reacción debe seguir los mismos pasos en un sentido o en el otro.

c) El catalizador puede tener uno o dos efectos sobre un sistema, un efecto acelerador (actividad catalítica) o un efecto orientador (selectividad).

d) El catalizador tiene una vida limitada, sin embargo, en lapsos cortos, se puede decir que permanecen inalterados; esta característica es de suma importancia para estudios cinéticos.

El número de moléculas que transforma un catalizador por cada sitio catalítico es muy elevado, lo cual hace que al cabo de algunas horas el sitio catalítico haya sido usado miles de veces. En algunos procesos industriales la vida útil del catalizador puede ser de varios años para transformar una molécula en reactivo. Algunas veces estas moléculas que reaccionaron no salen de la superficie, cubriéndolas y provocando una disminución del número de sitios activos [33].

I.2. Proceso solvotérmico

El vocablo solvólisis se refiere a una reacción química en la cual el soluto y el solvente reaccionan para formar un nuevo compuesto.

El proceso solvotérmico puede ser descrito como una reacción de transformación de los precursores en la presencia de un solvente, en un sistema cerrado a temperatura más alta del punto de ebullición de la temperatura del solvente; consecuentemente el parámetro de la presión está involucrado.

El sistema puede considerarse como homogéneo si y solo si, el precursor es soluble a las condiciones correspondientes de temperatura y presión.

El sistema puede ser considerado heterogéneo si y solo si, el precursor es parcialmente soluble en condiciones correspondientes de temperatura y presión. Muy frecuentemente se usan presiones altas para mejorar la solubilidad y alcanzar la homogeneidad.

En la mayoría de los casos de procesos solvotérmicos, el solvente usado es el agua debido a su presencia en la superficie en la tierra y su rol específico en la geoquímica. Son diferentes los objetivos que se persiguen con estos procesos:

- (i) La investigación de la elaboración de materiales naturales diferentes con el fin de mejorar el conocimiento de en las ciencias de la tierra [34,35].
- (ii) El desarrollo de la hidrometalurgia para la recuperación las mermas [36].
- (iii) En la síntesis de nuevos materiales, a menudo metaestables. Cuando los efectos cinéticos son predominantes [37-43].
- (iv) Para preparar monocristales de óxidos, en particular que correspondan a variedades estructurales a baja temperatura [43].
- (v) Para elaborar partículas finas como micro o nanocristales [44-49].

Durante los últimos 20 años los solventes no acuosos fueron desarrollados para la preparación de materiales, óxidos y no óxidos, en condiciones apacibles así fue como se volvieron importantes los procesos solvotérmicos. Principalmente para partículas finas con tamaño específico y diferentes formas y aplicaciones.

Las reacciones solvotérmicas se rigen por diferentes factores:

- 1) La naturaleza del precursor, en particular las propiedades fisicoquímicas (solubilidad, estabilidad térmica, etc.).
- 2) La naturaleza del solvente, particularmente la composición química y las propiedades fisicoquímicas (solvatación, polaridad, viscosidad, habilidad para estabilizar algunos complejos en etapas intermedias, etc.)
- 3) Las propiedades termodinámicas usadas durante el proceso (presión y temperatura). La presión y la temperatura pueden jugar un papel importante en algunas de las propiedades del solvente como la densidad y la viscosidad, que cambian drásticamente al modificarse ligeramente tales parámetros.

Consecuentemente la difusión y la reactividad de las especies químicas pueden ser fuertemente afectadas. De manera general, puede decirse que los procesos solvotérmicos se desarrollaron en condiciones moderadas de temperatura.

Las principales tipos de reacción química comprendidas en un proceso solvotérmico son; hidrólisis, formación de complejos, óxido-reducción, y metátesis.

El tipo de reacción que predomina en los mecanismos *in situ* está muy relacionado a la optimización de los tres factores que gobiernan el proceso; la naturaleza química del precursor, propiedades fisicoquímicas del solvente y las condiciones termodinámicas. Así, una optimización del proceso depende del

objetivo, por ejemplo; la síntesis de un nuevo material (termodinámicamente estable o metaestable), o la preparación de cristales finos bien definidos en tamaño y morfología, o el crecimiento de un monocristal.

Rol del solvente en el proceso solvotérmico

(1) El solvente, así como las propiedades fisicoquímicas, juegan un papel importante en el proceso solvotérmico cuatro ejemplos pueden ilustrar estos roles.

(1.1) La orientación de la estructura.

(1.2) El desarrollo de una forma específica de nanocristales.

(1.3) La formación de compuestos metaestables específicos mediante un molde.

(1.4) La oxidación–reducción, propiedades características del solvente.

(2) Rol de los reactivos en el proceso solvotérmico.

Es posible encontrar reportados diferentes ejemplos para ilustrar como las características fisicoquímicas, la composición química, estructura, tamaño y morfología de los reactivos, pueden jugar un papel importante en el proceso solvotérmico.

(3) El principal potencial de los procesos solvotérmicos.

Además de los campos de acción convencionales (síntesis de nuevos materiales [37], elaboración de solo cristales [50,51], preparación de nanocristales [52], las reacciones solvotérmicas pueden ser desarrolladas en diferentes áreas científicas; la síntesis de materiales híbridos involucrando no solamente sistemas orgánico-inorgánicos sino principalmente, en un futuro cercano en sistemas bio-orgánicos-inorgánicos [53,54] y la descomposición y el reciclaje de desperdicios [55-57]. Para llegar a ello sobre todo en el primer caso, las condiciones de temperaturas moderadas son muy importantes, Asimismo, la presión tiene un rol preponderante [58], pero debido a la baja energía en fase líquida, la presión no afecta fuertemente las moléculas bio-orgánicas y consecuentemente permite la síntesis de los sistemas híbridos bio-orgánicos-inorgánicos, que son nuevos materiales con potenciales aplicaciones en nanodispositivos para almacenar energía y en catalizadores [59].

Tabla 1. Comparación de la energía de transporte por altas presiones y la energía de un enlace químico [58].

Presión (bar)	Medio	Energía (en Cal/ mol)
1 000	Gas	3 000
1 000	Sólido	1
10 000	Sólido	5
100 000	Hierro	20
100 000	Agua	1 000
1	Reacción química	20 000

I.3. Hipótesis

Los materiales sintetizados de sulfuro de W–Ni con diferentes relaciones atómicas pueden, presentar diferente actividad catalítica debido a la adición del níquel como efecto del promotor.

I.4. Objetivo general

Sintetizar catalizadores sulfurados de W–Ni por el método solvotérmico con alta área superficial para estudiar el comportamiento catalítico en la reacción de deshidratación del 2-propanol.

I.5. Objetivos específicos

1. Preparar diferentes muestras por el proceso solvotérmico, variando la relación atómica de los materiales sulfurados de W–Ni.
2. Tener un conocimiento de la microestructura y superficie de los materiales sulfurados de W–Ni.
3. Determinar las fases cristalográficas presentes en los catalizadores.
4. Estudiar cómo afecta el níquel a la estructura de los materiales sintetizados.
5. Estudiar la selectividad de los catalizadores en la reacción de descomposición del 2-propanol.
6. Determinar la actividad catalítica de los materiales sintetizados en la reacción de descomposición del 2-propanol.

CAPÍTULO II. CONCEPTOS BÁSICOS

II.1. Método Brunauer-Emmett-Teller

La caracterización textural de un sólido, considera dos aspectos relacionados entre sí, la superficie específica y la porosidad. La superficie específica de un sólido representa el área que el material posee por cada gramo de sustancia, en sólidos porosos el valor del área superficial, se expresa en unidades de $[m^2 / g]$.

En la síntesis de materiales catalíticos usualmente se prefiere obtener grandes áreas superficiales, debido a que están asociados con altas actividades catalíticas, que también están asociados con el tamaño de la partícula mientras más pequeña sea la partícula, mas grande será la área superficial.

El modelo BET, es una extensión del modelo de Langmuir a la adsorción en multicapas. Asume que la superficie es homogénea y no porosa y que las moléculas del gas se adsorben sobre la superficie en capas sucesivas, completas o no, en equilibrio dinámico entre sí y con las moléculas del gas. Su forma linealizada que permite una representación gráfica directa, a partir de los datos experimentales de la isoterma de adsorción, se presenta la ecuación del método BET. Los parámetros que aparecen, X, P, P_0 y X_m son todos conocidos y C es una constante, que se relaciona con la interacción entre el adsorbato y el adsorbente. De acuerdo a la forma de la ecuación 3, una representación gráfica del término $[(P/P^0)/(X(1-P/P^0))]$, debe dar una línea recta con pendiente igual a $(C - 1) / C * X_m$ y coeficiente de posición igual a $1 / C * X_m$. De modo que resolviendo este sistema de ecuaciones es posible obtener la capacidad de la monocapa X_m .

$$[(P/P^0)/(X(1-P/P^0))] = 1 / C * X_m + (C - 1) / C * X_m (P/P^0) \quad (\text{Ec. 3})$$

El área superficial es una medida del área del sólido, en metros cuadrados por gramo de muestra (m^2/g), que puede ser utilizada para dispersar algún metal, es decir, toda el área que puede ser aprovechada para llevar a cabo una adsorción, y nos sirve para saber qué cantidad de metal podemos depositar sobre esa superficie

y con esto no desperdiciar el material. El gas más eficiente para hacer esta medición, es el helio, por el tamaño de esta molécula. Pero tiene la desventaja de que es muy costoso, es por este motivo que se utiliza regularmente el nitrógeno (N_2). La instrumentación básica del analizador de área superficial consiste de; sistema de vacío (bomba mecánica), porta muestras, manómetro, y válvulas de control fino automático. La isoterma que utiliza el método BET es del tipo II que es de adsorción en multicapas que se muestra en la figura 1 y como esta tiene su curva característica y como las capas se van llenando con respecto a la presión relativa donde P es la presión absoluta o presión de equilibrio del gas, dividida por por la presión de saturación del adsorbato, o presión de vapor del adsorbato considerado como liquido a la temperatura de adsorción.

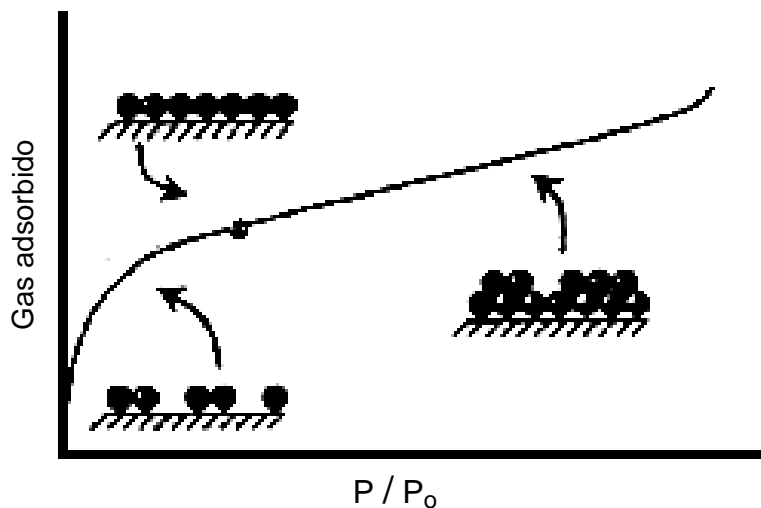


Fig. 1. Esquema de las Isotermas obtenidas por el método BET.

En la figura 2 se muestra el equipo Micromeritics Gemini 2360 que fué utilizado para medir el área superficial específica. En ella se observan los componentes del instrumento, en el inciso a) se tiene el desgasificador que se utiliza para extraer la humedad a la muestra al aumentar la temperatura hasta cierta temperatura previamente establecida para cada tipo de material. Para ayudar a desplazar la humedad de las muestras se requirió de argón ya que este es más pesado que el aire. En el inciso b) se observa al recipiente aislante (dewar) con

nitrógeno líquido, arriba de este recipiente se observan dos tubos de ensaye, de los cuales uno de ellos está sin muestra y todo su volumen se llena con nitrógeno gaseoso, el otro contiene a la muestra y completa su volumen también con nitrógeno gaseoso. Entonces comienza la medición del área superficial.

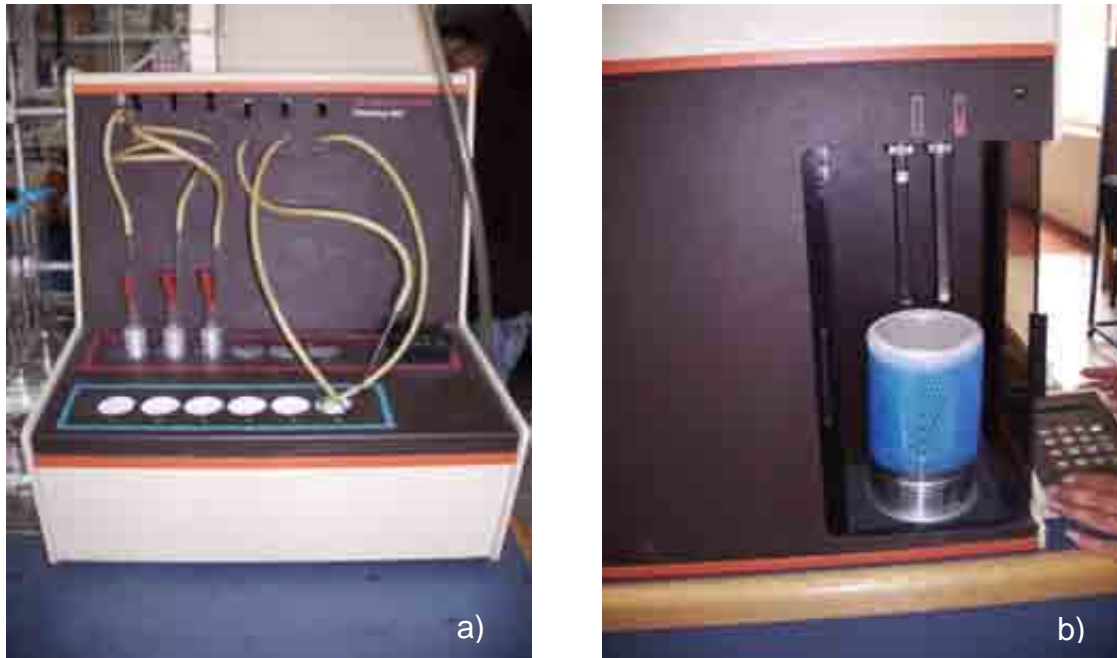


Fig. 2. Fotografía del degasificador (a) y equipo para medir el área superficial (b).

II.2. Microscopía electrónica de barrido

En este proceso, ocurre que tanto los electrones incidentes como los retrodispersados interaccionen con los electrones que forman los átomos pudiendo originar la expulsión de electrones de las capas externas, lo que se conoce como electrones secundarios. Estos electrones poseen una energía reducida y sólo aquellos que estén próximos a la superficie podrán abandonar el material. Estos electrones salen en todas direcciones permitiéndonos realizar un estudio de la morfología de la superficie del material. Esta técnica (SEM, por sus siglas en inglés), nos proporciona una imagen directa de la topografía de la superficie y con la cual podemos observar las condiciones morfológicas, como es la rugosidad de la superficie sólida de un material en bulto, o en forma de película delgada, en el caso

de polvos podemos observar además de la textura, cómo es que este se aglomera, las características de estas aglomeraciones, así como también algunos defectos y pequeñas impurezas presentes en las muestras.

El microscopio electrónico de barrido básicamente consta de un cañón de electrones con un filamento de tungsteno el cual produce electrones por emisión termoiónica acelerándolos a una energía de 2 a 30 KeV, lentes ópticas para enfocar el haz hasta un diámetro de 2 a 10 nm y unas bobinas para barrer la superficie de la muestra, en sincronía con un haz de electrones de un tubo de rayos catódicos. Las longitudes de onda de los electrones son inferiores a 0.1 nm (1 Å) para obtener así una mejor resolución de las imágenes.

Debido a la interacción del haz de electrones sobre la superficie de la muestra se generan una variedad de señales como son: electrones Auger, electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos-X, radiación de fondo luz visible y calor, así como electrones transmitidos y electrones difractados que se muestran en la figura 6.

El equipo consta de un detector de electrones secundarios que registra los electrones secundarios de baja energía que son expulsados de la superficie para formar una imagen, la cual se observa mediante un tubo de rayos catódicos. La amplificación de las imágenes resulta de la razón del área explorada en la muestra a la del área de la pantalla sobre la superficie de la muestra. Se puede controlar la profundidad de penetración del haz incidente al variar su energía, resultando en un mejor control en el proceso de formación de la imagen y así su interpretación. Para la obtención de las imágenes obtenidas se usó un microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM-5300 que se muestra en la figura 3.

II.3. Espectroscopia por dispersión de energía

Cuando un haz de electrones incide sobre un material, el haz puede interactuar tanto con el núcleo como con la nube electrónica de los átomos constituyentes de dicho material.

En el caso en que la interacción tenga lugar con el núcleo de los átomos, los electrones son retrodispersados por estos núcleos por acción de las fuerzas

coulombianas. Estos electrones pierden muy poca energía en la interacción y pueden alcanzar la superficie desde zonas profundas del material.

Evidentemente el número de electrones retrodispersados dependerá del núcleo con el cual han interactuado lo que nos permite obtener una información del material a nivel de su composición elemental.



Fig. 3. Fotografía del Microscopio electrónico de barrido.

II.4. Difracción de rayos- X

En base a los principios básicos de la difracción de rayos- X, cuando un haz de electrones incide sobre un material, constituido por un arreglo de átomos en planos cristalinos separados una distancia “d”, entre las posibilidades puede ocurrir que estos electrones sean dispersados elásticamente. En el caso en que tenga lugar la condición de Bragg ocurrirá un reforzamiento de ambas ondas difractadas observándose un máximo de difracción.

La cristalografía de rayos- X empezó con Von Laue en 1912 cuando demostró que una estructura cristalina, considerada como un arreglo regular y ordenado de átomos difractaba los rayos- X y a la vez que los rayos- X tienen naturaleza ondulatoria debido a que se consideró que la longitud de onda de la radiación incidente fuese del mismo orden de magnitud que la separación entre los

átomos de la red. Posteriormente, W. L. Bragg explicó de manera sencilla el comportamiento de los haces difractados en un cristal. Al cristal lo consideró compuesto por planos paralelos. Los picos que aparecen en un difractograma pertenecen a las reflexiones procedentes de planos de átomos paralelos que interfieren constructivamente, por lo tanto se obtiene un pico de intensidad. Para que exista interferencia constructiva, la diferencia de las trayectorias de rayos reflejados en planos adyacentes es $2d \sin\theta$, como se muestra en la figura 4, donde θ es el ángulo de incidencia de la radiación medida a partir del plano, siendo d la distancia de separación entre los planos paralelos de la red. La interferencia constructiva se produce debido a la radiación generada por los planos cuando la diferencia entre las trayectorias es un número entero “n” de la longitud de onda λ del haz incidente como se muestra en la figura 4, la ecuación 4 se conoce como la ley de Bragg [60].

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (\text{Ec. 4})$$

Al variar el ángulo incidente θ , ángulo de Bragg, los haces reflejados dejan de interferir constructivamente.

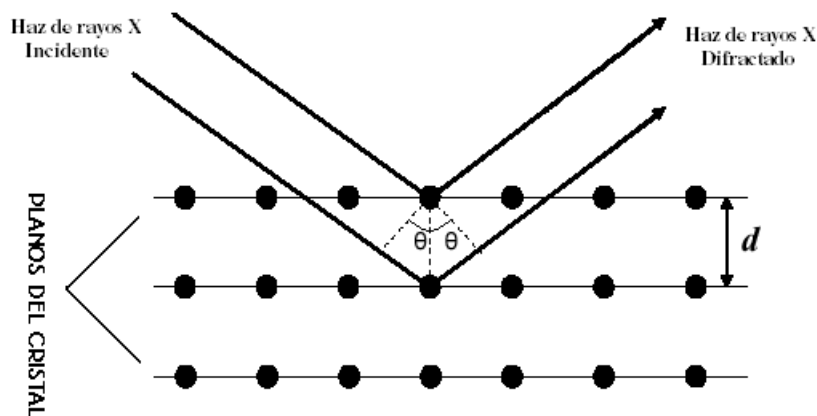


Fig. 4. Esquema de la difracción de rayos- X.

En las mediciones de difracción de rayos- X se hacen barridos de la intensidad de haz difractado frente al ángulo de incidencia del haz con la muestra. Los máximos de intensidad de los difractogramas nos permiten identificar la

estructura cristalina debido a que el máximo de intensidad a un ángulo dado corresponde a una distancia característica entre los átomos del material.

Existen varias configuraciones para la obtención de los difractogramas. En este trabajo se utilizó la ley de Bragg, con el que se obtuvieron los difractogramas para cada material sintetizado en función del ángulo 2θ con la utilización del equipo analítico Philips X'Pert – MPD que se muestra en la figura 5.



Fig. 5. Fotografía del Difractómetro de rayos- X.

II.5. Microscopia Electrónica de Transmisión

Un microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés, o MET, en español) es un microscopio que utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto, debido a que la potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. Lo característico de esta muestra es el uso de una muestra ultrafina y que la imagen se obtiene de los electrones que atraviesan la muestra que se tiene analizando.

La microscopia electrónica de transmisión es una técnica utilizada para analizar la morfología, estructura cristalográfica, e incluso la composición de un material. El TEM tiene mayor resolución espacial que el SEM y permite el análisis

de características a escala atómica (en el rango de unos cuantos nanómetros) usando haces de electrones de energías en el rango de 60 a 350 keV. Este microscopio colecta los electrones transmitidos a través de la muestra muy fina y utiliza un cañón de electrones para producir el haz primario que será focalizado por lentes y aperturas en un haz coherente y muy pequeño. Los electrones interactúan con la muestra al atravesarla y se forma una imagen magnificada y focalizada por un sistema de lentes electromagnéticos los cuales se proyectan sobre una pantalla fluorescente o sobre una film fotográfico.

Existen dos tipos de interacciones posibles que son las elástica e inelástica. En la elástica no se transfiere energía del electrón a la muestra. Este o bien pasa a través de la muestra sin ninguna interacción o es dispersado por el potencial positivo debido a la nube electrónica. Esta señal es la utilizada predominantemente en Microscopio Electrónico de Trasmision. En la interacción inelástica se transfiere energía del electrón incidente a la muestra. Esta transferencia generara diferentes señales como rayos- X, electrones Auger, electrones secundarios. Estas señales son aprovechadas por las microscopias de electrones analíticas.

Las partes principales de un microscopio electrónico son:

1. Cañón de electrones, que emite los electrones que chocan o atraviesan el espécimen que dependiendo que tipo de microscopio electrónico que se tiene es creada una imagen aumentada.
2. Lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones.
3. Sistema de vacío es una parte muy importante del microscopio electrónico. Debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, se debe hacer un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características para evitar errores en las mediciones.
4. Placa fotográfica o pantalla fluorescente que se coloca detrás del objeto a visualizar para registrar la imagen aumentada.
5. Sistema de registro que muestra la imagen que producen los electrones, que suele ser una computadora. El microscopio electrónico de transmisión emite un haz

de electrones dirigido hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra.

II.6. Reactores químicos

Se conoce como reacción química a aquella operación unitaria que tiene por objeto distribuir de forma distinta los átomos de ciertas moléculas (compuestos reaccionantes o reactantes) para formar otras nuevas (productos). El lugar físico donde se llevan a cabo las reacciones químicas se denomina *reactor químico*. Los factores que hay que tener en cuenta a la hora de llevar a cabo o desarrollar una reacción química son:

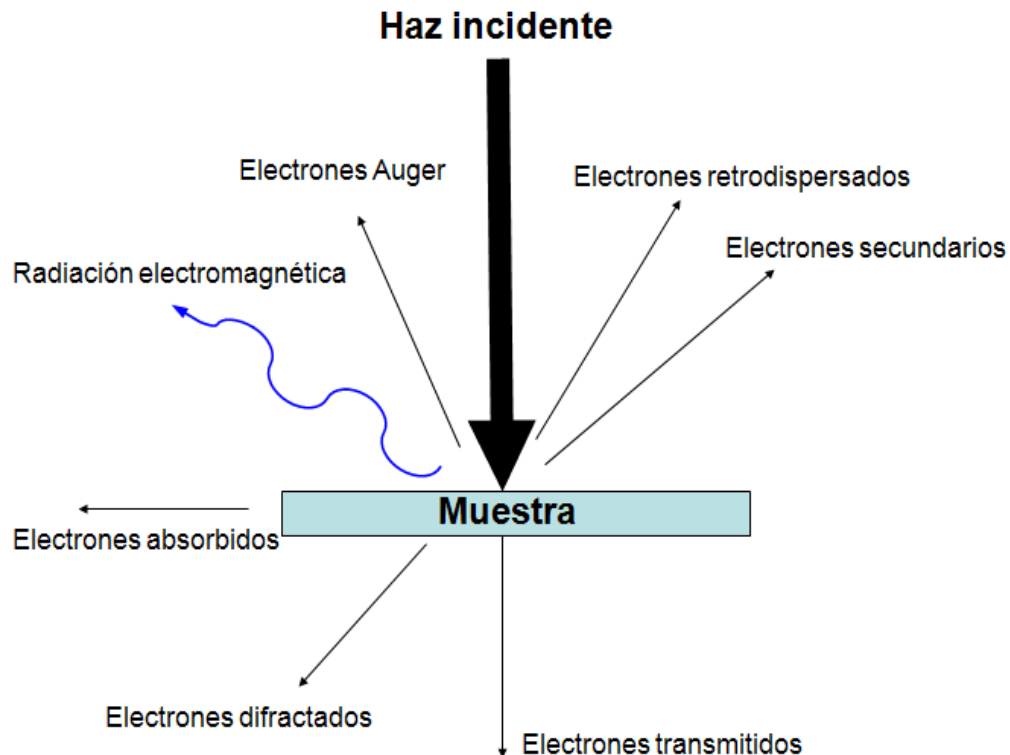


Fig. 6. Esquema de la Interacción de un haz de electrones.

- Condiciones de presión, temperatura, y composición necesarias para que los materiales entren en estado de reacción.
- Las características termodinámicas y cinéticas de la reacción.
- Las fases (sólido, líquido, gaseoso) que se encuentran presentes en la reacción.

Los cambios químicos están clasificados en:

- a. Descomposición, consiste en que una molécula se divide en moléculas más pequeñas, átomos o radicales.
- b. Combinación, ésta se realiza cuando una molécula o átomo se une con otra especie para formar un compuesto nuevo.
- c. Isomerización, en este caso la molécula no efectúa ninguna descomposición externa o adición a otra, es simplemente un cambio de configuración estructural interna que se realiza en la molécula.

También es posible clasificar a las clases de reacciones químicas en:

- a. Reacciones Homogéneas: Cuando se afecta solamente una fase, ya sea gaseosa, sólida, o líquida.
- b. Reacciones Heterogéneas: Cuando se requiere la presencia de al menos dos fases para que tenga lugar la reacción a una velocidad deseada.
- c. Reacciones Enzimáticas: Utilizan catalizadores biológicos (proteínas con alto peso molecular, con centros activos, y que trabajan a bajas temperaturas).
- d. Reacciones Catalíticas: Son aquellas reacciones que requieren de una sustancia adicional (que no aparece en el balance global) para modificar la velocidad de reacción; esta sustancia por su mera presencia provoca la reacción química, reacción que de otro modo no ocurriría.
- e. Reacciones No Catalíticas: Los materiales reactantes no necesitan ninguna sustancia adicional para dar lugar a la reacción química.
- f. Reacciones Auto-catalíticas: En este tipo de reacción, uno de los productos formados actúa como catalizador, participando en otra etapa del proceso donde velocidad de reacción es más rápido que en la primera.
- g. Reacciones Endotérmicas: Son aquellas que adsorben calor del exterior.
- h. Reacciones Exotérmicas: Son aquellas que liberan calor hacia el exterior.

Definición de reactor químico.

Un *reactor químico* es una unidad procesadora diseñada para que en su interior se lleve a cabo una o varias reacciones químicas. Dicha unidad procesadora está constituida por un recipiente cerrado, el cual cuenta con líneas de entrada y salida para sustancias químicas.

Los reactores químicos tienen como funciones principales:

- Asegurar el tipo de contacto o modo de fluir de los reactantes en el interior del tanque, para conseguir una mezcla deseada con los materiales reactantes.
- Proporcionar el tiempo suficiente de contacto entre las sustancias y con el catalizador (si es que se utiliza alguno), para conseguir completar la reacción que se lleve a cabo con una máxima conversión deseada.
- Permitir condiciones de presión, temperatura y composición de modo que la reacción tenga lugar en el grado y a la velocidad deseada, atendiendo a los aspectos termodinámicos y cinéticos de la reacción.

Ecuación de rendimiento.

Es aquella expresión matemática que relaciona la entrada de material en un reactor químico con la salida, para diversas cinéticas y diferentes modelos de contacto.

- Modelo de Contacto: Este modelo se basa en como los materiales circulan a través del reactor y se contactan unos con otros dentro de este, además del tiempo que necesitan para mezclarse, y las condiciones y características de la incorporación de material.
- Modelo Cinético: Está referido a cuán rápido ocurren las reacciones, el equilibrio dentro del reactor, y la velocidad de la reacción química; estos factores están condicionados por la transferencia (balance) de materia y energía.

El balance de masas está dado por la relación:

$$\textit{entra} - \textit{sale} + \textit{genera} - \textit{desaparece} = \textit{acumula} \quad (\text{Ec. 5})$$

El balance de energía está dado por la relación:

$$\textit{entra} - \textit{sale} \pm \textit{genera} \pm \textit{transmite} = \textit{acumula} \quad (\text{Ec. 6})$$

Tipos de reactores químicos

Existen infinidad de tipos de reactores químicos, y cada uno responde a las necesidades de una situación en particular, entre los tipos más importantes, más

conocidos, y mayormente utilizados en la industria se puede mencionar los siguientes reactores con sus especificaciones:

a) Reactor discontinuo. Es aquel en donde no entra ni sale material durante la reacción, sino mas bien, al inicio del proceso se introducen los materiales, se lleva a las condiciones de presión y temperatura requeridas, y se deja reaccionar por un tiempo preestablecido, luego se descargan los productos de la reacción y los reactantes no convertidos. También es conocido como reactor tipo Batch.

b) Reactor continuo. Mientras tiene lugar la reacción química al interior del reactor, éste se alimenta constantemente de material reactante, y también se retira ininterrumpidamente los productos de la reacción, en la figura 7 se muestra el reactor HP -150 donde se especifica los diferentes componentes de este.

c) Reactor semicontinuo: Es aquel en el cual inicialmente se carga de material todo el reactor, y a medida que tiene lugar la reacción, se va retirando productos y también incorporando más material de manera casi continua.

d) Reactor tubular. En general es cualquier reactor de operación continua, con movimiento constante de uno o todos los reactivos en una dirección espacial seleccionada, y en el cual no se hace ningún intento por inducir al mezclado. Tienen forma de tubos, los reactivos entran por un extremo y salen por el otro.

e) Tanque con agitación continua. Este reactor consiste en un tanque donde hay un flujo continuo de material reaccionante y desde el cual sale continuamente el material que ha reaccionado. La agitación del contenido es esencial, debido a que el flujo interior debe estar en constante circulación y así producir una mezcla uniforme.

f) Reactor de lecho fluidizado. Se utiliza para reacciones donde intervengan un sólido y un fluido (generalmente un gas). En estos reactores la corriente de gas se hace pasar a través de las partículas sólidas, a una velocidad suficiente para suspenderlas, con el movimiento rápido de partículas se obtiene un alto grado de uniformidad en la temperatura evitando la formación de zonas calientes.

g) Reactor de lecho fijo. Los reactores de lecho fijo consisten en uno o más tubos empacados con partículas de catalizador, que operan en posición vertical. Las partículas catalíticas pueden variar de tamaño y forma: granulares, cilíndricas, esféricas, etc. En algunos casos, especialmente con catalizadores metálicos como

el platino, no se emplean partículas de metal, sino que éste se presenta en forma de mallas de alambre. El lecho está constituido por un conjunto de capas de este material. Estas mallas catalíticas se emplean en procesos comerciales como en la oxidación de amoníaco y para la oxidación del acetaldehído a ácido acético.

También se pueden mencionar los reactores Isotérmicos, que son aquellos que trabajan u operan a una misma temperatura constante; y también los reactores Isobáricos, que son aquellos que trabajan u operan a una misma presión constante.

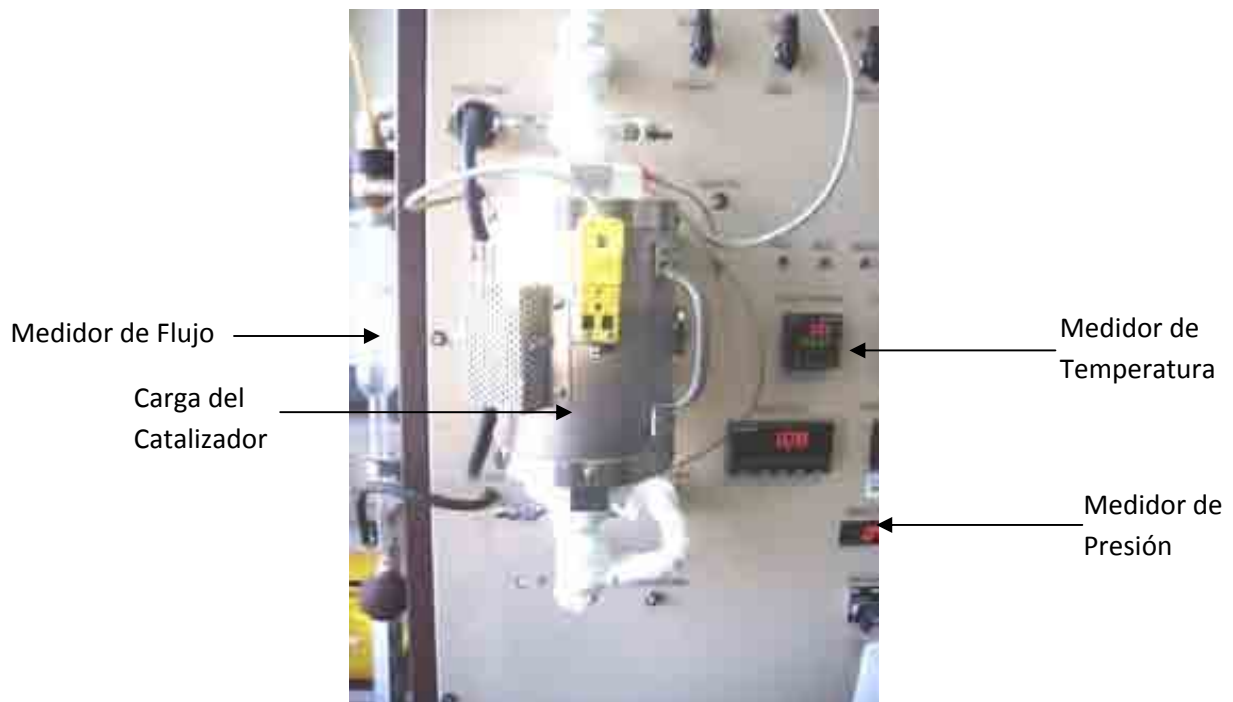


Fig. 7. Reactor de flujo continuo In research instruments HP -150.

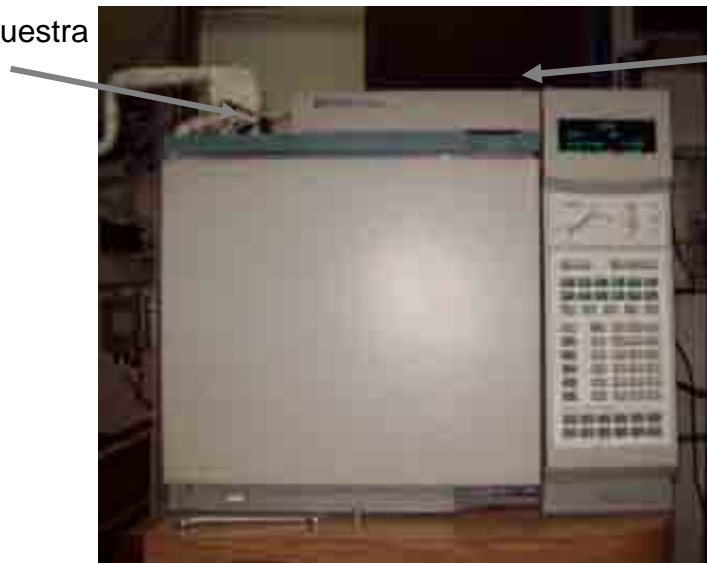
II.7. Cromatografía de gases

La cromatografía como un método físico de separación en el cual los componentes a separar se distribuyen entre dos fases, una de las cuales constituye la fase estacionaria, de gran área superficial, y la otra es un fluido (fase móvil) que pasa a través o a lo largo de la fase estacionaria. La fase estacionaria puede ser un sólido o un líquido dispuesto sobre un sólido que actúa como soporte, de gran área superficial. La fase móvil es un fluido (puede ser gas, líquido o fluido supercrítico) que se usa como portador de la mezcla.

En la cromatografía ocurren dos fenómenos muy importantes y que son: el proceso de separación: la adsorción y la absorción. La cromatografía de gases es la técnica a elegir para la separación de compuestos orgánicos e inorgánicos térmicamente estables y volátiles.

Esta se divide en cromatografía gas-líquido (GLC, gas-liquid chromatography) que lleva a cabo la separación de por medio del reparto de los componentes de una mezcla química, entre una fase gaseosa que fluye (móvil) y una fase líquida estacionaria sujeta a un soporte sólido. Y por otro lado está también la cromatografía gas-sólido (GSC, gas-solid chromatography) utiliza un absorbente sólido como fase estacionaria. La disponibilidad de detectores versátiles y específicos, y la posibilidad de acoplar la cromatografía de gases a un espectrómetro de masas, o a un espectrofotómetro de infrarrojo, amplían aun más la utilización de la cromatografía de gases. Para nuestros propósitos se utilizó un cromatógrafo de gases marca HP 6890 con detector de ionización a la flama, equipado con una columna capilar de 30 m de longitud por 3 mm de diámetro empacada con polisiloxanos. El análisis cuantitativo fue hecho por medio de un integrador HP 3396 serie II.

Inyección de muestra



Detector

Fig. 8. Fotografía del Cromatógrafo de gases HP 6890.

CAPÍTULO III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1. Reactivos de la síntesis de los materiales

Las sustancias utilizadas en las síntesis de los catalizadores son de grado reactivo y suministrado por la compañía Aldrich. Los gases empleados en la reacción y en el análisis cromatográfico son de ultra alta pureza.

III.2. Preparación de catalizadores de W–Ni

La síntesis de los compuestos bimetálicos se llevo a cabo de acuerdo al método solvotérmico de una tiosal impregnada y su descomposición [59,61].

III.2.1. Precursor de sulfuro de tungsteno

Una solución acuosa de metatungstato de amonio $(\text{NH}_4)_6(\text{W}_{12}\text{O}_{39}) \cdot X \text{H}_2\text{O}$ e hidróxido de amonio (NH_4OH) es burbujeada con una corriente gaseosa de ácido sulfhídrico por dos horas, en la que se observa, a simple vista, la formación de cristales muy bien definidos. Al término de las dos horas se procede a colocar el matraz con los cristales de tiotungstato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ que es la tiosal y el líquido madre en reposo, para inducir la precipitación.

III.2.2. Precursor mixto de W–Ni

La tiosal $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$, sintetizada, es el soporte y el agente impregnante es la sal catiónica $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de níquel hexahidratado) disuelto en acetona. La solución de acetona se agrega gota a gota a los cristales de la tiosal suspendidos en el solvente. El sistema se mantiene en agitación constante por 3 horas a 333 K, tiempo en el cual el promotor tiende a depositarse sobre la superficie de la tiosal, después se coloca en un recipiente bajo atmósfera de argón.

III.2.3. Proceso solvotérmico

El precursor mixto de níquel-tungsteno es sometido a un proceso solvotérmico después de ser impregnada la tiosal. El material se colocó dentro del reactor y el reactor se cerró por completo. Después, se purgó con N_2 y

posteriormente se presurizó hasta 20.4 atmósferas en cada experimento, considerando que la presión en un sistema cerrado incrementa correspondientemente con el aumento en la temperatura. En nuestro caso la presión final fue de ~40 atm. Se colocó una resistencia térmica al reactor, esta se conectó a un control de temperatura que utilizaba un termopar, la temperatura constante fue de 350 °C. Se colocó sobre una parrilla de calentamiento para posteriormente iniciar el control de la temperatura, hasta la temperatura deseada.

III.2.4. Sulfuración de W–Ni

Después de haber pasado el proceso solvotérmico el material se sulfuró a 400 °C durante 4 horas en atmósfera de H₂S/ H₂ al 20% en volumen [62].

III.3. Caracterización física de los materiales

III.3.1. Área superficial

Para medir el área superficial específica en las muestras se hizo uso de la isoterma de Brunauer–Emmett y Teller (BET), en un analizador de superficies tipo volumétrico, usando nitrógeno como adsorbato. Las muestras se tratan a 400 K en un flujo de argón durante 1 hora antes de analizarlas. Se utilizaron para el análisis muestras entre 0.2- 0.3 g.

III.3.2. Microscopia electrónica

La topografía, forma y tamaño de los cristales de los materiales fueron estudiados con el microscopio electrónico de barrido. Varias zonas se analizaron a diferentes ampliaciones para reconocer las características prevalecientes. El análisis químico elemental de los catalizadores se realizó simultáneamente por espectroscopia de dispersión de energía EDS (por sus siglas en inglés). Se determinó la razón de concentración atómica relativa (W/Ni/S) en la superficie de las muestras.

La microestructura y los patrones de difracción de electrones de las muestras se observaron utilizando el microscopio de transmisión electrónica, con resolución

punto a punto de de 0.19 nm. Las muestras se prepararon suspendiéndolas en alcohol isopropílico por agitación en ultrasonido durante unos 60 s y se depositaron sobre rejillas estándar de cobre recubiertas con carbón siendo secadas por una lámpara. Enseguida se introdujo al microscopio la rejilla preparada para su estudio.

III.3.3. Difracción de rayos- X

Las fases presentes en las muestras se analizaron por difracción de rayos- X. Mediante un difractómetro analítico, usando la línea de emisión Cu K Alfa. El software del instrumento calcula los espacios interplanares para cada familia de planos usando la ecuación de Bragg. Las fases cristalinas de las muestras se identifican comparando sus difractogramas con los patrones reportados en las Tablas de datos de difracción de rayos- X para polvos del International Centre for Diffraction Data [63].

III.4. Caracterización química de los materiales

III.4.1. Actividad catalítica

La actividad catalítica de los catalizadores sulfurados de W-Ni se estudió utilizando como reacción modelo la deshidratación del 2-propanol. Esta reacción se llevo a cabo en un microrreactor, trabajando en régimen dinámico a presión atmosférica bajo condiciones definidas. La figura 7 esquematiza el sistema, en ella se pueden apreciar las distintas partes que lo constituyen, cabe señalar que el microrreactor, de lecho fijo, y el saturador están hechos de acero inoxidable. Asimismo, la tubería y conexiones son de acero inoxidable incluyendo las válvulas de aguja que regulan la presión de entrada y salida. Una medición catalítica típica implica el suministro de una mezcla de nitrógeno saturado con 2-propanol a 5.64 L/h hacia el microrreactor el cual operó a temperatura de 50,100,150,200,250,300,350,400,450,500,550 y 600 °C. Con una carga de aproximadamente 0.3 g de cada muestra.

La reacción se monitoreó a intervalos de 15 minutos durante 5 horas o más por cromatografía de gases. La fracción de reactivo que se convierte en producto se

define como la conversión (**X**) al tiempo (**t**). En particular, la conversión de 2-propanol se determinó a partir del cromatograma, usando;

$$X = (A_o - A) / A_o \quad (\text{Ec. 7})$$

Donde A = área del pico del 2-propanol a tiempo t

A_o = área del pico del 2-propanol 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 unidad de masa del catalizador, se le denomina velocidad específica (A_s). Para el caso de un microrreactor trabajando en condiciones diferenciales, se calcula con la siguiente formula [64].

$$A_s = Q \frac{T}{m} \quad (\text{Ec. 8})$$

Donde Q es el flujo de 2-propanol (mol / s), T es la conversión total y m es el peso del catalizador (g). La selectividad se define como el cociente de los moles obtenidos de un producto determinado entre los moles de otro producto.

CAPÍTULO IV. RESULTADOS

IV.1. Área superficial

En la figura 9 se muestra una gráfica con los valores de áreas superficiales específicas del WS_2 versus la presión de presurización de atmósfera de Nitrógeno en psi. En ella se observa cómo ocurre el incremento del área en función de la presión, manteniéndose casi constante de 300 a 400 psi y obteniendo la mayor área específica en 300 psi con $74.7 \text{ m}^2/\text{g}$. Este estudio se llevó a cabo para escoger el mejor rango de presión que fue el que se utilizó para la síntesis de todas las muestras, 300 psi.

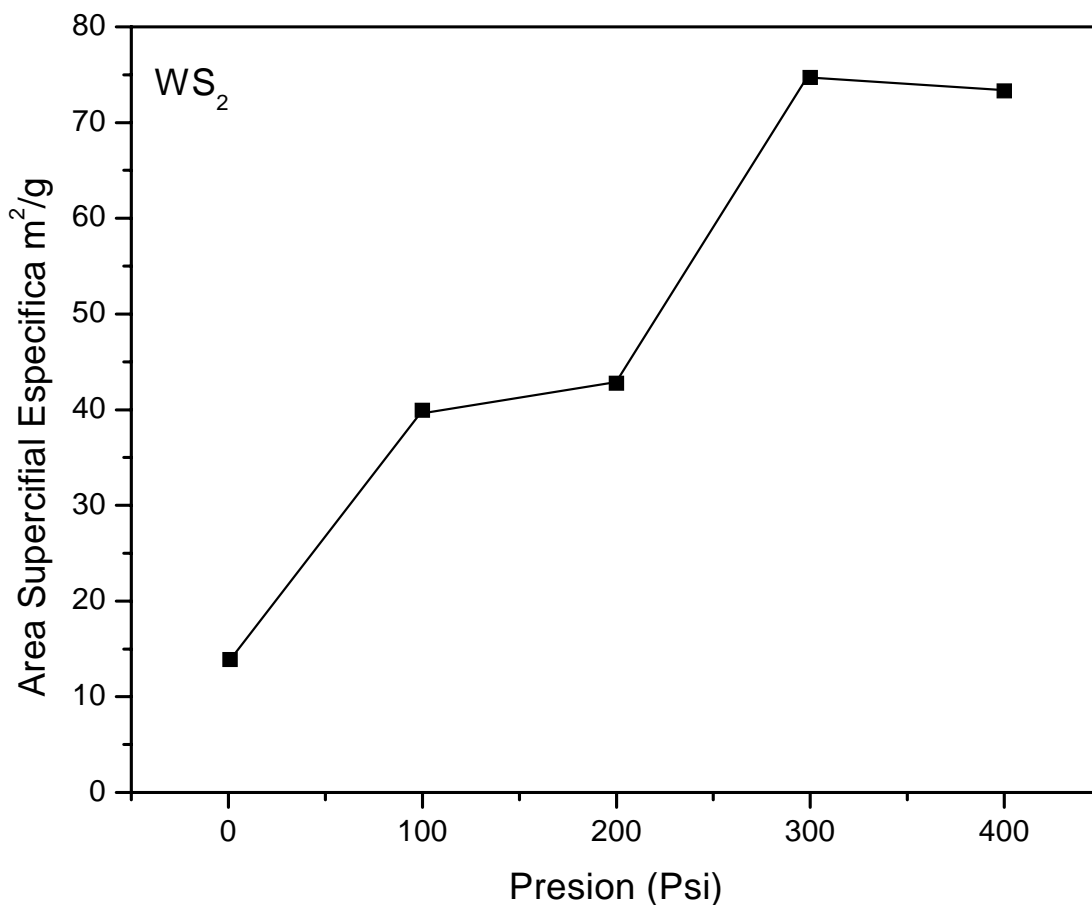


Fig. 9. Gráfica del área superficial del WS_2 con relación a la presión.

En la figura 10 se muestran los resultados de área superficial de los catalizadores sulfurados de W–Ni. Las muestras presentaron un decremento de área superficial en función de la relación atómica 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, teniendo la mayor área para la muestra con $r = 0.2$ igual a $24.4 \text{ m}^2/\text{g}$ y manteniéndose casi constante en un rango de muestra de $r = 0.3$ a $r = 0.7$ con un área de $7 \text{ m}^2/\text{g}$ presentando una menor área superficial para la muestra $r = 0.9$ con una área superficial de $1.1 \text{ m}^2/\text{g}$, muestra con mayor contenido de níquel presente en el material.

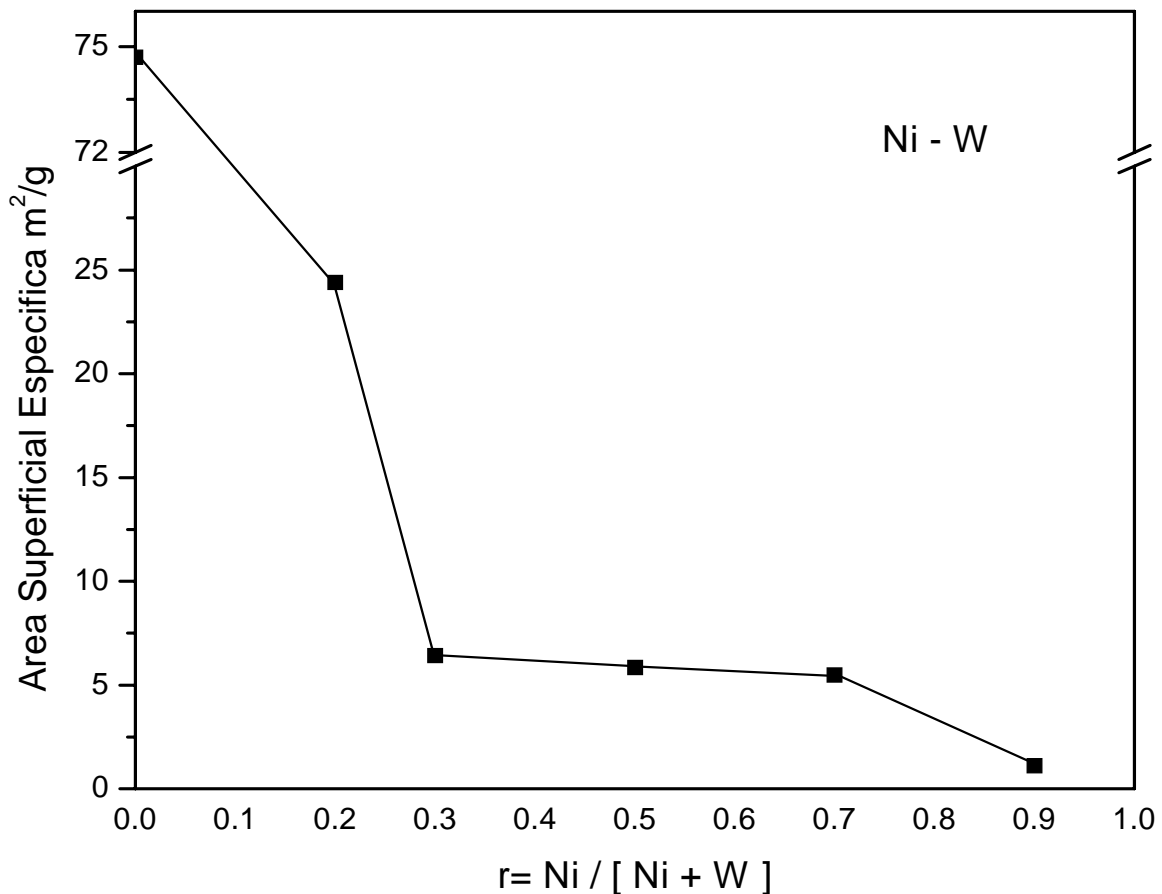


Fig.10. Área superficial de catalizadores de Ni-W con relación atómica $r = \text{Ni}/[\text{Ni} + \text{W}]$.

IV.2. Microscopia electrónica de barrido

Los cambios morfológicos de la superficie de los catalizadores sulfurados W–Ni con respecto a la relación atómica 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, pueden observarse en las siguientes figuras. En la figura 11, la muestra con relación atómica $r = 0.2$ presenta una gran longitud en la estructura de placas planas y apenas se logran visualizar pequeñas aglomeraciones, estas placas presentan una gran estructura porosa debido al proceso al cual se sometió la muestra.

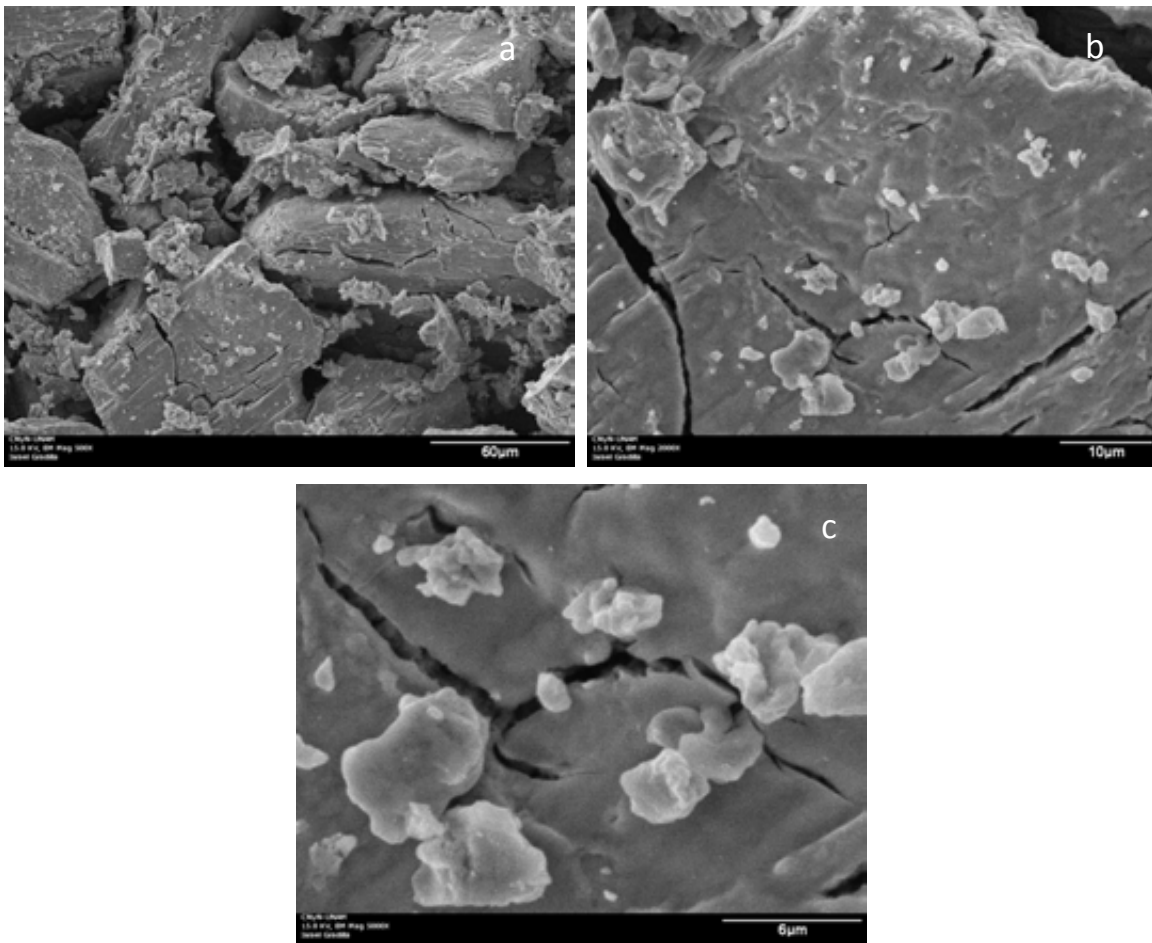


Fig. 11. Morfología del catalizador sulfurado de WS_2 con tres diferentes ampliaciones de a) 500x, b) 2000x y c) 5000x.

En la figura 11 se presentan dos micrográficas del WS_2 , donde se puede visualizar como el material sintetizado muestra una estructura con grietas en la superficie y tiene una estructura de placas planas.

Para $r=0.2$ W – Ni

Se presenta morfología tipo compacta y la presencia de cavidades y canales que se forman por la acumulación y escape de gases de la estructura del precursor durante la descomposición térmica a la que es sometido el material.

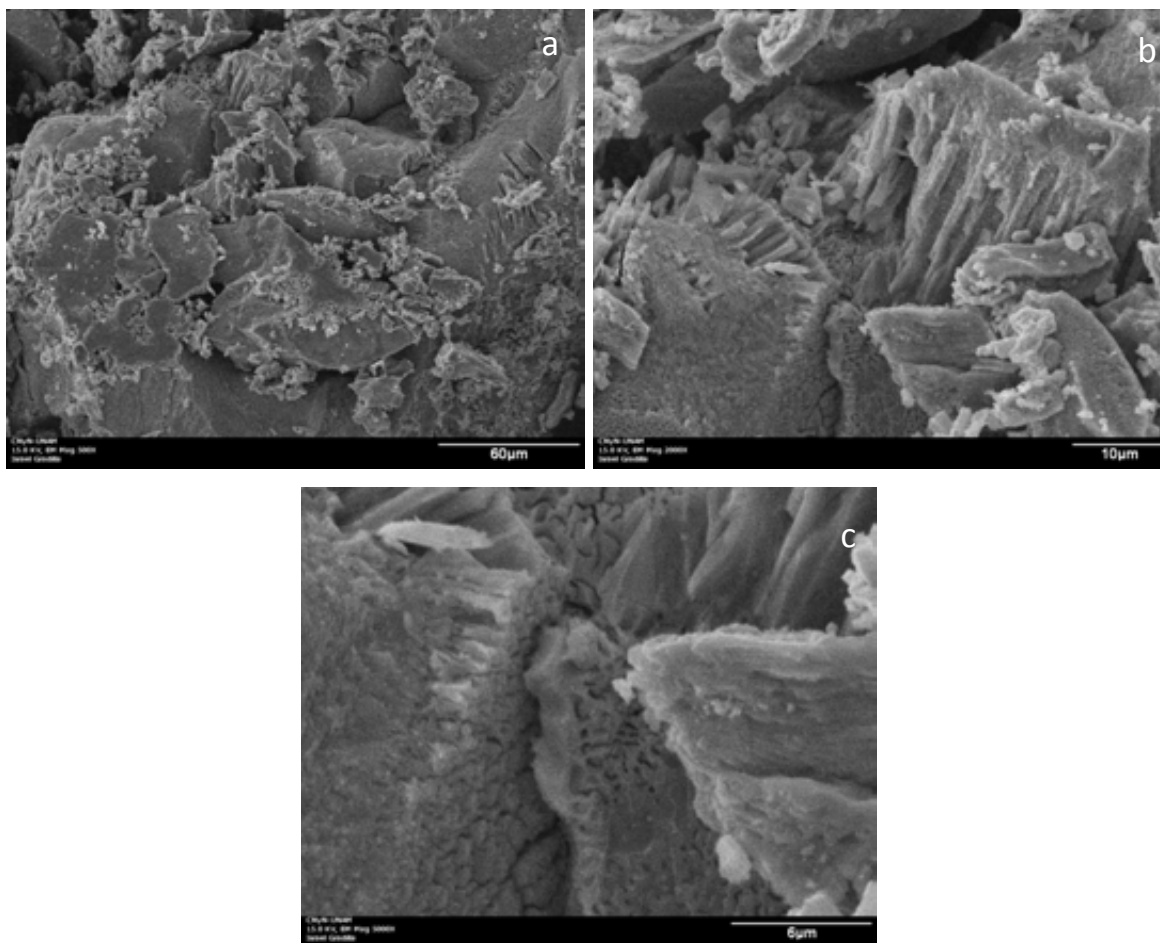


Fig. 12. Morfología del catalizador sulfurado W - Ni con $r = 0.2$ con tres diferentes ampliaciones de a) 500x, b) 2000x y c) 5000x.

En la figura 12–a) se visualiza una morfología en forma de placas planas de longitud de 30–35 micrómetros, estas formas que presenta este material tiene fracturas pequeñas que fueron causadas por el proceso solvotérmico al que es sometido donde el solvente evaporado ejerce una pequeña presión que se opone a la salida de los gases producidos durante la descomposición de la tiosal precursora de tiotungstato de amonio, provocando la formación de una estructura mesoporosa con una gran área superficial expuesta. En la figura 12-b) se puede apreciar claramente la estructura muy porosa en forma de panales y con una gran cantidad

de grietas y unas pequeñas partículas de níquel con un tamaño aproximado de 3–4 micrómetros. La figura 12-c) se presenta en los contornos del material muchos poros en forma de panales.

Para $r=0.3$ W – Ni

En el caso del material sintetizado con relación atómica de $r = 0.3$ ya no es tan evidente la presencia de una estructura en forma de placas, la presencia de estas aparentemente tiende a desaparecer al aumentar el contenido del promotor.

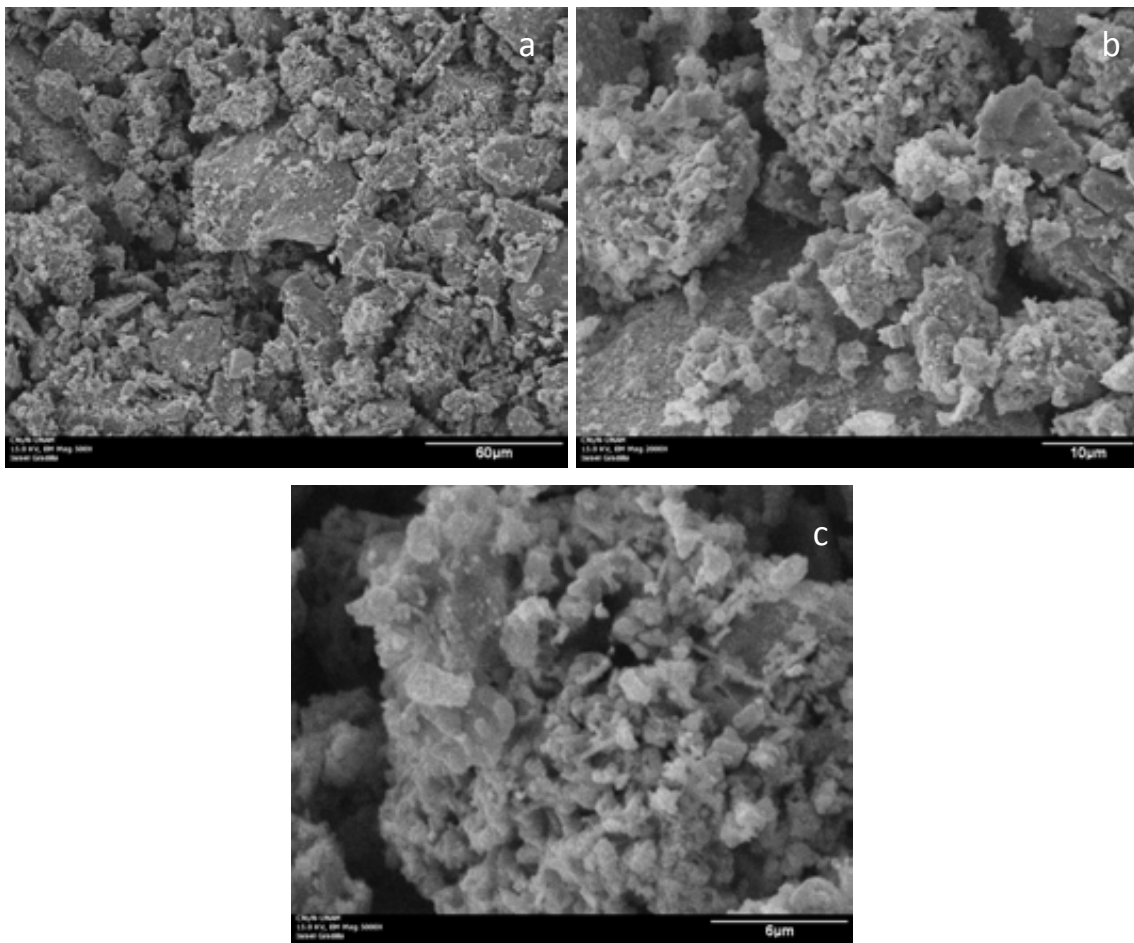


Fig. 13. Morfología del catalizador sulfurado W – Ni con $r = 0.3$ con tres diferentes ampliaciones de a) 500x, b) 2000x y c) 5000x.

En la figura 13-a) se observa la morfología del material donde el tamaño del grano presenta una disminución considerable de alrededor de 5 micrómetros esto es debido a la adición de una cantidad mayor de níquel al material.

Para $r = 0.5$ W – Ni

En la figura 14, para muestras con $r=0.5$ es posible observar una disminución considerable en el tamaño de los cúmulos. Haciendo determinaciones es posible asegurar que el tamaño del diámetro promedio de las aglomeraciones presentes en las muestras es de 3–5 micrómetros.

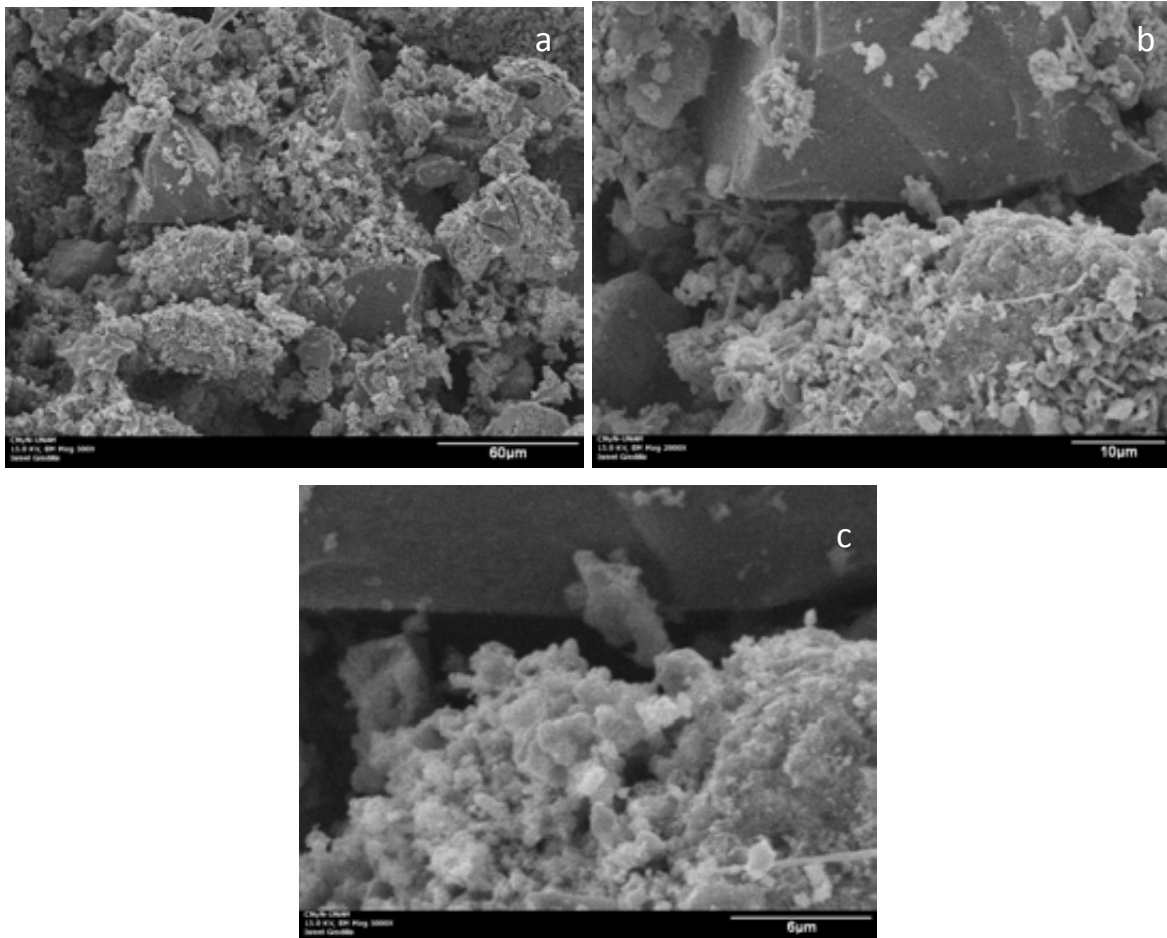


Fig. 14. Morfología del catalizador sulfurado W–Ni con $r = 0.5$ con tres diferentes ampliaciones de a) 500x, b) 2000x y c) 5000x.

En la figura. 14-a) se muestra al material con un contenido de níquel igual al contenido de tungsteno, se observa que los bordes se presentan en forma de grandes filamentos y en estas estructuras la formación de placas planas es menos notable. Al hacer comparaciones con la muestra que tiene relación atómica de $r = 0.2$, la muestra actual presenta un menor contenido de poros. En la figura 14-b) se observan detalladamente los filamentos de los bordes de las partículas de las muestras y como estos cúmulos presentan un gran tamaño, en comparación del tamaño de partícula del níquel que es de alrededor de 2–3 micrómetros. En la figura 14-c) es

claramente visible el tamaño de partícula del níquel y como estas partículas están distribuidas por todo el material.

Para $r = 0.7$ W-Ni

En las figuras 15-a), b) y c), se observa que la morfología presente en este catalizador sulfurado de W-Ni son cúmulos homogéneos. El tamaño de grano fue menor a comparación de las otras muestras que tienen una relación atómica menor.

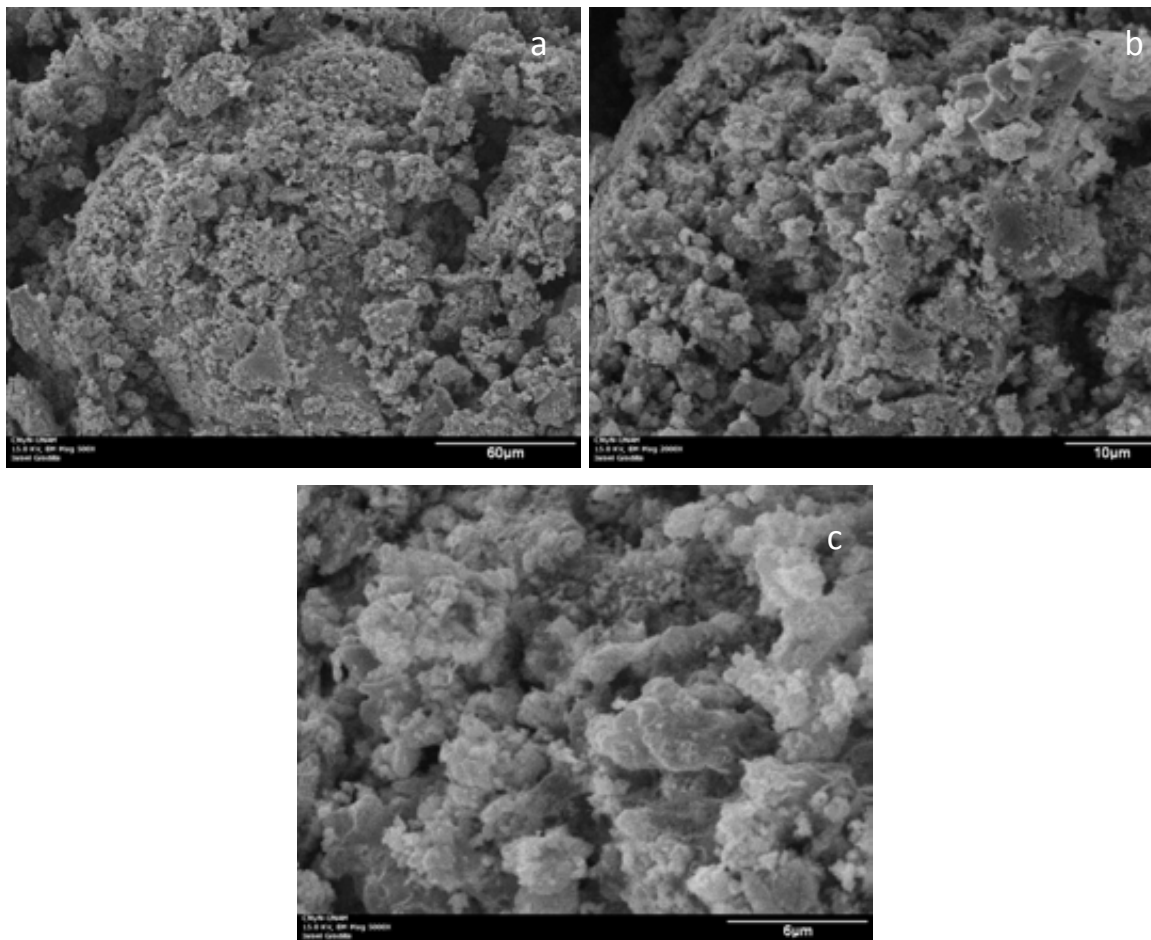


Fig. 15. Morfología del catalizador sulfurado W – Ni con $r = 0.7$ con tres diferentes ampliaciones de a) 500x, b) 2000x y c) 5000x.

En la figura 15-c) el tamaño de las agregaciones irregulares del material es aproximado a 10 micrómetros y no se observan placas de material a simple vista en las micrografías. En la figura 15-c) se observa una morfología más compacta y homogénea. Es difícil distinguir dos o más tipos de morfología en esta muestra.

En $r = 0.7$ se obtiene un mayor contenido de partículas homogéneas teniendo una morfología más porosa que las anteriores muestras como fue posible observar en las figuras 15 a), b) y c).

Para $r = 0.9$ W – Ni

En $r = 0.9$ fue posible observar aglomerados de partículas como esponjas con poros pequeños.

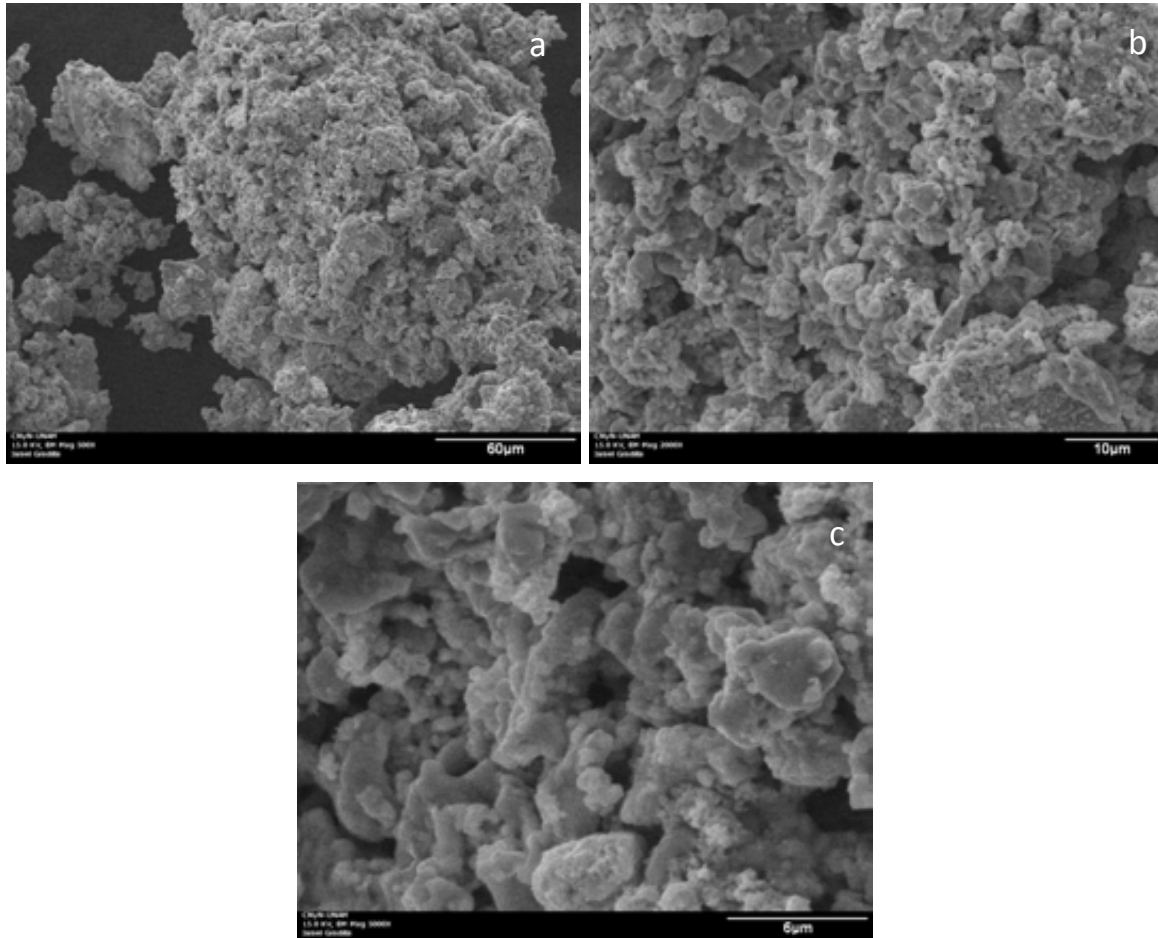


Fig. 16. Morfología del catalizador sulfurado W – Ni con $r = 0.9$ con tres diferentes ampliaciones de a) 500x, b) 2000x y c) 5000x.

En la figura 16-a) la morfología que presenta este material es muy esponjosa. En la figura 16-b) el tamaño de las agregaciones que presenta este material tiene variaciones altas en los cúmulos con un tamaño menor de 10. En la figura 16-c) Se presentan muchos espaciamentos entre las partículas.

IV.3. Espectroscopia por dispersión de energía

La figura 17 se obtiene el resultado de EDS para la muestra sintetizada con relación atómica $r=0.5$. En esta se tienen los valores del % en peso y % atómico, donde se puede notar que en esta muestra los porcentajes atómicos casi son muy semejantes para el W y el Ni pero para relaciones mayores se aprecia una notable diferencia en las cantidades con relación al Ni, en la figura 18 se tienen los valores de las diferentes muestras con respecto al % atómico versus relación atómica.

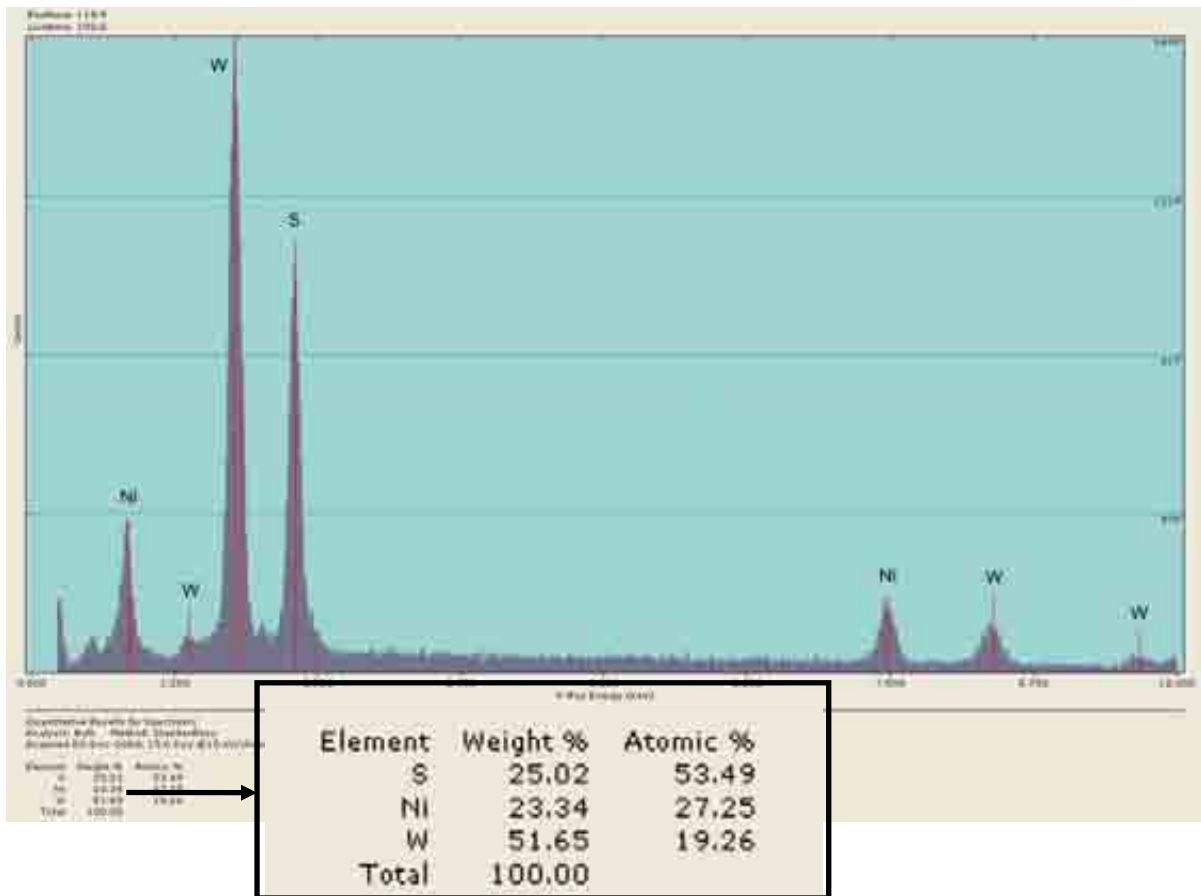


Fig. 17. Imagen de un resultado de EDS para $r = 0.5$.

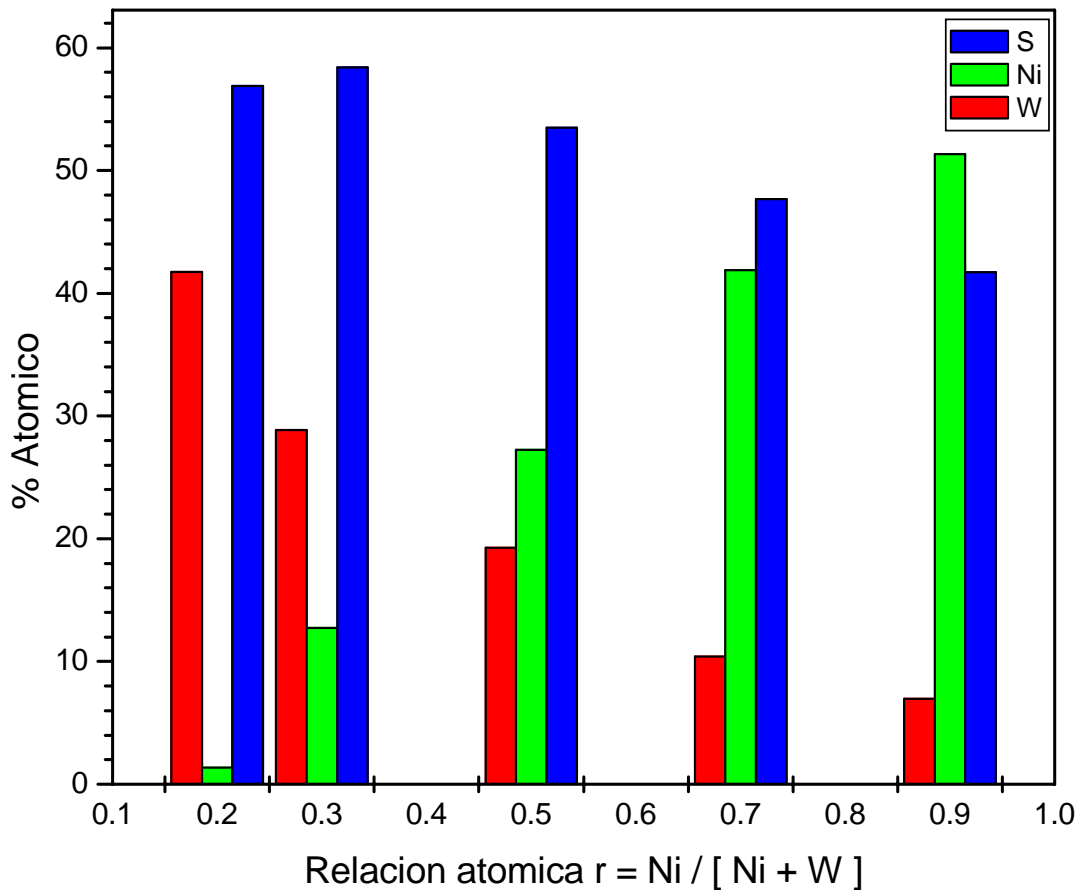


Fig. 18. Gráfica de los resultados de EDS en función del % atómico.

IV.4. Difracción de rayos- X

En la figura 19 se muestra una gráfica conteniendo los patrones de difracción de rayos- X de los catalizadores de sulfuros de W-Ni, en la cual los picos característicos para varias fases cristalinas del sulfuro de níquel empiezan a notarse cuando el contenido de níquel es 0.5 de acuerdo a la relación atómica r , y a medida que este contenido de níquel aumenta también aumenta la intensidad de las señales, en $r = 0.9$ las señales son claramente identificables. Los picos correspondientes de 14° , 34° y 58° son correspondientes a la fase hexagonal del WS_2 . Las fases presentes de sulfuro de níquel son la *millerita*, con una relación estequiométrica de 1:1 de níquel y azufre (NiS o NiS_m) y la fase con una relación estequiométrica de 1.125:1 de níquel y azufre (Ni_9S_8) que aparecen a $r=0.5$, no siendo así el caso de la fase con relación estequiométrica de 1.5:1 de níquel y azufre (Ni_3S_2) que aparece a $r=0.7$.

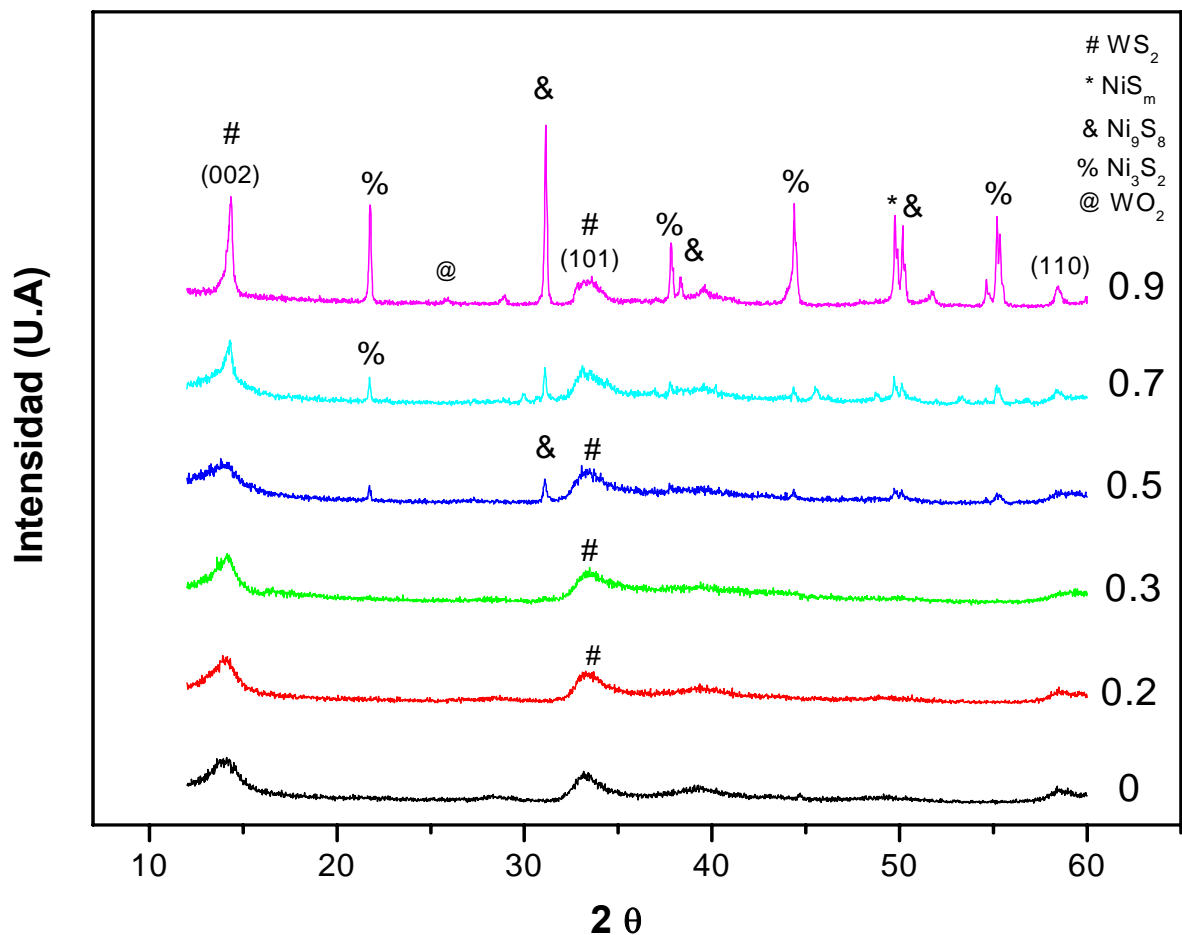


Fig. 19. Difractogramas por rayos- X de muestras de Ni-W-S, con relación atómica $r = Ni/[Ni+W.]$

IV.5. Microscopia electrónica de transmisión

En la Figura 20 se puede apreciar la micrografía del disulfuro de tungsteno, que posee un valor alto de área superficial específica. Es posible observar una estructura desorganizada, llamada pobremente cristalina [65] pequeños cristalitas están amontonados en todas direcciones una similar nanoestructura fue observada para catalizadores sin soporte de MoS_2 [66].

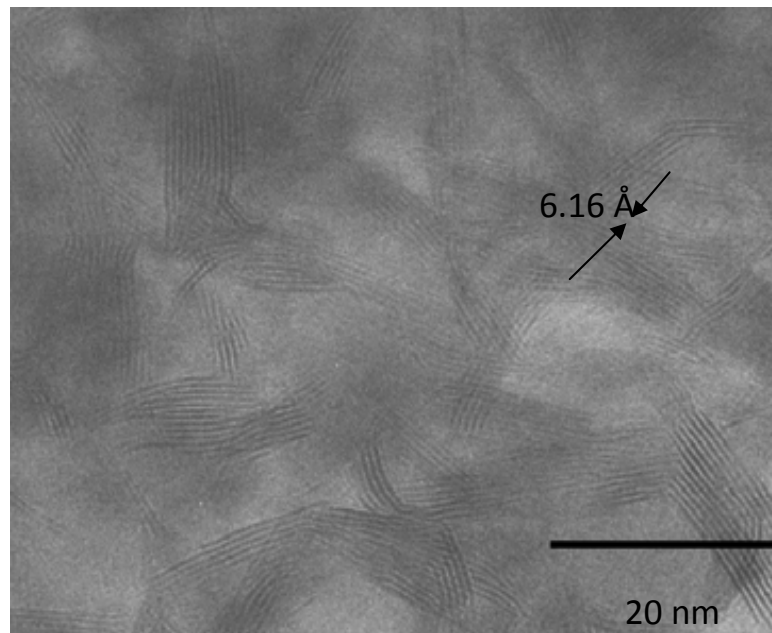


Fig. 20. Micrografía del WS_2

Para $r = 0.2$ W – Ni

En las figuras 21 a 31 se muestran las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, características de catalizadores de sulfuro de W pobremente cristalino, preparado a partir de la tiosal de tiotungstato de amonio. Esta estructura presenta un conjunto de planos (002) en todas direcciones. Esta muestra al difractar electrones genera el patrón de anillos múltiples en el cual se logra visualizar que los materiales sintetizados son comúnmente conocidos como amorfos o pobremente cristalinos. Se tiene un tamaño de partícula de aproximado de 9 – 10 nm, la muestra es pobremente cristalina. En esta muestra el contenido de W es mayor como se logra apreciar en la micrografía en la que se observa, en su mayoría, láminas características del WS_2 y se logra visualizar un bajo contenido de Ni, estas laminas son características de los planos (002). El patrón de difracción de anillos múltiples que es característico de materiales que presentan muy baja cristalinidad es mostrado en la figura 22.

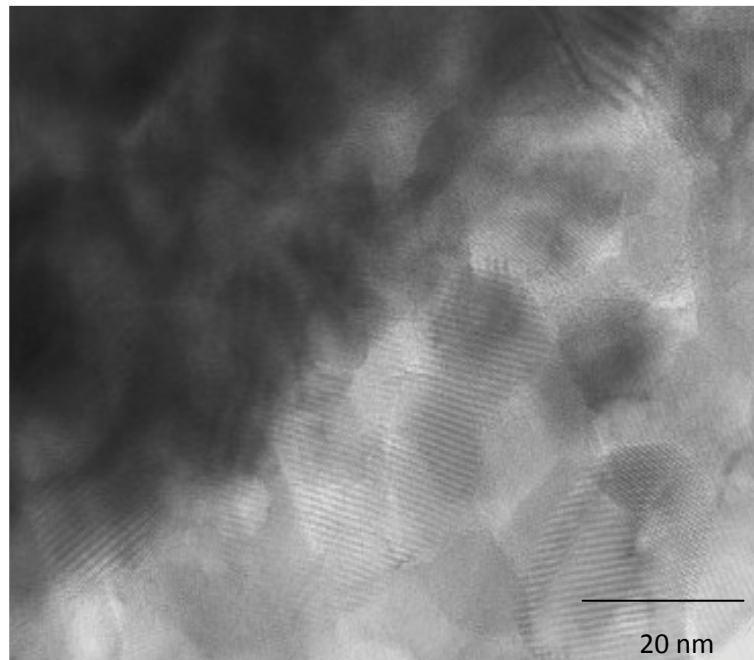


Fig. 21. Micrografía del material sulfurado W – Ni pobremente cristalina para $r = 0.2$.

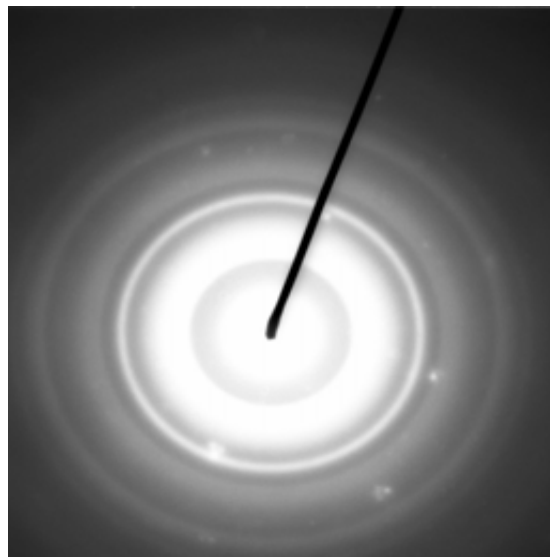


Fig.22. Patrón de difracción de electrones del material sulfurado W – Ni para $r = 0.2$.
Para $r = 0.3$ W – Ni

La muestra $r=0.3$ se observa en la figura 23 donde las laminas características del WS_2 no son tan evidentes y como esta muestra tiene una baja cristanilidad que se aprecia en el patrón de difracción se observa en la figura 24.

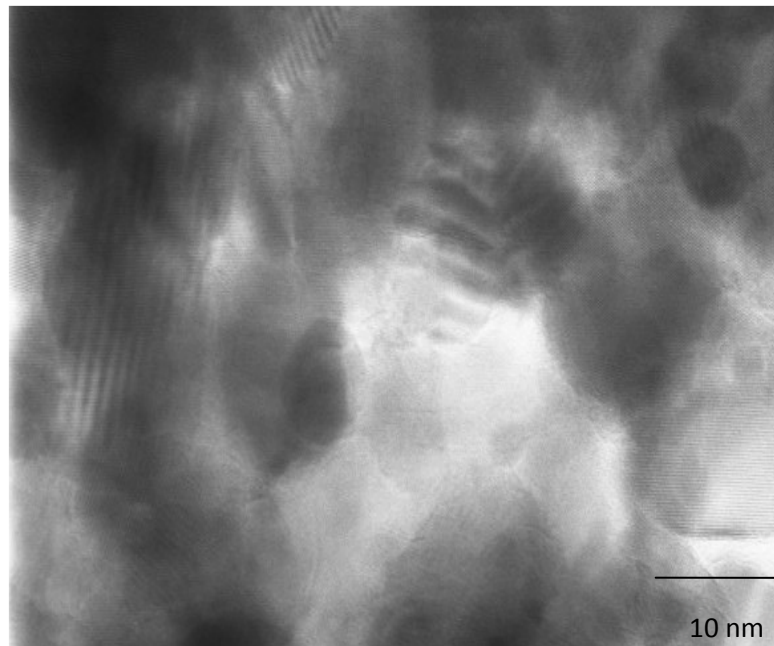


Fig. 23. Micrografía del material sulfurado W–Ni pobremente cristalina para $r = 0.3$.

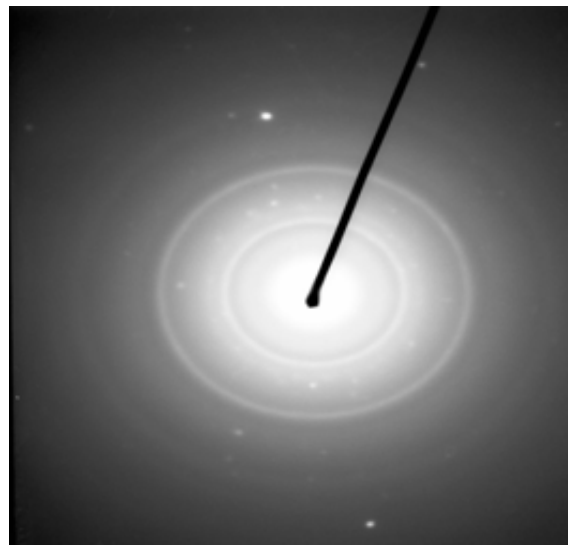


Fig. 24. Patrón de difracción de electrones del material sulfurado W–Ni para $r = 0.3$.

Para $r = 0.5$

Se observan de manera concreta el conjunto de planos en la dirección (002) en forma de cebollas en medio de este se observa una gran cantidad de níquel y el número de laminas presentes en esta muestra es de alrededor de 4 - 5 laminas.

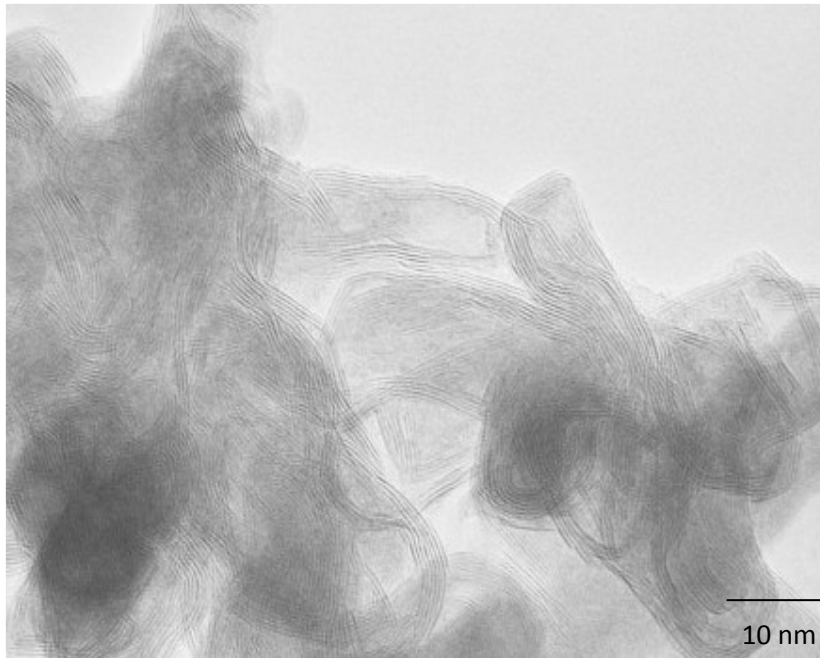


Fig. 25. Micrografía del material sulfurado W – Ni pobremente cristalina para $r = 0.5$.

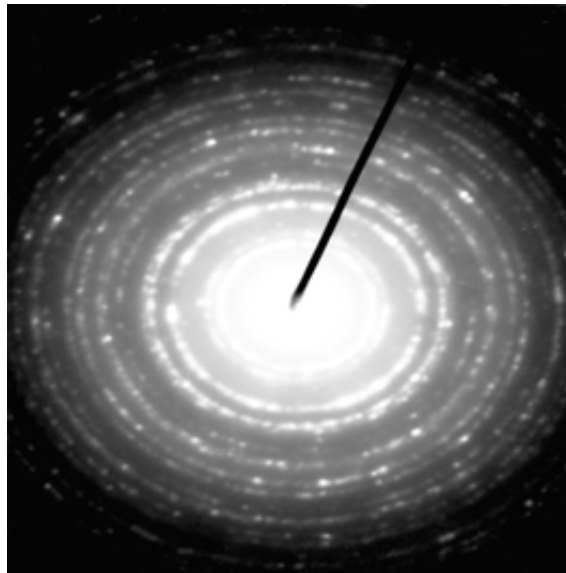


Fig. 26. Patrón de difracción de electrones del material sulfurado W–Ni para $r = 0.5$.
Para $r = 0.7$

Se observa en la micrografía un material pobremente cristalino con una disminución en el número de capas presentes, con 5 capas en promedio y con longitudes de 7 a 24 nm. Puede notarse que el contenido de níquel presente en la muestra es mucho mayor que el de W y también como las nanocebollas ya no son tan frecuentes como en las muestras con relaciones atómicas de 0.2, 0.3 ,0.5.

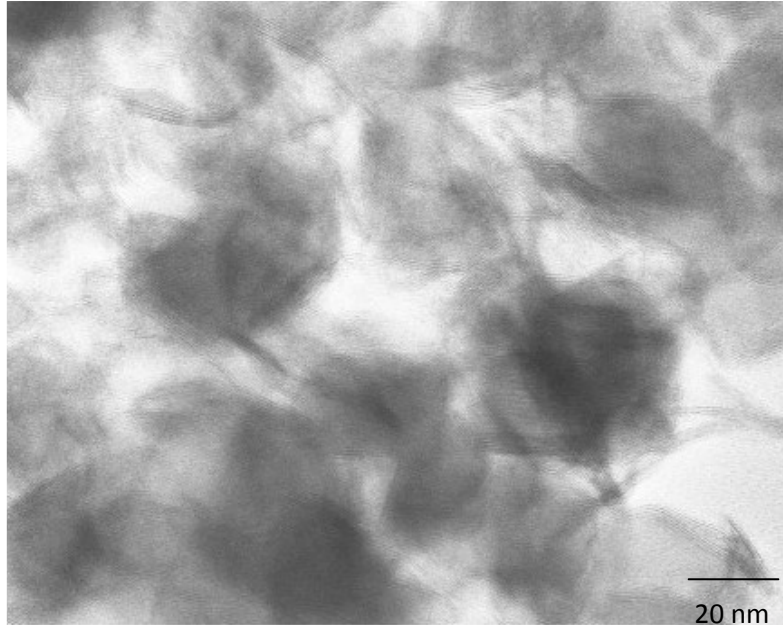


Fig. 27. Micrografía del material sulfurado W – Ni pobremente cristalina para $r = 0.7$.

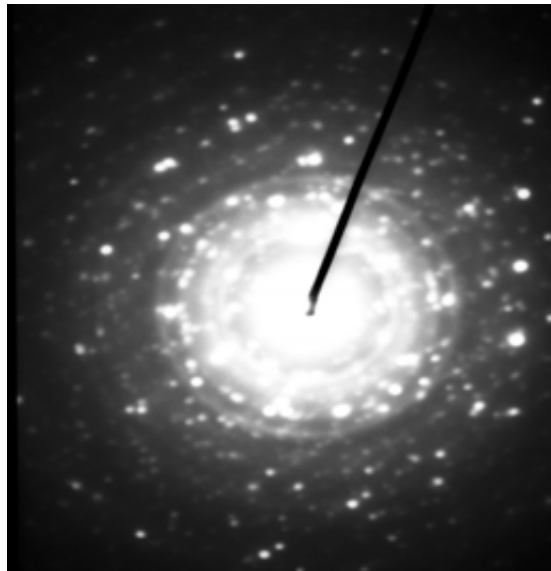
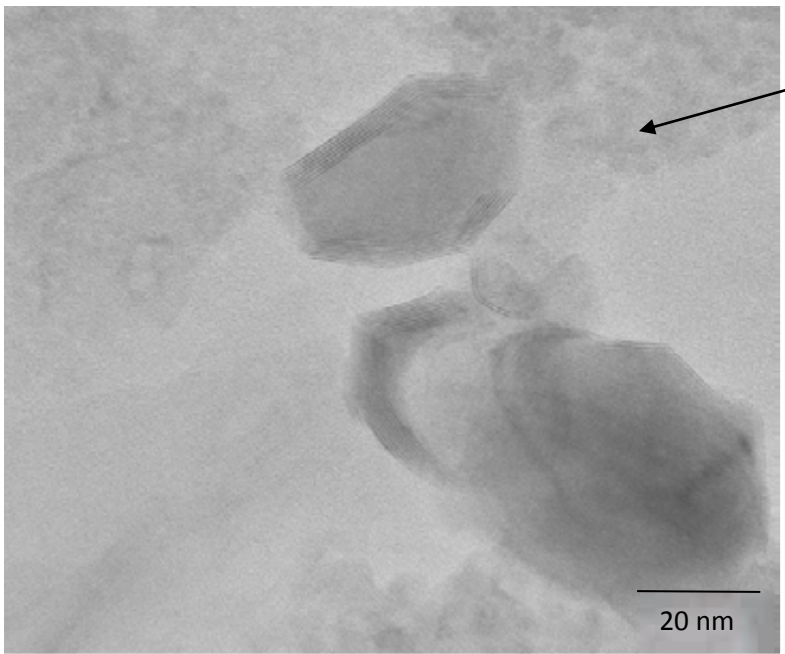


Fig. 28. Patrón de difracción de electrones del material sulfurado W–Ni para $r = 0.7$.

Para $r = 0.9$

Se observa como la cantidad de las nanoestructuras tipo cebollas disminuyó y también que aumentaron de tamaño a aproximadamente 30 nm. Se observan partículas que al medir sus distancias interplanares correspondieron a la fase NiS.



Se observan partículas que corresponden a la fase NiS presente en la muestra.

Fig. 29. Micrografía del material sulfurado W – Ni pobremente cristalina para $r = 0.9$.

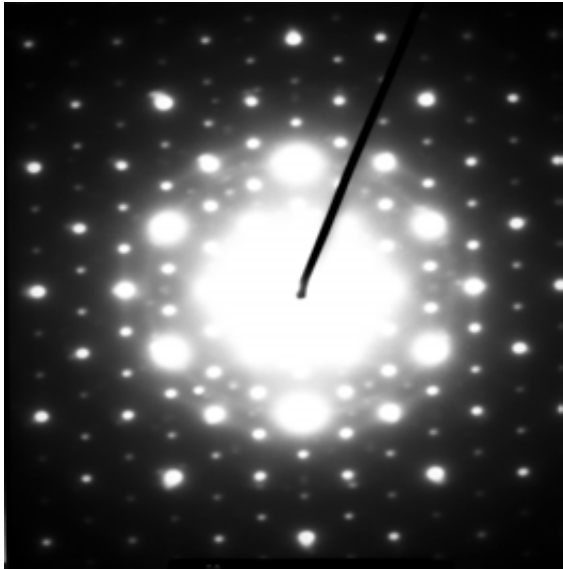


Fig. 30. Patrón de difracción de electrones del material sulfurado W–Ni para $r = 0.9$.

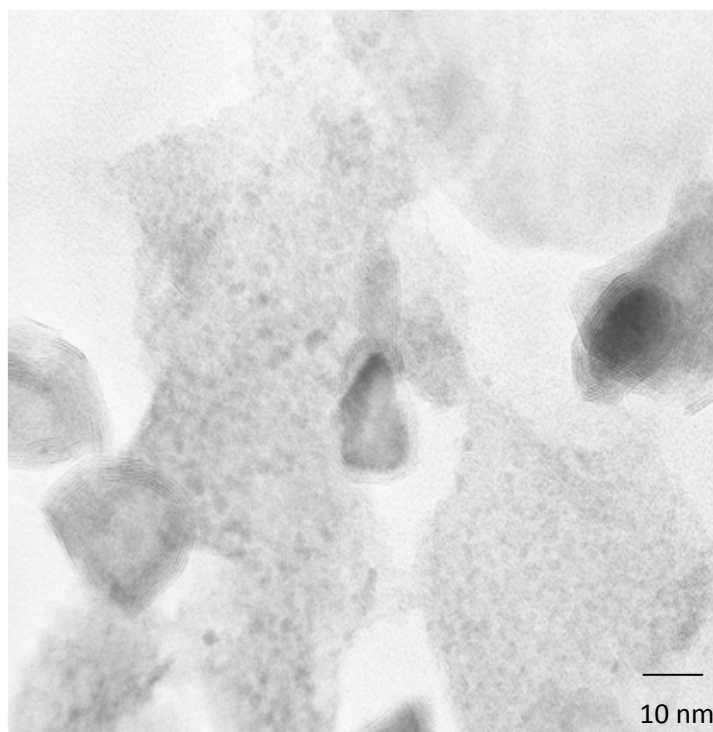


Fig. 31. Micrografía del material sulfurado W–Ni de $r = 0.9$, con dos tipos morfológica claramente distinguibles.

En la figura 31 se observa en la micrografía, al níquel presente por toda la muestra, en cambio las láminas o capas de WS_2 se ven con muy poca frecuencia y aparentan estar sobrepuestas.

IV.6. Actividad catalítica en la deshidratación de 2-propanol

IV.6.1. Conversión del 2-propanol contra temperatura

Los resultados de la actividad catalítica de las muestras de los materiales sulfurados de Ni-W se muestran en las figuras 32 a 36. Las reacciones de deshidratación de 2-propanol, fueron llevadas a cabo a diferentes temperaturas comenzando con condiciones ambiente, y llegando hasta la temperatura con una mejor conversión. Los mejores resultados son cuando se obtienen mayor conversión a menor temperatura de reacción. La selectividad fué hacia el propileno principalmente en todas las muestras analizadas.

En la figura 32 se presenta una gráfica con los resultados de conversión en por ciento, del catalizador sulfurado de W–Ni con relación atómica de $r = 0.2$. A la temperatura de 200 °C se obtuvo el 55% de conversión, cuando se alcanzó la temperatura de 300 °C se obtuvo el 100 % de conversión, pero esta conversión no disminuyó, lo que nos indica que el catalizador no satura sus sitios activos rápidamente, este material se mantuvo por un lapso de tiempo de alrededor de 3.5 horas en las cuales no se vio cambio alguno en la conversión.

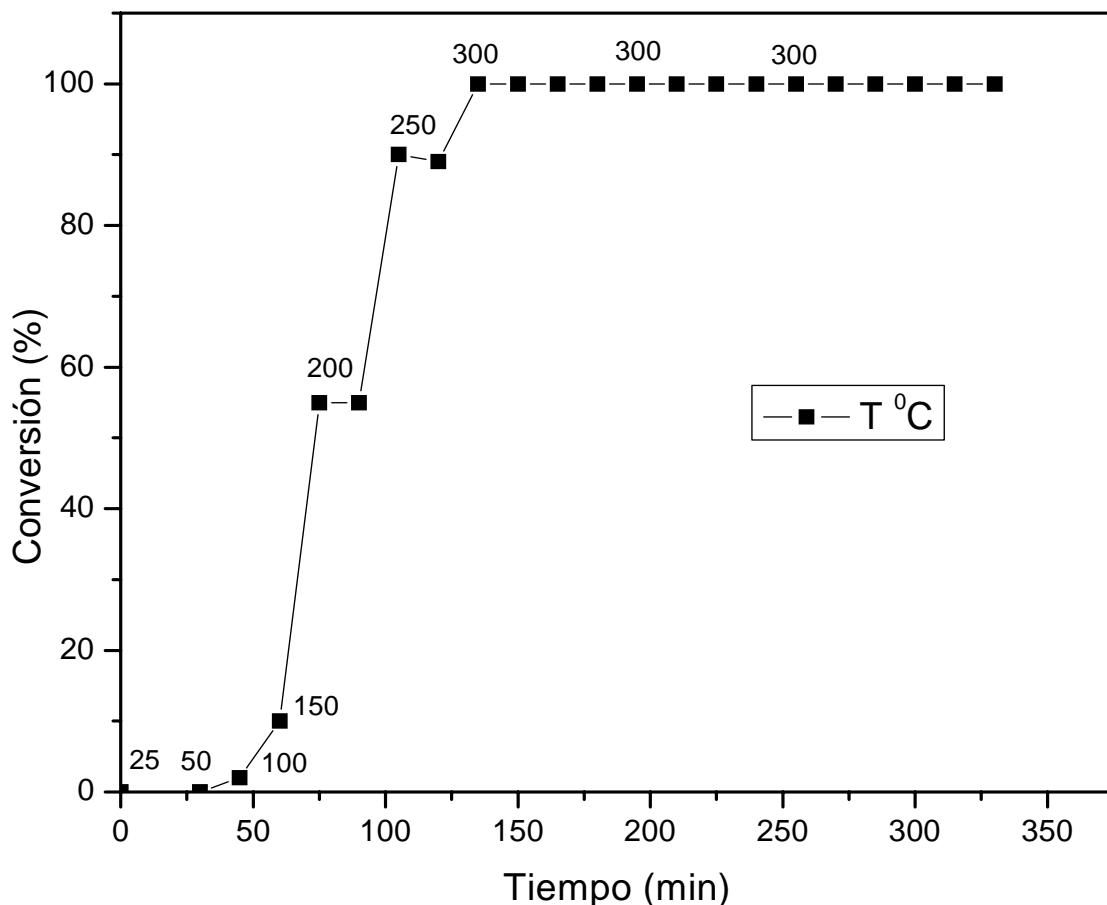


Fig. 32. Gráfica % de conversión versus tiempo para $r = 0.2$.

En la figura 33 se presentan los resultados de conversión del catalizador sulfurado de W–Ni con relación atómica de $r = 0.3$. A la temperatura de 200 °C se obtuvo el 70% de conversión. Cuando la reacción alcanzó la temperatura de 250 °C se obtuvo el 100 % de conversión, esta conversión decaía rápidamente por lo que se aumentó la temperatura desde 300 a 350 °C lográndose el 100 % de conversión,

manteniéndose esta conversión por un tiempo de alrededor de 2.5 horas A una temperatura de 350 °C.

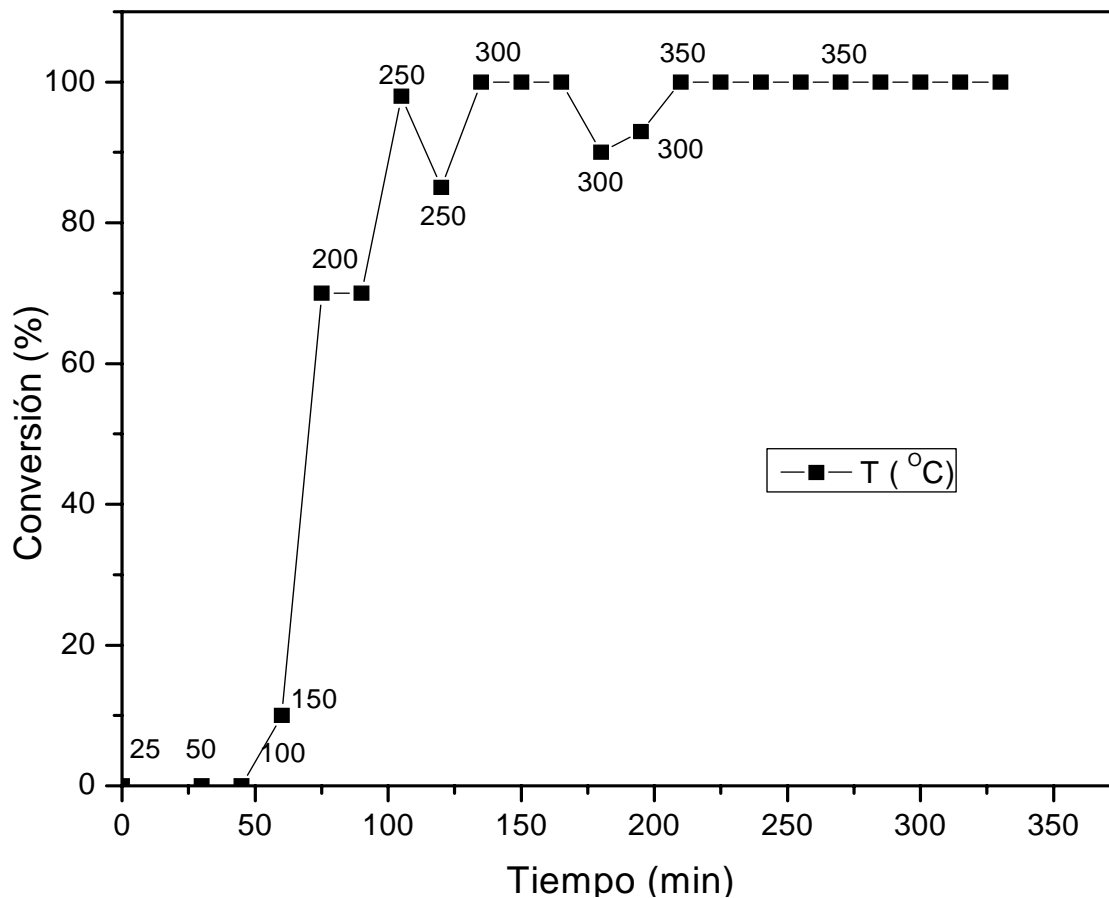


Fig. 33. Resultados de % conversión versus tiempo para $r = 0.3$.

En la figura 34 se presentan los resultados de conversión del catalizador sulfurado de W-Ni con relación atómica de $r = 0.5$. A la temperatura de 200 °C se obtuvo el 66% de conversión, cuando se alcanzó la temperatura de 300 °C se obtuvo el 100 % de conversión solo por un tiempo aproximado de 30 minutos, por lo que se aumentó la temperatura a 350 °C, a esta temperatura, la conversión se mantuvo constante al 100 % por un tiempo de alrededor de 2.75 horas y en este lapso de tiempo no se presentó una disminución en la actividad catalítica.

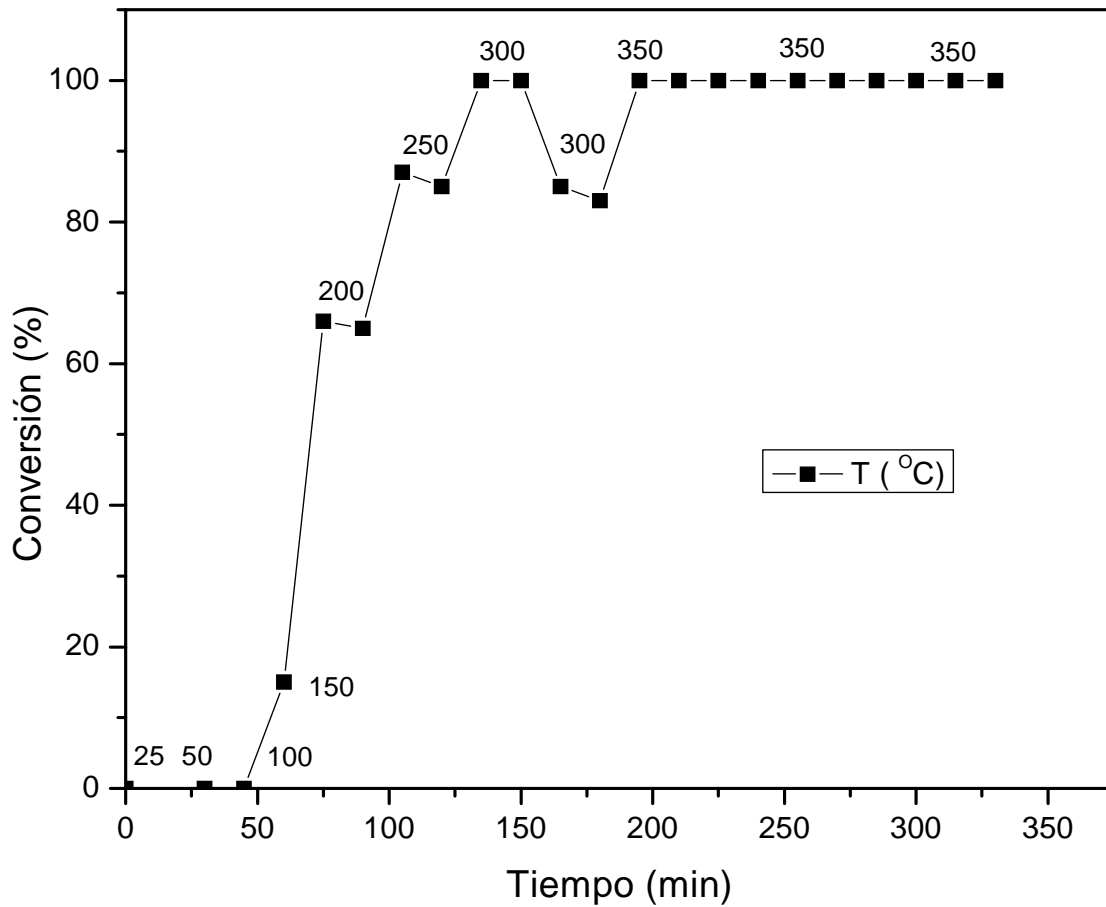


Fig. 34. Resultados de conversión versus tiempo para $r = 0.5$.

En la figura 35 se presentan los resultados de conversión del catalizador sulfurado de W-Ni con relación atómica de $r = 0.7$, en la temperatura de 200°C se obtuvo el 55% de conversión, cuando se alcanzó la temperatura de 250°C se obtuvo el 100 % de conversión. Este valor de conversión se mantuvo constante en un tiempo aproximado de 4 horas. Esta muestra presentó gran estabilidad.

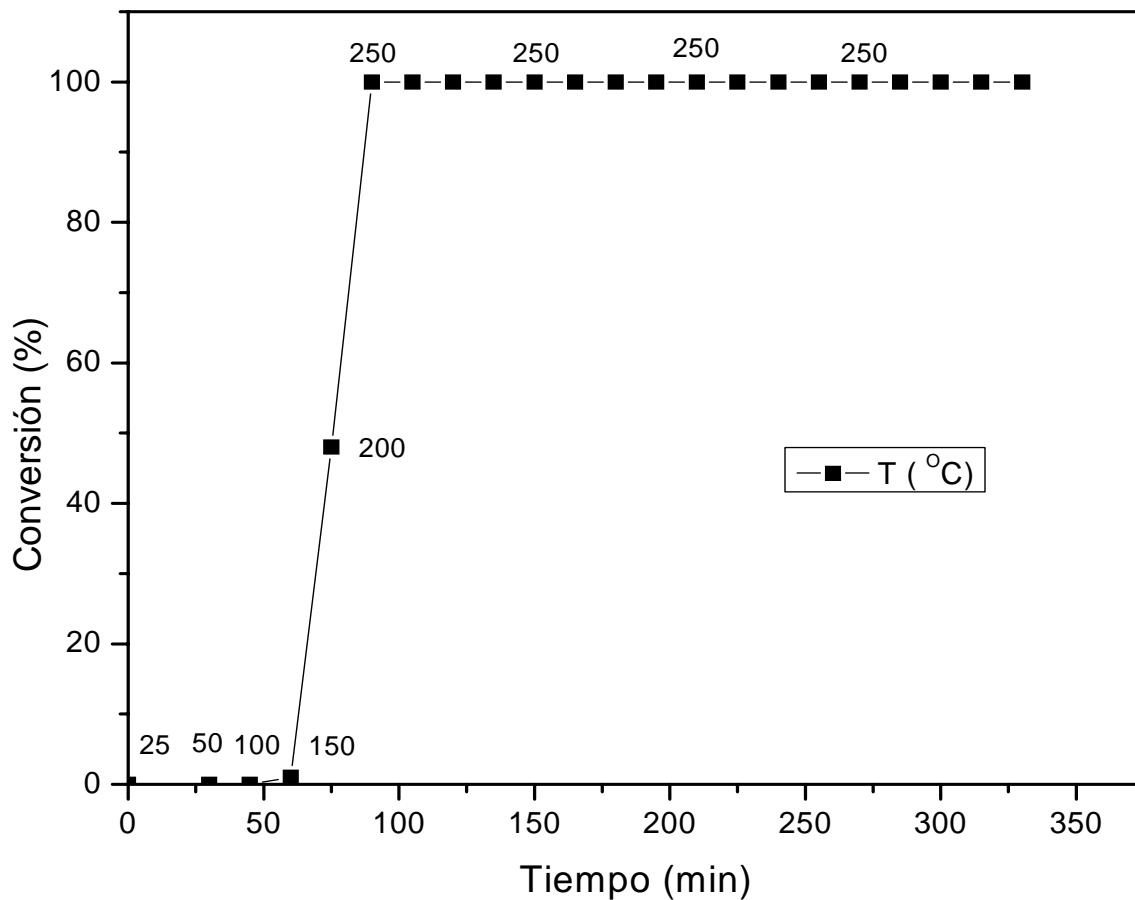


Fig. 35. Resultados de conversión versus tiempo para $r = 0.7$.

En la figura 36 se presentan los resultados de conversión del catalizador sulfurado de W-Ni con relación atómica de $r = 0.9$, en las temperaturas de 25 a 300 °C se obtuvo una conversión muy baja alcanzando solo el 25 % como máximo, el 100 % se obtuvo a una temperatura de 350 °C. La reacción continuó por un lapso de tiempo de 3.3 horas y la actividad catalítica no se modificó.

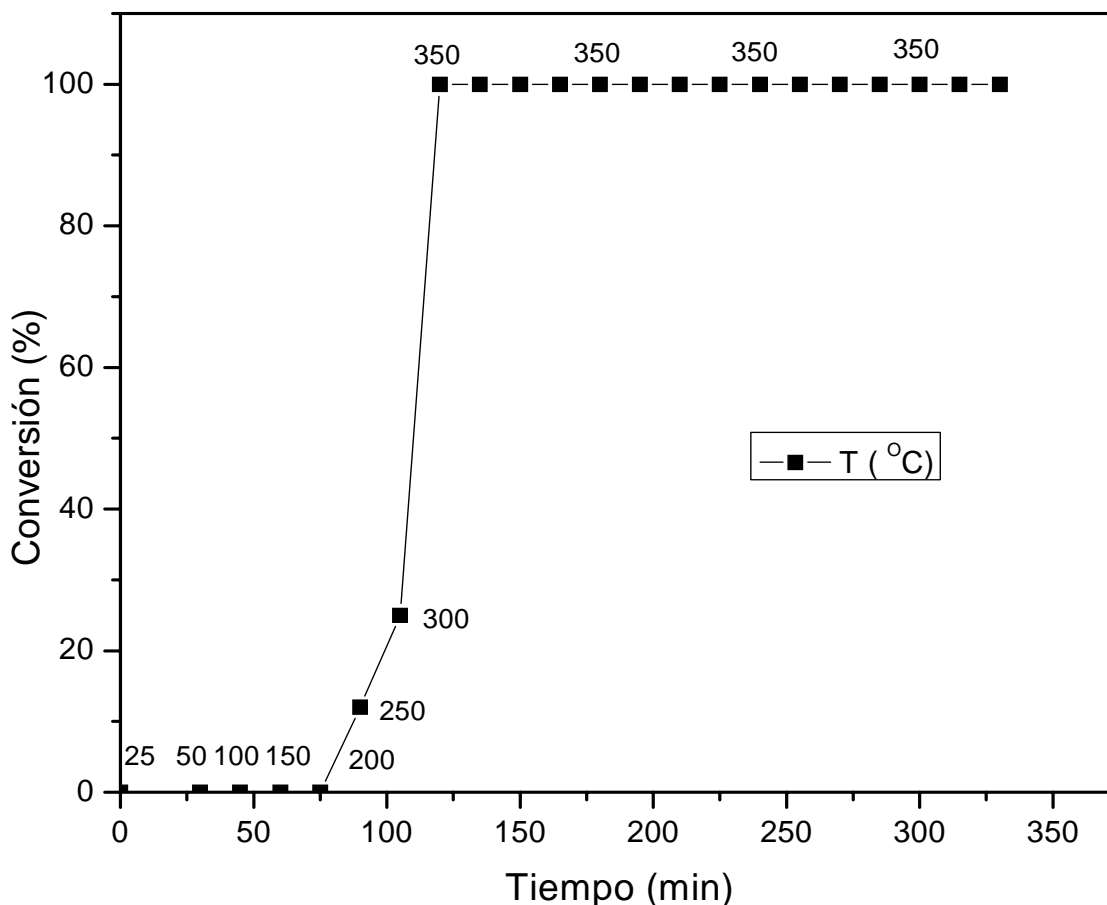


Fig. 36. Gráfica de % en conversión *versus* tiempo para $r = 0.9$.

IV.6.2. Velocidades específicas de reacción

Los resultados de la determinación de la actividad catalítica para sulfuros de W - Ni, se obtuvieron en la reacción de 2-propanol, a una temperatura de 250 °C a una presión de una atmosfera durante un tiempo de reacción de 4 horas. Los materiales sintetizados presentaron selectividad hacia el propileno como se puede observar en la tabla 2, estos materiales tuvieron una gran selectividad pero a intervalos de temperatura mayores de 400 °C, mostraron selectividad hacia el éter diisopropílico con muy baja conversión. La estabilidad de los catalizadores se probó por 18 horas teniendo conversiones del 85 % aún después de haber transcurrido ese tiempo.



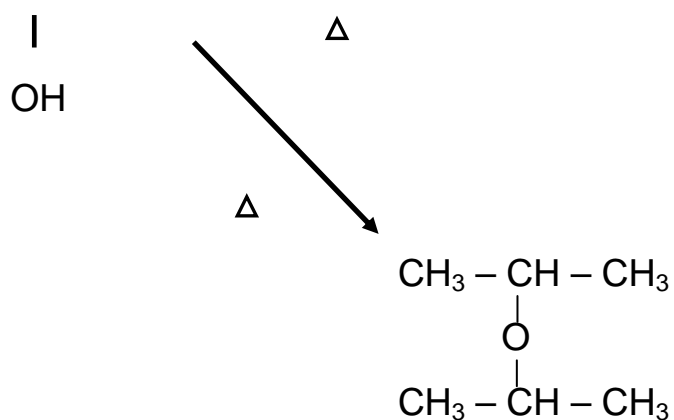


Fig. 37. Esquema de reacción del 2-propanol.

Los valores de la velocidad específica de las muestras se muestran en la tabla 2 donde la velocidad específica más alto es de $3.27 \cdot 10^{-7}$ mol/g. s que corresponde a la muestra con relación atómica igual 0.5, con estos valores de velocidad específica se determinaron los valores de velocidad intrínseca mol/s•m² que se muestran en la figura 38, en esta gráfica se aprecia que el máximo valor corresponde a la muestra con relación atómica $r = 0.5$.

Tabla 2. Velocidad de reacción de los catalizadores Sulfurados de W–Ni.

Catalizador	Velocidad de reacción, As	
	10^{-7} mol/g. s	[150 °C]
r = 0.2	2.156	
r = 0.3	2.133	
r = 0.5	3.270	
r = 0.7	0.256	
r = 0.9	0.117	

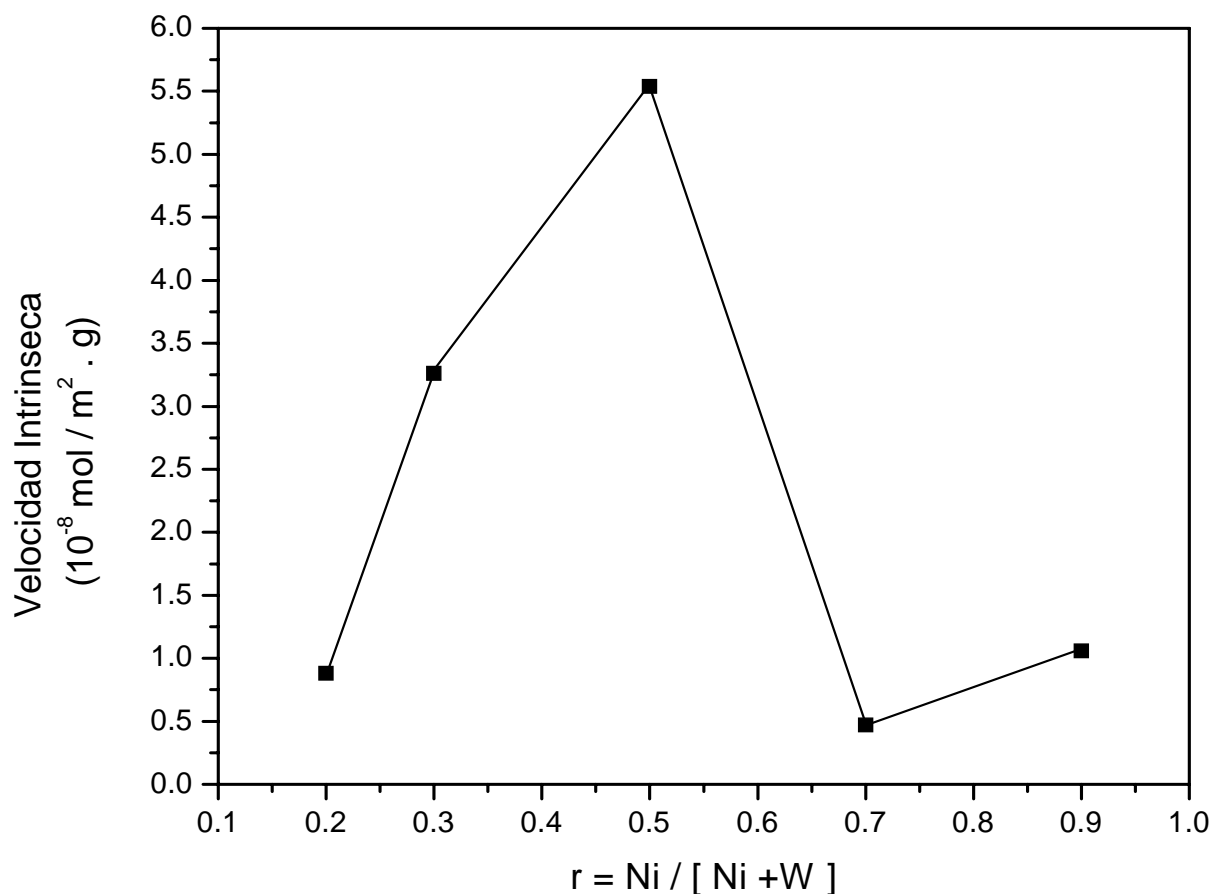


Fig. 38. Gráfica de la Velocidad intrínseca en (mol/ m². g).

Tabla 3. Conversión y Selectividad de la reacción del 2-propanol

Muestra	Conversión % (150 °C)	Selectividad	
		Propileno	Eter diisopropilico
$r = [Ni / Ni + W]$			
0.2	0.101	100	0
0.3	0.1	100	0
0.5	0.153	100	0
0.7	0.012	100	0
0.9	0.005	100	0

CAPITULO V. DISCUSIÓN

Los valores de área superficial de los catalizadores sulfurados de W–Ni que se encuentran en la gráfica de la figura 10, muestran que el valor para el WS₂ de 74.7 m²/g disminuye a 24.4. m²/g, cuando se le añade una pequeña cantidad de níquel, $r = 0.2$, sin embargo, al aumentar la cantidad de níquel adicionado, el valor del área superficial permanece casi constante de aproximadamente de 5 m²/g hasta $r = 0.7$ y cae a un valor de 1.1 m²/g cuando $r = 0.9$.

De las mediciones por XRD de las muestras, se observó en la figura 19 que a medida que disminuye el contenido de W en los catalizadores, es decir, al aumentar la cantidad de níquel o el valor de r , la intensidad relativa del pico correspondiente al plano (002) del WS₂ no disminuye al valor esperado hasta una relación atómica de $r = 0.7$. Lo anterior sugiere que el agregar níquel al precursor de WS₂ estabiliza la estructura del WS₂ en ese rango de relaciones atómicas.

A partir de la concentración de $r = 0.5$ aparecen indicios de las fases Ni₃S₂ y Ni₉S₈ que a concentraciones de 0.7 y mayores se confirman. Así mismo a partir de $r = 0.5$ aparecen picos asociados a la fase llamada millerita o NiS_m. Óxidos de níquel aparecen solamente a un valor de 0.9, lo cual indica que las muestras no se contaminaron con oxígeno del aire o no quedaron trazas de las sales. Seim y colaboradores (1996) reportaron un diagrama de fases para el sistema Ni-S el cual muestra que en el intervalo entre 45 y 48% de concentraciones molar de S y a temperaturas menores de 675 K coexisten las fases de Ni₃S₂, Ni₉S₈ y NiS.

Los patrones de difracción de electrones para las muestras de composición nominal $r = 0.2$ y 0.3 son muy semejantes y sugieren que el sólido está formado por pequeños cristallitos dispuestos en todas direcciones. En las micrografías de alta resolución del microscopio electrónico de transmisión, HRTEM, correspondientes a estas muestras se observan regiones asociadas a los planos (101) del Ni₃S₂, (022) del Ni₉S₈ y (002) del WS₂-2H que concuerdan con la figura 19, a excepción del WO₂ que indica una oxidación parcial de las muestras. No todas las fases observadas concuerdan entre ambas técnicas debido a la diferencia en área de muestreo entre las técnicas de XRD y TEM.

En las muestras de composición nominal de $r=0.9$, los patrones de difracción de electrones muestran un alto grado de cristalinidad. En las micrografías de HRTEM correspondientes a estas muestras se observan regiones asociadas a los planos (022) de Ni_9S_8 , (110) de NiSm y (002) de WS_2 -2H lo que es acorde con las fases encontradas por XRD. Estas regiones asociadas a los diferentes planos se encuentran rodeadas casi completamente por 5 capas en promedio de la fase (002) de WS_2 -2H.

La correlación directa entre la máxima velocidad intrínseca y la mayor frecuencia de aparición de cristales con 5 capas en promedio y con una longitud de 7 a 12 nm de la muestra con $r=0.5$ sugiere que la densidad de sitios activos bajo esas condiciones se maximiza.

CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES

- El material sintetizado funciona como catalizador para la reacción de descomposición del 2-propanol.
- De acuerdo a los productos obtenidos, la descomposición del 2-propanol se llevó a cabo por solo una ruta que fue de deshidratación.
- El catalizador fue capaz de convertir el 100% del 2-propanol.
- El catalizador fue selectivo principalmente hacia el propileno en un rango de temperatura de 150 a 400 °C.
- El área superficial fue disminuyendo con el contenido de níquel presente en cada material sintetizado.
- El tamaño de partícula de las muestras fue aumentando con la relación atómica.
- El tamaño de partícula para la muestra $r = 0.2$ fue de 8.5 nm que fue el menor tamaño posible de las muestras sintetizadas.
- La muestra que presento mejor conversión fue la $r = 0.5$ con una velocidad de reacción $3.270 \cdot 10^{-7}$ mol/g. s a una temperatura que fue de 150 °C.
- Las muestras sintetizadas presentaron diferentes fases cristalinas de sulfuro de Níquel.
- La mayor área superficial específica para las muestras bimetalicas fue para la muestra con $r = 0.2$ con $24.4 \text{ m}^2/\text{g}$.
- La menor área superficial especifica fue para la muestra $r = 0.9$ con $1.1 \text{ m}^2/\text{g}$ que es característico de materiales con alto contenido de Ni.
- El proceso solvotérmico es de gran ayuda en la síntesis de materiales en los que se desea aumentar el área superficial pero no en bimetalicos sulfurados de W-Ni.
- Se obtuvo un aumento del 400% de área superficial del WS_2 de acuerdo a los datos reportados en síntesis con el método de preparación homogénea de sulfuros que rinden un área superficial aproximada de $15.3 \text{ m}^2/\text{g}$.
- Los resultados de SEM muestran que el aumento de la cantidad del promotor de Ni ayuda a la homogenización de la superficie del catalizador.

CAPITULO VII. REFERENCIAS

- [1] Weisser, O. y S. Landa. Pergamon Press, Oxford. (1973) 167- 171.
- [2] G. Hagenbach, P. Courty, B. Delmon, J. Catal. **31** (1973) 264.
- [3] R. Candia, B.S. Clausen, H. Topsoe, J. Catal. **77** (1982) 564.
- [4] R. Candia, B.S. Clausen, H. Topsoe, Bull. Soc. Chim. Belg. **90** (1981) 1225.
- [5] S. Göbölös, Q. Wu, F. Delannay, P. Grande, B. Delmon, J. Ladrière, Polyhedron **5**. (1986) 219.
- [6] C. Gachet, R. Paulus, L. de Mourgues, C. Durand, H. Toulhoat, Bull. Soc. Chim. Belg. **93** (1984) 681.
- [7] F.B. Garreau, H. Toulhoat, S. Kasztelan, R. Paulus, Polyhedron **5**. (1986) 211.
- [8] M. Zdrzil, Catal. Today. **3** (1988) 269.
- [9] S. Fuentes, G. Diaz, F. Pedraza, H. Rojas, N. Rosas, J. Catal. **113** (1988) 535.
- [10] U.S. Ozkan, L. Zhang, S. Ni, E. Moctezuma, Energy Fuels. **58** (1994) 830.
- [11] Y.Y. Peng, Z.Y. Meng, C. Zhong, J. Lu, W.C. Yu, Z.P. Yang, Y.T. Qian, J. Solid State Chem. **159** (2001) 170.
- [12] Y.Y. Peng, Z.Y. Meng, C. Zhong, J. Lu, W.C. Yu, Z.P. Yang, Y.T. Qian, Chem. Lett. **30** (2001) 772.
- [13] W.J. Li, E.W. Shi, J.M. Ko, Z.Z. Chen, H. Ogino, T. Fukuda, J. Cryst. Growth. **250** (2003) 418.
- [14] E. Devers, P. Afanasiev, B. Jouguet, M. Vrinat, Catal. Lett. **82** (2003) 13.
- [15] N. Rueda, R. Bacaud, M. Vrinat, J. Catal. **169** (1997) 404.
- [16] P. Afanasiev, G.F. Xia, G. Berhault, B. Jouguet, M. Lacroix, Chem. Mater. **11** (1999) 3216.
- [17] I. Bezverkhy, P. Afanasiev, M. Lacroix, Inorg. Chem. **39** (2000) 5416.
- [18] S. Eijsbouts, S.W. Mayo, K. Fujita, Appl. Catal. A **322** (2007) 58.
- [19] Le van Mao, R.; Nguyen, T. M.; Yao, J. Applied Catalysis. **61** (1990) 161-173.
- [20] García Alamilla R., Ramos Galvan C.E., Sandoval Robles G., Melo Banda J.A., García Serrano L.A. Rev. Mex. Ing. Quim. **4** (2005) 253-260.

- [21] Cortez-Lajas, L. A., Hernández Enriquez J. M., Castillo Mares A., Sandoval Robles G., García Serrano L. A., García Alamilla R. *Rev. Mex. Ing. Quim.* **5, 3**, (2006) 321-327
- [22] Silva Rodrigo R., Hernández Enríquez J.M., Castillo Mares A., Melo Banda J.A., García Alamilla R., Picquart M., López Gorrne T. *Catálisis Today.* **107** (2005) 838-843.
- [23] Kimura, T. *Catalysis Today.* **81**(2003) 57-63.
- [24] Santiesteban, J. G., Calabro, D. C., Borghard, W. S., Chang, C. D., Vartuli, J. C., Tsao, Y.P., Natal-Santiago, M.A. y Bastian, R.D. *Journal of Catalysis.* **183** (1999) 314-322.
- [25] Yadav, G.D. y Nair, J.J. *Microporous and Mesoporous Materials.* **33** (1999) 1-48.
- [26] B. Li and R.D. Gonzalez *Appl. Catal. A: General.* **165** (1997) 291 – 300.
- [27] V.M. Benítez, JC Yori, JM Grau, CL Pieck, CR Vera. *Energía y Combustibles.* **20 (2)** (2006) 422-426.
- [28] H. Nava, J. Espino, G. Berhault and G. Alonso-Nunez. *Applied Catalysis A, General.* **302** (2006) 177-184.
- [29] R. Huirache-Acuña, M.A. Albiter, C. Ornelas, F. Paraguay-Delgado, R. Martinez-Sanchez, G. Alonso. *Applied Catalysis A, General* **308** (2006) 134-142
- [30] M. Poisot, W. Bensch, S. Fuentes, G. Alonso. *Thermochemica Acta.* **444** (2006) 35-45.
- [31] M. Poisot, W. Bensch, S. Fuentes, C. Ornelas, G. Alonso. *Catalysis Letters.* 117 (1-2) (2007) 43-52,
- [32] R. Farrauto and C.H. Bartholomew. *Lett.* **70** (2000)195 -197.
- [33] Sergio Fuentes y Gabriela Díaz, *Catalizadores, “La piedra filosofal del siglo XX”*, Editorial Fondo de cultura económica, México,1995, pp. 11-14/17-18.
- [34] Goranson R W *Am. J. Sci.* **22** (1931) 481.
- [35] Hosaka M *Prog. Crystal Growth and Charact. Materials.* **21**(1991) 71.
- [36] Habashi F *Hydrometallurgy.* **79** (2005) 15.
- [37] Demazeau G J. *Mater. Chem.* **9** (1999) 15.
- [38] Demianets L N *Prog. Crystal Growth and Charact. Materials.* **21** (1990) 299.

- [39] Rabenau A, Rau H Philips Tech. Rev. **30** (1969) 89.
- [40] Rabenau A Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **24** (1985) 1026.
- [41] Yoshimura M J. Mater. Res. **13** (1998) 796.
- [42] Feng S, Xu R Acc. Chem. Res. **34** (2001) 239.
- [43] Walton R I Chem. Soc. Rev. **31**(2002) 230.
- [44] Niederberger M, Garnweitner G, Buha J, Polleux J, Ba J, Pinna N J. Sol-Gel Techn. **40** (2006) 259.
- [45] Bocquet J F, Chhor K, Pommier C. Mater. Chem. Phys. **57**(1999) 273.
- [46] Wang C, Deng Z X, Zhang G, Fan S, Li Y Powder Technol. **125** (2002) 39.
- [47] Chen D, Jiao X, Chen D Mat. Res. Bull. **36** (2001) 1057.
- [48] Li W J, Shi E W, Chen Z Z, Zhen Y Q, Yin Z W J. Solid State Chem. **163** (2002) 132.
- [49] Wang Y W, Xu H Y, Wang H, Zhang Y C, Song Z Q, Yan H, Wan C R Solid State Ionics. **167** (2004) 419.
- [50] wasaki F, Iwasaki H J. Crystal Growth. **820** (2002) 237-239.
- [51] Denis A, Goglio G, Demazeau G Mat. Sciences Engineer. R **50** (2006) 167.
- [52] Rao C N R, Deepak F L, Gundiah G, Govindaraj A Progress in Solid State Chem. **31(1)** (2003) 5.
- [53] Umetsu M et al. ISHR-8, ICSTR-7 Joint Conference SENDAI august 2006.
- [54] Kono S, Oke Y, Yamasaki N ISHR-8, ICSTR-7 Joint Conference SENDAI august 2006.
- [55] Yamasaki N, Yasui T, Matsuoka K. Environmental Science Technology. **14(5)** (1980) 550.
- [56] Park M, Komarneni S, Roy R Materials Letters. **43(5)** (2000) 259.
- [57] Kruse A, Dinjus E J. Supercritical Fluids. **41**(2007) 361.
- [58] Wentorf R H Jr. Chemical Engineering oct. **16** (1961) 177.
- [59] Gérard Demazeau, J. Materials Science 43(2008)2104–2114
- [60] Kittel C. "Introduction to solid state physics". John Wiley and Sons, Inc. Sexta edición. New York. (1993), 782 pp.
- [61] Fuentes, S., G. Díaz, F. Pedraza, H. Rojas, N. Rosas. J. Catal. **113** (1988) 535.

[62] Candia, R., B.S. Clausen y H. Topsoe.. Bull. Soc. Chem. Belg., **90** (12) (1981) 1225.

[63] International Center for Diffraction Data, Compact disc digital data 2002 PDF-2 Database Sets 1-42, 12 Campues Blv.,. Newton Square,PA 19073-3273, USA.

[64] M. Lacroix, M. Vrinat, M. Breysse, Appl. Catal. **21** (1986) 73.

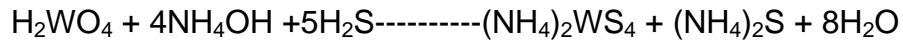
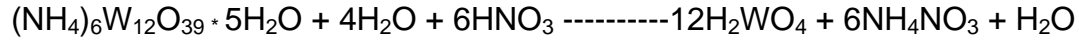
[65] R.R. Chianelli, E.B. Prestridge, T.A. Pecoraro, J.P. Deneufville, Science. **203** (1979)1105.

[66] R. Candia, O. Sorensen, J. Villadsen, N.Y. Topsoe, B.S. Clausen, H. Topsoe, Bull. Soc. Chim. Belg. **93** (1984) 11.

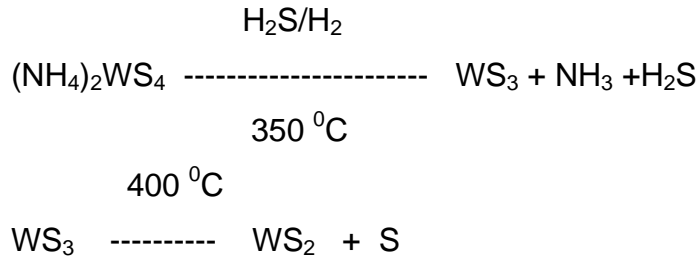
Apéndice

Preparación de los catalizadores

Preparación de la tiosal de tungsteno

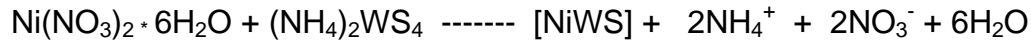


Preparación del sulfuro de tungsteno

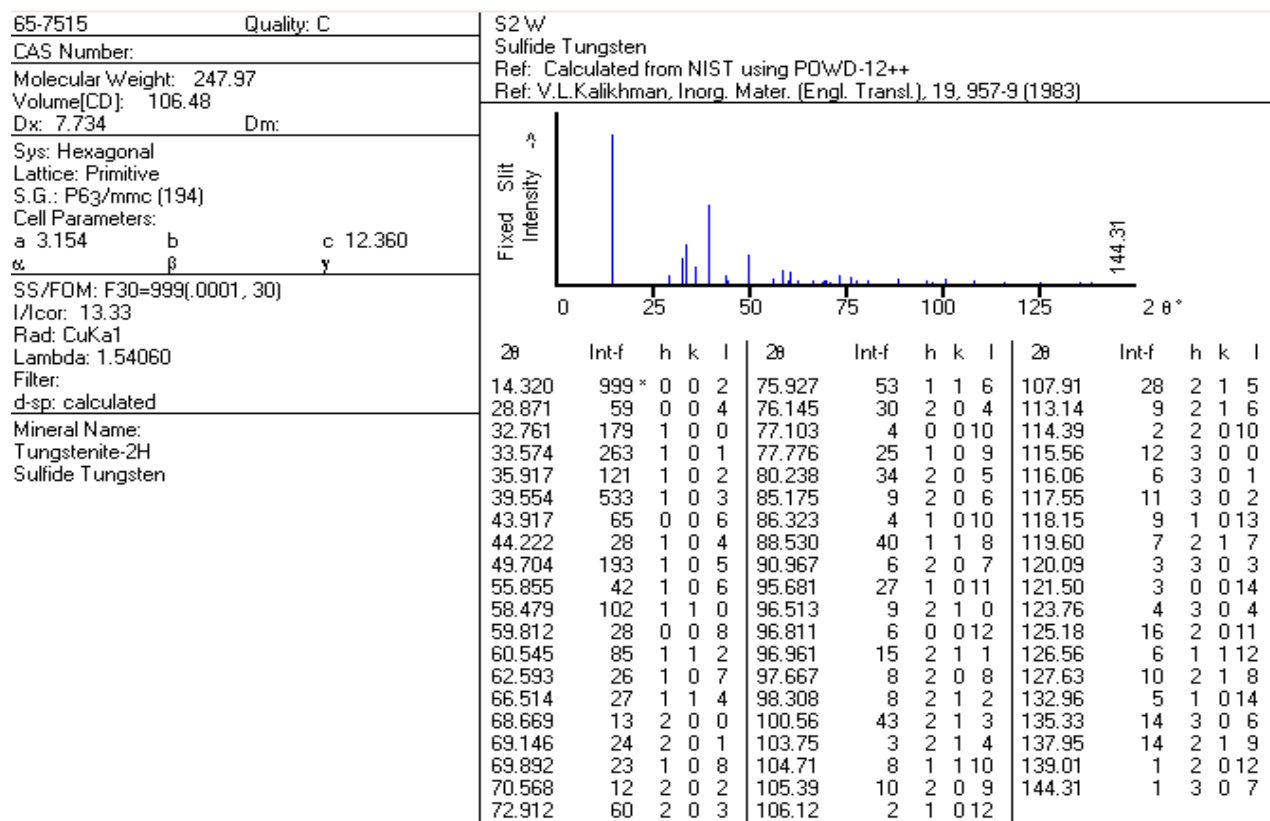
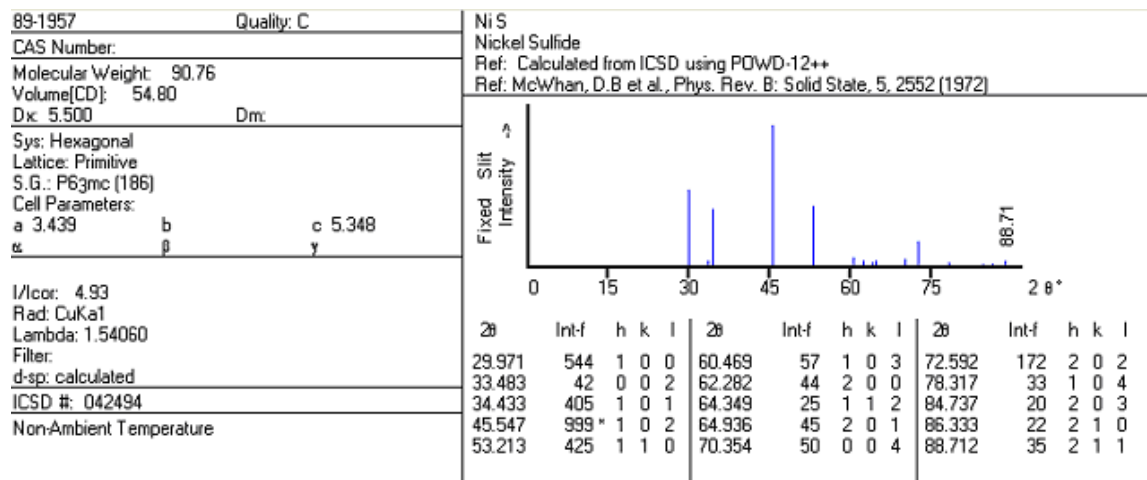


Preparación de los sulfuros mixtos de W – Ni en relaciones atómicas

[Ni / (Ni + W) = 1] de 0.2 a 0.9



Difracción de rayos-X



22-1193 Quality:

CAS Number:

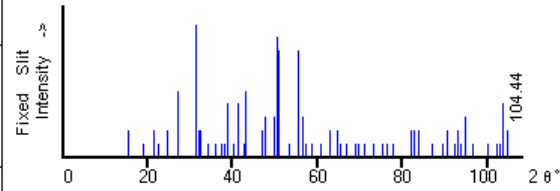
Molecular Weight: 784.78
Volume[CD]: 977.80
Dx: 5.331 Dm:

Sys: Orthorhombic
Lattice: End-centered
S.G.: C222 (21)
Cell Parameters:
a 9.180 b 11.26 c 9.457
α β γ

SS/FOM: F30=4(0.072,107)
I/Coor:
Rad:
Lambda:
Filter:
d-sp:

Mineral Name:
Godlevskite

Ni9 S8
Nickel Sulfide
Ref: Kulagov, E., Evstigneeva, T., Yushko-Zakharova, O., Geol. Rudn. Mestorozhd., 11, 115 (1969)



2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
15.397	20	1	1	1	47.674	30	2	4	3	76.298	10	5	3	5
18.865	10	0	0	2	49.727	30	1	1	5	77.848	10	7	3	1
21.446	20	2	0	1	50.583	90	1	5	3	81.839	20	6	6	1
22.606	10	1	1	2	50.824	80	0	2	5	82.521	20	2	6	6
24.571	20	0	2	2	53.411	10	2	6	1	83.569	20	0	2	8
27.165	50	2	0	2	55.512	80	5	3	0	87.002	10	1	3	8
31.361	100	2	2	2	56.591	30	5	3	1	89.409	10	0	10	2
31.936	20	1	3	2	57.244	10	1	5	4	90.353	20	2	10	1
32.533	20	0	2	3	58.518	10	0	0	6	92.090	10	4	8	4
34.195	10	2	0	3	60.853	10	2	6	3	93.103	20	0	10	3
35.891	10	3	1	2	62.821	20	3	3	5	93.793	10	8	4	1
37.441	10	2	4	0	64.727	20	3	5	4	94.852	30	5	3	7
37.933	10	3	3	0	65.390	10	3	7	0	96.310	10	5	9	0
38.609	40	2	4	1	66.815	10	2	6	4	100.07	10	6	6	5
40.226	10	1	1	4	68.823	10	5	5	2	102.02	10	3	5	8
41.383	40	0	2	4	69.640	10	0	8	2	102.84	10	4	4	8
42.611	10	3	3	2	71.028	10	1	1	7	103.58	40	3	7	7
43.037	50	0	4	3	72.933	10	2	0	7	103.70	20	5	5	7
46.762	20	4	2	2	75.092	10	2	2	7	104.43	20	1	9	6

44-1418 Quality *

CAS Number:

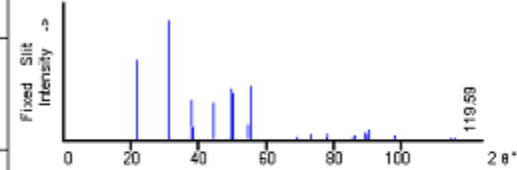
Molecular Weight: 240.22
Volume[CD]: 203.97
Dx: 5.867 Dm:

Sys: Rhombohedral
Lattice: Rhomb-centered
S.G.: R32 (155)
Cell Parameters:
a 5.745 b c 7.135
α β γ

SS/FOM: F30=66(0114, 40)
I/Coor:
Rad: CuKα1
Lambda: 1.54050
Filter: Graph
d-sp: diffractometer

Mineral Name:
Heazlewoodite

Ni3 S2
Nickel Sulfide
Ref: Cleveland, P., McCarthy, G., Bayliss, P., North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1991)



2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
21.754	67	1	0	1	69.270	3	1	3	1	90.396	7	4	1	0
31.104	100	1	1	0	73.044	5	2	1	4	98.030	4	4	0	4
37.779	33	0	0	3	76.954	1	2	0	5	106.49	1	3	2	4
38.271	11	0	2	1	77.592	2	2	2	3	106.92	1	5	0	2
44.330	31	2	0	2	77.893	5	4	0	1	107.08	1	3	3	0
49.733	43	1	1	3	80.733	1	0	0	6	110.45	1	0	4	5
50.122	39	2	1	1	81.975	1	0	4	2	111.40	<1	2	4	1
54.619	13	1	0	4	85.311	3	1	2	5	114.47	2	2	2	6
55.161	45	1	2	2	86.223	4	3	2	1	115.80	2	4	2	2
55.345	38	3	0	0	89.007	6	1	1	6	118.51	1	2	1	7
68.326	1	0	1	5	89.794	5	1	3	4	119.58	1	2	3	5
68.997	3	3	0	3	90.247	8	2	3	2					