

CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA DE PROCESOS E HIDRÁULICA
MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

**DESCOMPOSICIÓN DE METANO EN CATALIZADORES Ni Y Co-Mo
SO
PORTADOS EN SiO₂ PARA LA FORMACIÓN DE NANOTUBOS DE
CARBÓN Y PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO.**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS
(INGENIERIA QUIMICA)

PRESENTA: **IRMA CALETTE MARTINEZ**

ASESOR: **DR. TOMAS VIVEROS G.**

México D.F

Noviembre 2006

Jurado:

Presidente: Dr Luis Cedeño Caero

Vocal: Dr. Tomás Viveros García

Secretario: Dr. Armando Vazquez Zavala

Lugar de examen:

Edificio de posgrado 001

RESUMEN

En este trabajo se preparó un grupo de catalizadores monometálicos y bimetálicos para someterse a la reacción de descomposición de metano, teniendo como objetivo principal la formación de nanotubos de carbón.

En el grupo de los catalizadores monometálicos se prepararon dos catalizadores de níquel que fueron preparados por llenado de poros, el primer catalizador fue calcinado a 650°C, el segundo a 800°C; estos catalizadores son activos para la formación de nanotubos de carbón.

El grupo de los catalizadores bimetálicos también se preparó por llenado de poros, este grupo está integrado por dos catalizadores cobalto-molibdeno 1:2 y 2:1 que se calcinaron a 650°C y dos cobalto-molibdeno 1:2 y 2:1 calcinados a 800°C. Todos los catalizadores fueron soportados en polvo de sílica gel (sílice de gel de Baker-7).

Se emplearon técnicas de caracterización como Reducción a Temperatura Programada (RTP), Difracción de Rayos-X (DRX), Fisisorción de nitrógeno, Análisis Termogravimétrico (TGA-DTA) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), esto con el fin de observar las características de los catalizadores.

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de cuarzo, con flujos de 225ml/min y 125 ml/min a temperaturas de reacción de 650°C y 800°C, con tiempos de reacción de 2 horas y 5 horas respectivamente.

Para verificar la formación de nanotubos, se utilizó microscopía electrónica de transmisión, logrando observar diferentes tipos de nanotubos de carbón, tales como: de punta abierta, punta cerrada, tipo bambú y rizos.

Para realizar una comparación del efecto que causó la temperatura de reacción en la formación de los nanotubos, se midieron los diámetros y las longitudes de estas estructuras.

Finalmente se realizaron patrones de difracción a los nanotubos, con la finalidad de observar si las muestras resultaron amorfas o cristalinas. Se corroboró que las muestras son cristalinas y los planos identificados e indexados, corresponden al grafito.

INDICE

I INTRODUCCIÓN	4
1.1 NANOTECNOLOGIA	4
1.2 LOS NANOTUBOS: LA GRAN PROMESA	5
Capitulo II Antecedentes	9
2.1 NUEVAS FORMAS DEL CARBON	9
2.2 Que es un nanotubo de carbón?.....	15
2.3 Características de los nanotubos de pared sencilla (SWNT).....	16
2.3.1 Característica de los nanotubos de pared múltiple (MWNT).....	18
2.4 Mecanismo de crecimiento y estructura de las fibras de carbón y de los nanotubos de carbón.....	21
2.4.1 Modelo del crecimiento de los nanotubos.....	22
2.4.2 Comportamiento de los nanotubos de carbón	23
2.5 MODELO DE CRECIMIENTO DE LAS NANOFIBRAS	32
2.6 MÉTODOS PARA LA PRODUCCIÓN DE NANOTUBOS DE CARBÓN.....	33
2.6.1 Arco eléctrico:	33
2.6.2 Pirólisis de hidrocarburos.....	34
2.6.3 Vaporización de láser	35
2.6.4 Electrólisis.....	36
2.6.5 Vía Catalítica	36
2.7 RUTAS PARA LA PRODUCCION DE HIDROGENO	38
2.7.1 Reformación de metano con vapor (RMV).....	38
2.7.2 Oxidación parcial (POX)	40
2.7.3 Reformación auto térmica (RAT)	40
2.7.4 Reformado de metano con CO ₂	41
2.7.5 Descomposición catalítica de metano.....	42
2.8 CATALIZADORES	44
2.8.1 Catalizador de Níquel.....	44
2.8.2 Catalizador Cobalto-Molibdeno.....	45
Capitulo III Objetivo y Justificación	48
Capitulo IV Metodología Experimental y Técnicas de caracterización.....	50
4.1 Preparación de catalizadores.....	50
4.1.2 Preparación de catalizadores de níquel.....	50
4.1.3 Método de preparación de los catalizadores de níquel.....	50
4.1.4 Preparación de los catalizadores de cobalto	51
4.1.5 Método de preparación para el catalizador de Co /SiO ₂	51

4.1.6 Preparación de los catalizadores de molibdeno	52
4.1.7 Preparación de catalizadores de Molibdeno	52
4.1.8 Preparación de catalizadores de Co-Mo	53
4.1.9 Método de preparación para el catalizador de Co-Mo 1:2 /SiO ₂	54
4.2 Técnicas de Caracterización para los catalizadores.....	56
4.2.1 Análisis térmico	56
4.2.2 Reducción a temperatura programada (RTP).....	56
4.2.3 Fisisorción de nitrógeno	57
4.2.4 Difracción de rayos -X	57
4.3 Reacciones de estudio.....	57
4.3.1 Condiciones de operación.....	57
4.3.2 Procedimiento de los experimentos catalíticos	58
Capitulo V Resultados	60
5.1 Análisis termogravimétrico.....	60
5.1.1 Catalizadores monometálicos	60
5.1.2 Catalizadores bimetalicos con soporte precalcinado a 650°C.	70
5.1.3 Catalizadores bimetalicos con soporte precalcinos a 800°C.	71
5.2 Reducción a temperatura programada (RTP).....	74
5.2.1 RTP catalizadores de níquel calcinados a 650°C y 800°C	74
5.2.2 RTP de los catalizadores Co/SiO ₂ calcinados a 650°C y 800°C.....	76
5.2.3 RTP de los catalizadores Mo/SiO ₂ calcinados a 650°C y 800°C.	79
5.2.4 RTP de los catalizadores bimetalicos calcinados 1:2 a 650°C y 800°C.	81
5.2.5 RTP del catalizador Co-Mo 2:1 calcinado a 650°C y 800°C	83
5.3 Fisisorción de nitrógeno.....	87
5.4 Difracción de rayos -X.....	89
5.4.1 Catalizador de Níquel.....	89
5.4.2 Difractograma del catalizador Co:Mo.....	90
5.4.3 Reacción a 650°C	95
5.4.4 Reacción a 800°C	96
5.5 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION	99
5.5.1 Catalizadores de Ni/SiO ₂ con temperatura de reacción de 650°C	101
5.5.2 Catalizadores de Ni/SiO ₂ con temperatura de reacción de 800°C.....	107
5.5.3 Catalizadores Co-Mo/SiO ₂ con temperatura de reacción de 650°C	113
5.5.4 Catalizadores Co-Mo/SiO ₂ con temperatura de reacción de 800°C	124
5.5.5 Patrones de difracción	131
5.6 Análisis Termogravimétrico Nanotubos de Carbón	138
Capitulo VI Discusión de Resultados y Conclusiones	144
REFERENCIAS.....	153
Apéndice A.....	157
Apéndice B.....	162
Apéndice C.....	168
Apéndice D.....	171

I INTRODUCCIÓN

1.1 NANOTECNOLOGIA

La fuente más importante de energía durante el siglo XX ha sido el petróleo y se considera que tanto éste como el gas continuarán siendo las fuentes de energía durante los próximos 25 años, pero con más restricciones ambientales. Con el fortalecimiento del conocimiento a nivel molecular de procesos y operaciones, la ingeniería molecular puede contribuir en forma eficiente al desarrollo de tecnologías innovadoras para la industria del siglo XXI¹.

Durante los próximos años, la industria de refinación y petroquímica estará directamente relacionada con el desarrollo de nuevos procesos de separación de alta eficiencia¹. Asimismo se relacionaran con el estudio de nuevos catalizadores y aditivos para satisfacer las necesidades de combustibles limpios. Con el desarrollo de estos nuevos catalizadores se llevara a cabo la obtención de nuevos combustibles ultra limpios, empleando catalizadores a base de nanopartículas de metales soportados; así como su posible aplicación en nanotubos que constituyen un campo emergente de la nanoingeniería y la nanociencia (nanociencia es un área emergente de la ciencia que se ocupa del estudio de los materiales de muy pequeñas dimensiones 10^{-9}). El padre de la "nanociencia", es considerado Richard Feynman, premio Nóbel de Física, quién en 1959 propuso fabricar productos con base en un reordenamiento de átomos y moléculas.

Pero que es la nanotecnología? La nanotecnología es el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través de la materia a un nivel de nano escala². El término "nanotecnología" es utilizado para describir cualquier cosa que se mide en una escala nano ("Nano" es un prefijo griego que significa "mil millones", una mil millonésima, 10^{-9} , parte de un metro es la unidad de medida que se usa en el ámbito de la nanotecnología). La nanotecnología se ha desarrollado en la física, la química, la ingeniería y en otras áreas como la robótica, medicina, biología y medio ambiente. Estas constituyen algunas de las necesidades de investigación y desarrollo en las cuales la ingeniería podrá participar destacadamente en los próximos 25 años.

Dentro de la investigación que abarca el desarrollo nanotecnológico está el de mecanismos básicos de catálisis, que a niveles atómicos y moleculares, permitirá el diseño y desarrollo de nuevos

materiales nanoestructurados para procesos catalíticos de la industria del petróleo, haciendo uso de la ingeniería molecular y la nanotecnología.

Dentro de las etapas del desarrollo de las nanotecnologías se ha considerado la manipulación de átomos de carbono para conseguir dos tipos de estructuras moleculares.

La primera de estas estructuras son los "fulerenos", que consisten en una forma cristalina del carbono con sesenta átomos unidos en una forma esférica como el domo geodésico del arquitecto Buckminster Fuller, que es el que da origen a su denominación. La segunda estructura nanotecnológica son los "nanotubos", que asocian cadenas de átomos de carbono, y producen un material que resulta ser 100 veces más sólido que el acero, seis veces más ligero y también buenos almacenadores de gases. Por lo que es de nuestro interés observar bajo que condiciones se forman estos nanotubos ³.

Primeramente hablaremos que tanto prometen estos nanotubos y que beneficios nos trae introducirnos a un mundo tan pequeño pero que abarca un universo.

1.2 LOS NANOTUBOS: LA GRAN PROMESA

La gran promesa de los nanotubos reside en que pueden emplearse para la construcción de piezas fundamentales de las máquinas del futuro o máquinas moleculares.

Los nanotubos de carbono, un nuevo tipo de material descubierto en 1991, son cilindros huecos compuestos de capas enrolladas de grafeno con diámetros del orden de pocos nanómetros y con longitudes que exceden varios micrómetros. Además los nanotubos han revolucionado la tecnología del carbono, estos nanotubos también pueden llegar a conducir la electricidad como el cobre, son superconductores a bajas temperaturas, son huecos y se pueden rellenar fácilmente con metales (figura 1.1), tienen alta área específica (en las cavidades permite el almacenaje de las moléculas) y alta resistencia térmica.

Por lo que la investigación sobre nanotubos es tan apasionante (por sus múltiples aplicaciones y posibilidades) pero también compleja (por la variedad de sus propiedades electrónicas, térmicas y estructurales que cambian según el diámetro, la longitud, y la forma de enrollar).



Figura 1.1 Modelo de un nanotubo

Los nanotubos tienen la capacidad de ser metales o semiconductores, dependiendo de su estructura. De esta manera los chips fabricados en la actualidad con silicio podrían ser reemplazados por otros hechos de carbón.

Los pentágonos y heptágonos resultantes pueden introducir retorcimientos, curvaturas y otras deformaciones parecidas (figura 1.2). De esta manera es posible crear nano-espinales; nano-rosquillas y extremos tapados en los tubos. La creación de todas estas estructuras ya han sido observadas. Estos nanotubos son de una increíble fortaleza, en parte a causa de la geometría hexagonal, que puede distribuir las fuerzas, las deformaciones, y a la fuerza de los enlaces carbono-carbono. Como se mencionó antes, poseen propiedades electrónicas inusuales.

Se están llevando a cabo investigaciones para producir nanotubos de carbono de forma perfecta y bajo condiciones definidas ^{4, 5}.

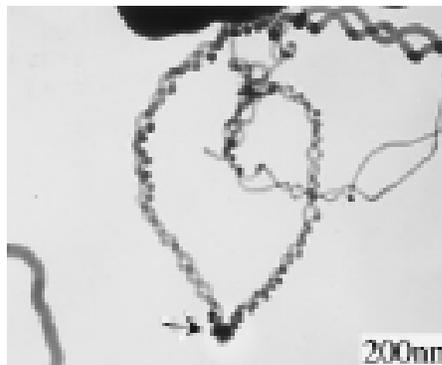


Figura 1.2 Nanotubo con deformaciones (forma de espiral)⁵

La producción de los nanotubos son obtenidos por varios métodos: arco eléctrico, pirólisis de hidrocarburos, vaporización láser, electrólisis y la catálisis.

En la catálisis para formar estos tubos de carbón se usan medios de reacción como: desproporcionado de CO (reacción que es utilizado por un gran número de investigadores) y descomposición de metano gas que ha sido poco estudiado por los investigadores para formar nanotubos de carbón.

Este trabajo de investigación se centrará en la formación de los nanotubos de carbono empleando la catálisis como técnica de producción (incluyendo caracterización) y como medio de reacción descomposición de metano. La causa de usar este medio de reacción es que produce carbón e hidrógeno libre de CO.

Los catalizadores más empleados son: níquel, hierro y cobalto-molibdeno, los dos primeros catalizadores son principalmente usados en descomposición de metano y el tercer catalizador en desproporcionado de CO. Los catalizadores que se emplearan en este trabajo son el de níquel y cobalto-molibdeno, mencionando que el catalizador cobalto-molibdeno no ha sido usado con descomposición de metano.

La razón por el cual se usa el níquel es que el catalizador es más activo para la descomposición de hidrocarburos, incluyendo el metano. La descomposición de metano sobre un catalizador de níquel, ha sido una ruta alternativa para la producción de hidrógeno de gas natural. Se mostró que la descomposición directa de metano sobre Ni/SiO₂, produce H₂ libre de CO, nanotubos de carbón y eventualmente viene la desactivación del catalizador. El catalizador Ni/SiO₂ puede mantener su actividad catalítica para la descomposición del metano y así sostener la producción de nanotubos de carbón⁶.

En el caso del catalizador Co-Mo que también es soportado sobre sílice, este soporte juega un diferente comportamiento del catalizador soportado sobre alumina. La diferencia ha sido atribuida a la baja afinidad del sílice por los iones del Co y el Mo, facilitando así la interacción entre el Cobalto y Molibdeno.⁷

Se ha mencionado la importancia de la nanotecnología así como de los nanotubos, pero debemos preguntarnos cuál es el origen de estos nanotubos y cómo se forman.

En el capítulo II se mencionan los antecedentes sobre el origen de los nanotubos, de sus características, de los modelos propuestos sobre como es su crecimiento, de los métodos para producirlos y de los catalizadores que se emplean.

En el capítulo III se muestran los objetivos y la justificación.

En el capítulo IV se presentan la metodología de preparación de los catalizadores seleccionados: Ni/SiO₂, Co-Mo1:2/SiO₂, Co-Mo2:1/SiO₂ y también se muestran las técnicas de caracterización empleadas para los catalizadores seleccionados: análisis termogravimétrico, reducción a temperatura programada, adsorción de N₂, difracción de rayos-x y microscopia electrónica de transmisión

En el capítulo V se presentan los resultados de las técnicas de caracterización de los catalizadores ya mencionados, así como de los resultados de los catalizadores sometidos a la reacción y se muestran las micrografías de los nanotubos formados en la descomposición de metano.

En el capítulo VI se muestran la discusión de resultados y conclusiones.

Capítulo II Antecedentes

2.1 NUEVAS FORMAS DEL CARBON

Desde que surgió la nanociencia se buscaron nuevos materiales donde los científicos especializados en ciencia de los materiales han aprendido bastante sobre la estructura y propiedades del carbono.

El carbono tiene dos formas alotrópicas conocidas: el diamante y el grafito (figura 2.3), los cuales, a pesar de estar formados por átomos de carbono, presentan propiedades muy singulares y diferentes entre ellos, esto prueba la importancia del arreglo geométrico molecular que determina las propiedades de los materiales en la naturaleza.^{8,9}

El grafito consiste básicamente de átomos de carbono que forman capas planas compuestas de hexágonos de carbono, en las que cada átomo está conectado con otros tres, y los ángulos entre dos carbonos vecinos es de 120 grados. Las capas a su vez están separadas por una distancia de 0.335 nm.

En el diamante, cada átomo está unido con otros cuatro átomos localizados en los vértices de un tetraedro y separados por una distancia de 0.156 nm, con ángulos de 109 grados. Así tenemos que el diamante es el material más duro que existe y no conduce la electricidad, mientras que el grafito es muy blando y buen conductor.⁹

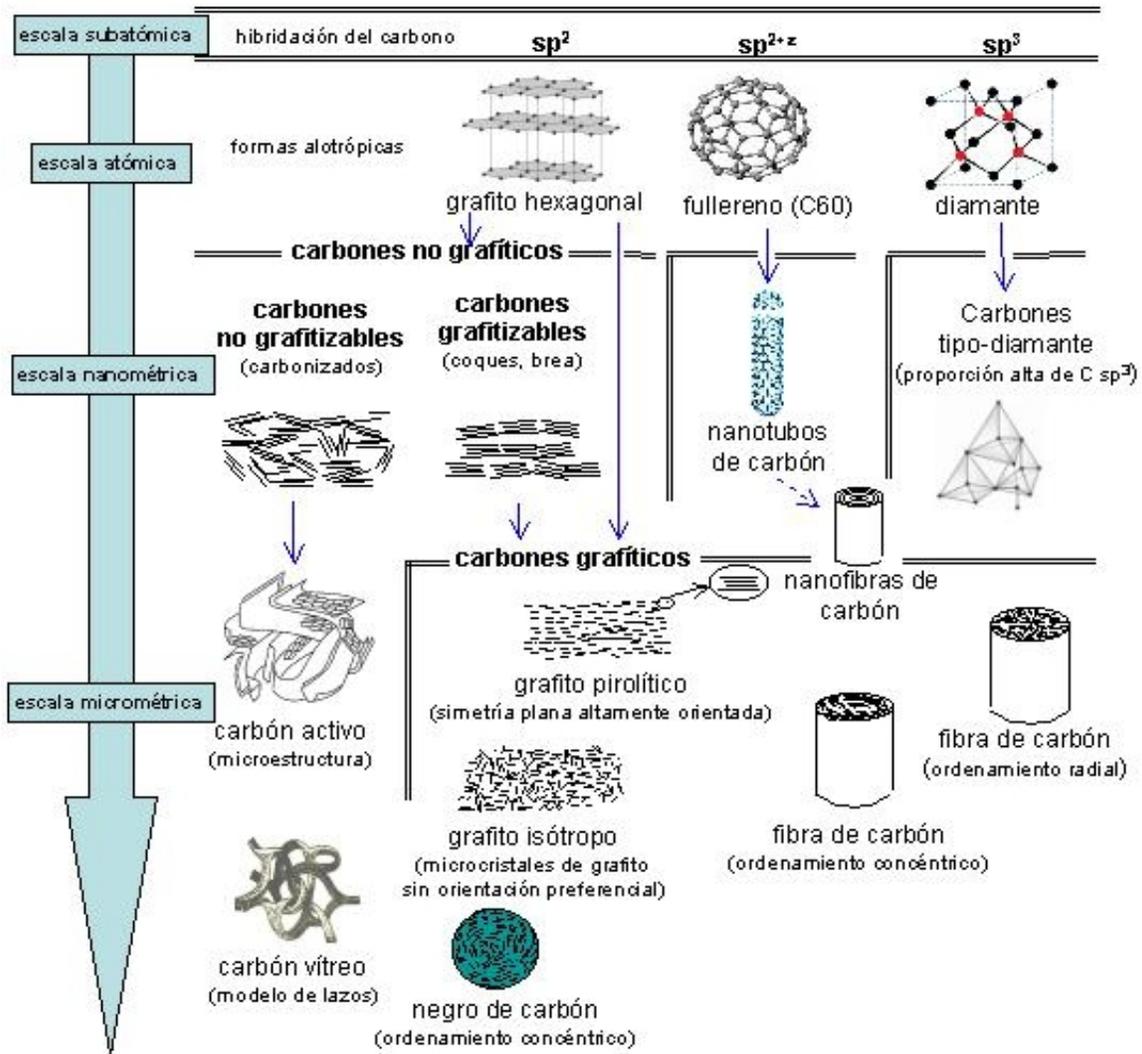


Figura 2.3 Estructuras del carbón ⁹

En la década de los 80's se creía que solo había dos formas alotrópicas del carbón, accidentalmente, en 1985 los investigadores Harold Kroto y Richard Smalley de la universidad Rice, descubrieron una tercera forma alotrópica de carbono, se trataba de una nueva molécula compuesta de 60 átomos (C₆₀)¹⁰

Los fulerenos (figura 2.4) consisten de redes cerradas de carbono con enlaces tipo grafito, que contienen al menos 12 pentágonos y cualquier número de hexágonos.



Fullereno C₆₀

Figura 2.4 Estructura del fullereno que se compara con un balón de futbol

Fue en 1991, que Sumio Iijima encontró que el carbono podía formar fulerenos alargados o tubos muy pequeños, llamados nanotubos¹⁰. Estos tubos están hechos completamente de carbón y su diámetro es de unos pocos nanómetros (ver figura 2.5).

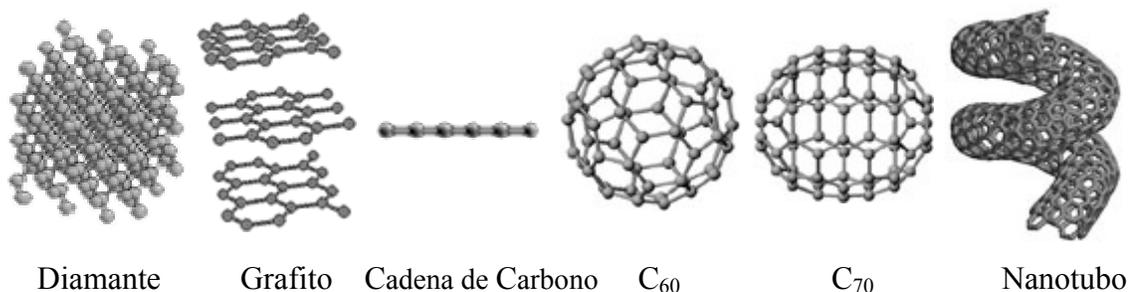


Figura 2.5 Formas del carbón⁹

Desde el descubrimiento de los nanotubos se han realizado preguntas respecto a éstos, entre ellas esta: ¿si ya existía algo parecido a ellos anteriormente?, ¿por que hasta ahora llaman la atención?, ¿se consideran de importancia actualmente?, y ¿por que esperar tanto tiempo?

Trataremos de responder a estas preguntas haciendo un poco de historia y viendo de donde surge la controversia de si ya existían estos nanotubos o si ya se había descubierto algo similar.

Parte de estas respuestas podrían ser que aun los nanotubos no eran reconocidos como una nueva forma de carbón, lo mismo sucede respecto a los fulerenos. Pero fue hasta que Sumio Iijima apreció completamente la naturaleza y la importancia de estas estructuras.

Surgen controversias respecto a si ya existían los nanotubos de carbón o si alguien más ya los había descubierto ya que anteriormente se dice que Patrick de Exeter University que describe los estudios teóricos de pequeños cilindros de moléculas de fulerenos en 1990 ya los había descubierto.

Otro caso es de la revista Nature que en octubre de 1992 reclamó que los nanotubos habían sido observados desde 1953. El escritor describe este asunto como el de las estructuras de carbón obtenidas de la reacción de CO y Fe₃O₄ a 450°C, y en el cual sugirió una “similaridad” a los nanotubos de carbón¹¹

Así como los ejemplos anteriores, surge otra pregunta: Qué relación existe entre las nanofibras que aparecieron en 1889 y de los nanotubos de 1991?

Historia de las nanofibras de carbón

En 1889, Hughes y Chambers reportaron el crecimiento de las nanofibras con gases que contienen carbón, pero usaban un crisol de metal como catalizador¹². Los trabajos realizados en 1950 establecieron que los filamentos deberían ser producidos por la interacción de un amplio grupo de hidrocarburos con metales efectivos como el hierro, cobalto, y níquel. En todos los casos se encontró el crecimiento de los filamentos¹². Bacon en 1960 preparó fibras de carbón por el método evaporación de arco y descomposición de hidrocarburos, sin embargo existen diferencias entre los nanotubos y las nanofibras, estas son más largas y más grandes, aproximadamente de 5µm en diámetro y aproximadamente 3cm de longitud. Otra característica de las nanofibras es que presentan una forma enrollada, mientras que los nanotubos son como muñecas rusas.¹¹

Las investigaciones en la formación catalítica de los filamentos de carbón comienzan desde 1970, cuando se aprecia que el crecimiento de los filamentos constituye un serio problema en ciertos procesos químicos. Baker y Harris se enfocaron al depósito de carbón en dos orígenes la

desproporcionación de monóxido de carbón y la descomposición de hidrocarburos, donde las fibras no son cerradas como los nanotubos¹¹.

Hasta 1980 el crecimiento de las nanofibras de carbón era considerado un serio problema, estos se forman a una temperatura donde reacciones importantes tales como la síntesis Fischer-Tropsch y reformado de vapor con metano eran llevadas a cabo. Debido a su fuerza mecánica y al mecanismo de crecimiento de las fibras estas son capaces de destruir el catalizador completamente, y pueden también penetrar las paredes del reactor y dañarlo severamente.

Algunos investigadores usaron aleaciones de cobre con níquel para utilizar pequeñas partículas y suprimir el crecimiento de las fibras¹².

Varios investigadores han explorado el uso de nanofibras de carbón para aplicaciones tales como polímeros y material de soporte catalítico¹².

Hoogenraad ejecutó uno de los primeros estudios más extensos en controlar la morfología de los racimos de las nanofibras de carbón en una escala microscópica para usarlo como un soporte catalítico.

En el artículo que publicó Bokx¹³ comenta que ha sido establecido que los filamentos (Bokx los llama así a diferencia de los otros autores que los consideran nanofibras) consisten de capas de grafito en forma de cono y apilamientos en dirección normal al eje y con un cierto ángulo, aclarando en este artículo la estructura de los filamentos. El grado de orden en los filamentos de carbón depende fuertemente de las condiciones físicas del punto de deposición. Él clasifica dos tipos de filamentos (fibras) la estructura primaria(a,b) y la pirolítica (c) (figura 2.6), el último se comienza a formar por descomposición térmica de hidrocarburos a temperaturas sobre 600°C.

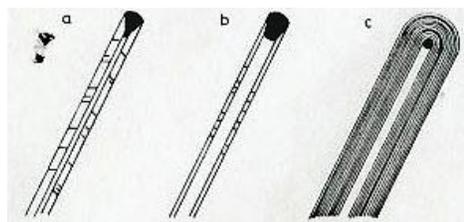


Figura 2.6 Tipos de filamentos, estructura primaria (a,b), estructura pirolítica (c)

Los filamentos de origen primarios pueden caracterizarse por un diámetro igual al de la partícula en la punta mientras los filamentos pirolíticos están reconocidos por diámetros que exceden el diámetro de la película de la partícula de metal. Estas diferentes morfologías resultan de diferentes procesos.

Por ejemplo los filamentos de carbón primario fueron estudiados por Audier, los componentes metal-carbón fueron obtenidos por la desproporción de CO usando una mezcla de CO y CO₂ a presión atmosférica y temperatura de reacción entre 447°C y 647°C estas condiciones fueron aplicadas en catalizadores bimetálicos FeCo observando una partícula metálica en forma de cono donde la fuerza mecánica de este orden cónico de los filamentos son los responsables de destruir la estructura de la superficie del catalizador^{13,14}. En otro artículo que publicó Bokx, menciona que Robertson establece qué especímenes fibrosos de carbón depositados por descomposición de metano, se encontraron sobre catalizadores de hierro y níquel en un rango de temperatura de 650°C y 750°C preferentemente orientadas paralelas al eje de la fibra¹⁴.

La investigación tomo otro rumbo, se comenzó a controlar el crecimiento y las propiedades de las nanofibras que hasta ese momento se evitaba.¹¹

Iijima estudiaba las películas de carbón entre los 70's y los 80's, para este trabajo él preparó películas de carbón por evaporación de arco, resultando películas en gran parte amorfas, pero con regiones parcialmente grafitizadas, las cuales contienen algunas estructuras inusuales. Estas estructuras incluyen partículas de grafito discretas hechas de capas concéntricas cerradas, firmemente curvadas alrededor de la cavidad central¹¹.

En 1991 Iijima reportó una alta grafitación de nanotubos de carbón, formados por arco de descarga de electrodos de grafito, que contiene varios tubos coaxiales y huecos en el centro. Estos cristalizaron estructuras tubulares de carbón que debieron heredar varias propiedades importantes de grafito intraplano. En particular, un nanotubo exhibe una alta conductividad eléctrica, conductividad térmica y tensión mecánica a lo largo del eje. Con la llegada de la microscopía electrónica se hace posible el descubrimiento y la descripción morfológica de los tipos de nanotubos de carbón, esto hace claro cómo se forman estas estructuras.

El método para producir nanotubos descrito por Iijima en 1991, fue relativamente pobre, haciendo más adelante una investigación compleja en sus estructuras y propiedades.

Un significativo avance llegó en julio de 1992 cuando Tomas Ebbensen y Pulickel Ajayan trabajaron en el mismo laboratorio con Iijima, describiendo un método para hacer cantidades grandes de nanotubos considerándolo un descubrimiento más.¹¹

Hasta este momento se han contestado algunas preguntas pero aun seguimos sin saber ¿Que es un nanotubo?, Como se forma una nanofibra y un nanotubo?, Hay alguna diferencia entre una nanofibra y un nanotubo de carbón.

2.2 Que es un nanotubo de carbón?

Los nanotubos de carbón son estructuras tipo fulerenos (Fig.2.7) descubiertas en 1991 por el japonés Sumio Iijima. Se han obtenido cilindros concéntricos con un micrómetro de longitud (nanotubos Fig. 2.7a) formados por anillos de carbón hexagonales unidos entre si y desarrollándose en espiral, son estructuras de grafitos enrolladas sobre si mismas. Hay diferentes tipos de nanotubos, los nanotubos pueden tener una capa conocida como pared simple de nanotubos de carbón (SWNT= Single-Walled Carbon Nanotubes Figura 2.7b), o de varias capas nombradas de pared múltiple de nanotubos de carbón (MWNT= Multi-Walled Carbon Nanotubes Figura 2.7c) cuyos órdenes de magnitud van desde una longitud de 8 nm y diámetro de 1.2-1.4 nm para SWNT y para MWNT de 10 nm de longitud y 2.5- 30 nm de diámetro de longitud¹¹. Para convertir los nanotubos en materiales útiles es necesario eliminar sus defectos, también es necesario controlar durante su síntesis la longitud, diámetro, cristalinidad y número de tubos concéntricos.

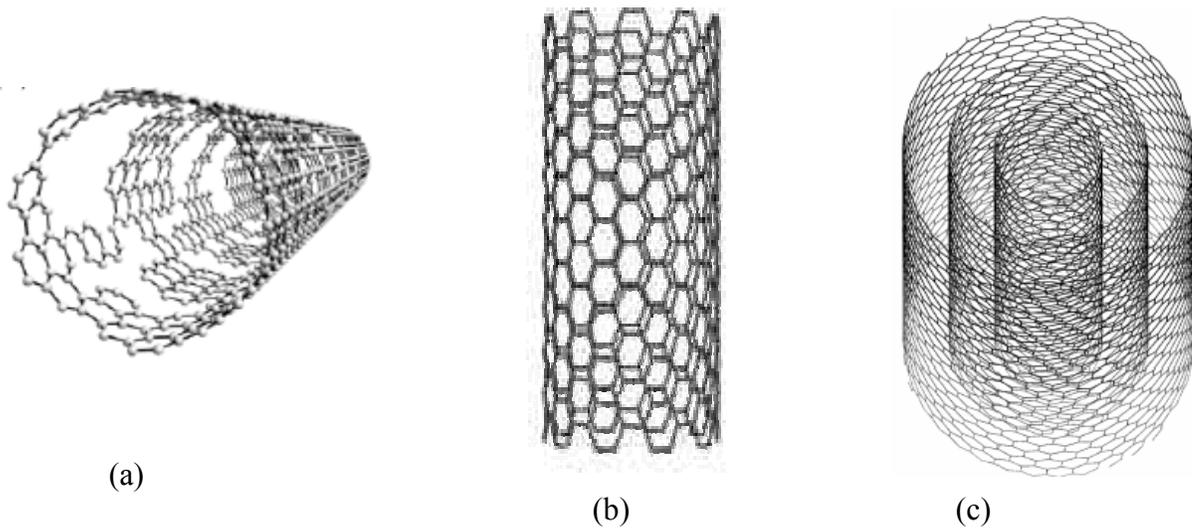


Figura 2.7 Tipos de nanotubos (a) nanotubo, (b) nanotubo pared sencilla, (c) nanotubo pared múltiple

2.3 Características de los nanotubos de pared sencilla (SWNT)

Los nanotubos de esta clase son descritos por Iijima, quien en 1991 establece que son aquellos que contienen un mínimo de dos capas y generalmente tienen diámetros internos alrededor de 4nm. En 1993 Iijima y Toshinari Ichihashi de NEC, y Donald Bethune reportaron la síntesis de los nanotubos de pared sencilla (SWNT) y pareciera ser que los nanotubos tienen estructuras, con aproximaciones ideales a los nanotubos que se muestran en la figura 2.8a. Sin embargo, los nanotubos de pared sencilla fueron novedosos después del descubrimiento de los fullerenos, nada similar a estos han sido observados posteriormente. Una de las primeras imágenes de los nanotubos de pared sencilla se muestra en la figura 2.8a. Uno puede ver que la apariencia es absolutamente diferente a los nanotubos de pared múltiple (MWNT). Los tubos individuales tienen pequeños diámetros (de aproximadamente 1nm) y son enroscados y enrollados. Una imagen de alta amplificación de algunos nanotubos individuales se muestra en la figura 2.8b.

Un método alternativo de preparación de nanotubos de pared sencilla fue descrito por el grupo de Smalley en 1996. Este método fue preparado con C_{60} y emplearon con arco de vaporización con grafito, del cual resultó una alta producción de nanotubos de pared sencilla con diámetros uniformes. La uniformidad de los tubos tienen una gran tendencia a formar paquetes alineados,

estos se prepararon y condujeron a Smalley a bautizar a estos pequeños paquetes de nanotubos como “cuerdas”.

Los experimentos iniciales indicaron que las cuerdas contienen una alta proporción de nanotubos con una estructura específica de estructura sillón. Subsecuentes trabajos, han sugerido que las muestras de “cuerda” pueden ser menos homogéneas.¹¹

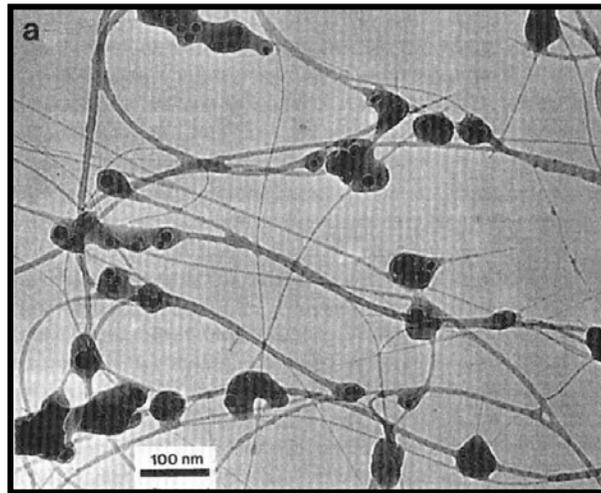


Figura 2.8a Imagen de los primeros nanotubos¹¹

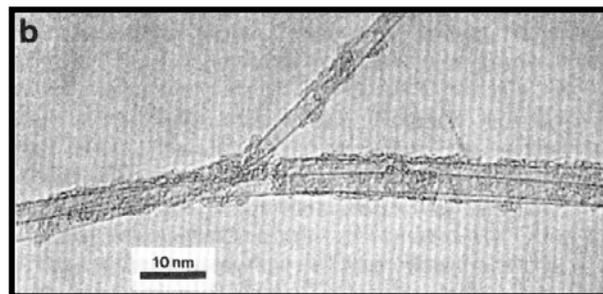


Figura 2.8b Nanotubos individuales¹¹

2.3.1 Característica de los nanotubos de pared múltiple (MWNT)

Los nanotubos con un rango en longitud de 10 nm a varios micrómetros y con un diámetro exterior de aproximadamente de 2.5 nm a 30 nm se consideran nanotubos de pared múltiple¹¹ De acuerdo al artículo que publica Kenneth, los nanotubos tienden a formarse cuando los diámetros de los filamentos son de aproximadamente 50 nm o menos¹⁵ Otro autores como Ritschel, y colaboradores toman un diámetro de diámetro 5–50 nm y otros como Scope los consideran desde 5nm hasta un máximo de 100nm de diámetro.

En alta resolución, se pueden observar las capas individuales de los tubos concéntricos un ejemplo se ve en la imagen de la figura 2.9 y 2.10. Es frecuente observar que la cavidad central de los nanotubos es transversal a las capas del grafito, y este encapsula uno o mas tubos internos reduciendo el número total de capas en el tubo, donde las capas sencillas forman una capa a través del tubo central reduciendo el numero concéntrico de capas de seis a cinco. Los tubos son cerrados tanto en la punta como al final como capuchas los cuales contienen anillos de carbón pentagonales. En la práctica, las capas son raramente hemisféricas en su forma, pero tienen una variedad de morfologías, un ejemplo típico se ve en la figura 2.11. Iijima frecuentemente ilustra el juego por los anillos heptagonales y pentagonales en las capas de los nanotubos refiriéndose a una canasta japonesa. Como se muestra en la figura 2.12 donde los anillos no son hexagonales pero juegan topológicamente algo similar.¹¹

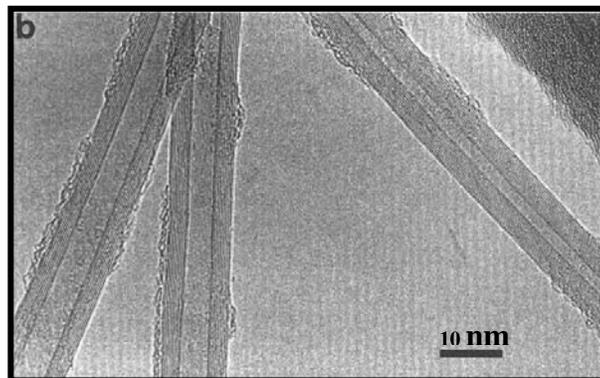


Figura 2.9 Imagen de un nanotubo en alta resolución¹¹

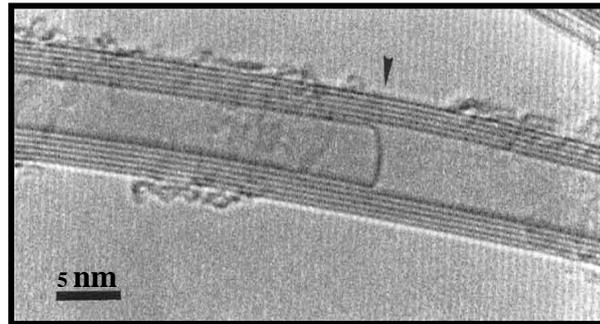


Figura 2.10 Imagen de un nanotubo en alta resolución¹¹

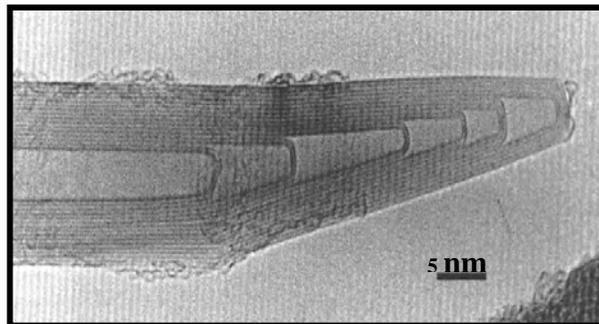


Figura 2.11 Diferente morfología del nanotubo¹¹



Figura 2.12 Anillos pentagonales y heptagonales donde Ijima los comparó con una canasta japonesa¹¹

Existen tres diferentes tipos de arreglos atómicos en un nanotubo de carbón: los nanotubos “tipo sillón”(arm chair) figura 2.13.1, los quirales figura 2.14.1 y los “zig-zag” figura 2.14.2. Se ha encontrado que los nanotubos tipo sillón son conductores de la electricidad. Los zig-zag en algunos casos son conductores, en otros semiconductores y los quirales son semiconductores.

Dependiendo de la disposición exacta, muestran diferentes propiedades electrónicas; se predice que algunos serán metálicos en tanto que otros serán semiconductores.

También es posible introducir "defectos" en el tubo que está formado por átomos de carbono, que se enlazan exclusivamente en patrones hexagonales mediante la reducción o adición de un enlace de carbono.

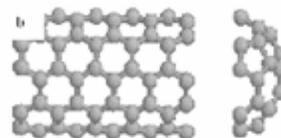
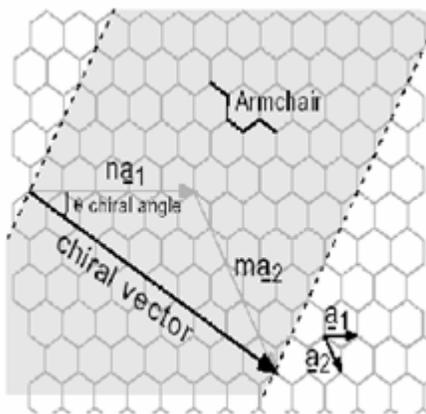
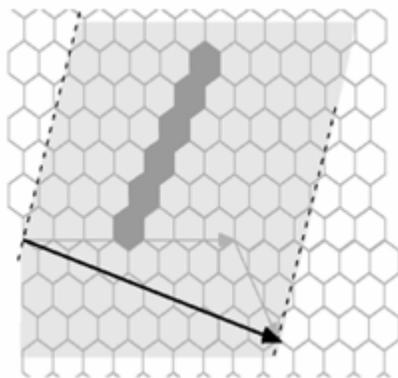


Figura 2.13.1 (n,n) nanotubo tipo sillón



(7,3) nanotubo quiral

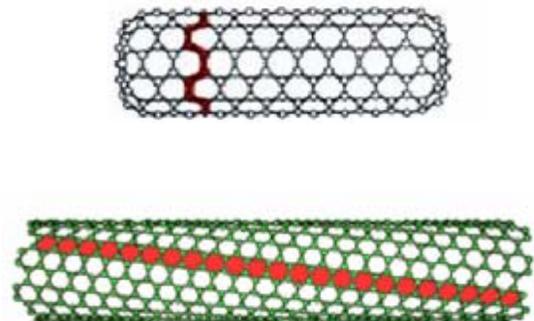
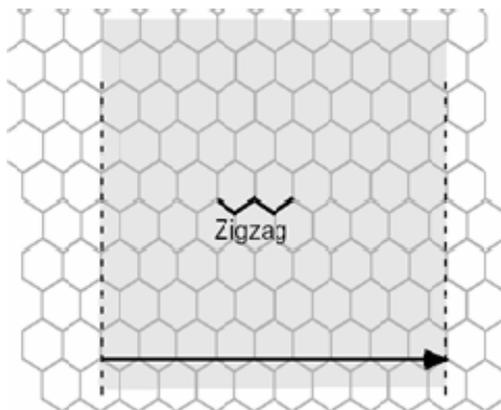


Figura 2.14.1(n,m)nanotuboquiral



(9,0)nanotubo zigzag

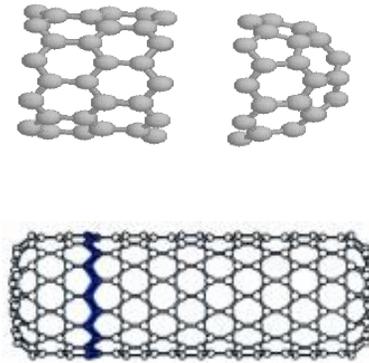


Figura 2.14.2 (n,0) nanotubo tipo zig-zag

Tipos de arreglos¹⁵

2.4 Mecanismo de crecimiento y estructura de las fibras de carbón y de los nanotubos de carbón.

En las últimas dos décadas varios grupos de investigadores han estudiado el mecanismo de crecimiento de las nanofibras de carbón. De Jong y Geus han revisado recientemente el crecimiento de las nanofibras de carbón¹⁶. Las nanofibras de carbón y nanotubos crecen por la difusión del carbón (vía descomposición catalítica de gases que contienen carbón o vaporización de carbón por arco de descarga o ablación láser) a través de un catalizador.¹⁰

En general, los metales más importantes que catalizan el crecimiento de las nanofibras de carbón son el hierro, cobalto y níquel. En estos metales los átomos de carbón se difunden y /o formas (meta-estables) de carburos metálicos. Los gases mas usados comúnmente son metano, monóxido de carbón, gas de síntesis (H₂/CO) y etano. La temperatura de crecimiento para las fibras con diámetros de 10-100nm y longitudes de 0.1 hasta 1000µm esta en el rango de 400°C a 900°C

El proceso de crecimiento puede dividirse en iniciación, propagación y paso de terminación.¹⁶

Bokx^{10,13,14} dice que los filamentos de carbón se forman en un intervalo de temperatura donde los procesos de reacción son de gran importancia, síntesis de Fischer Tropsh, metanación y reformado de vapor.

A continuación se presentan los modelos de crecimiento de los nanotubos y de las nanofibras, que han sido ampliamente aceptadas por la comunidad científica.

2.4.1 Modelo del crecimiento de los nanotubos

Desde el descubrimiento de los nanotubos de carbón, en 1991, numerosos argumentos han sido propuestos para explicar el crecimiento, así como la estructura de estos nanotubos.

A continuación se da la descripción del crecimiento secuencial de los nanotubos de carbón (figura 1.15).

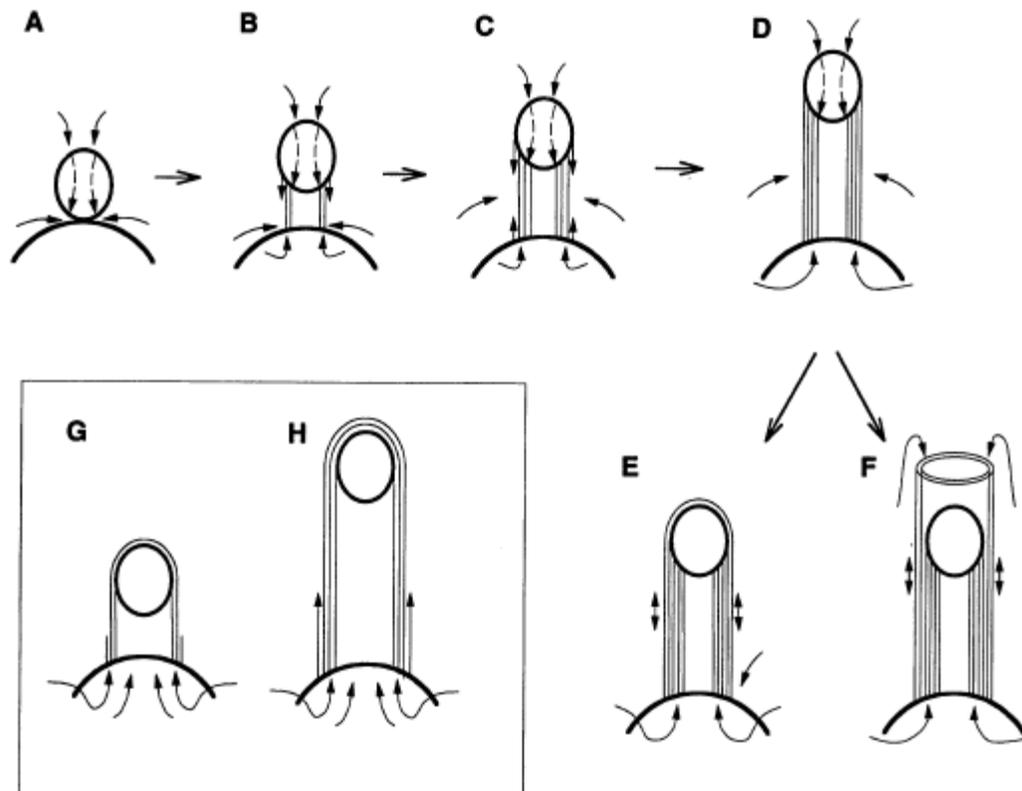


Figura 2.15 Modelo del crecimiento de los nanotubos

- (A) Una pequeña partícula descansa en una parte del soporte
- (B y C) El reactivo (metano) se descompone en la superficie libre de las partículas catalíticas y se difunde a través del seno. Las pequeñas partículas se separan lejos del soporte por la deposición de las capas de grafeno formadas de la difusión del carbón a través de la pequeña partícula catalítica y a través de la base.

(D) La concentración del carbón en las partículas del catalizador se incrementa hasta que se alcanza la saturación.

Los átomos de carbón son acumulados en la superficie de la partícula catalítica e inicia el crecimiento para la formación de la primera capa de carbón. El diámetro exterior del tubo llega a ser igual al tamaño de la partícula.

(E) Una capa de grafito cubre la pequeña partícula e inhibe más adelante el crecimiento de la punta del tubo. Se forman las capas del grafito internas, disminuyendo el volumen de la coraza de grafito y comienza el crecimiento de las siguientes capas.

(G y H) La partícula alrededor es cubierta por capas de grafito durante la etapa inicial. Mas adelante el crecimiento ocurre por empuje a través de la base y la difusión ocurre a lo largo de la superficie del grafito.¹⁷

2.4.2 Comportamiento de los nanotubos de carbón

Dentro de las características que tienen los nanotubos se encuentran los que tienen punta cerrada (ver figura 2.17) punta abierta (ver figura 2.16, 2.18), además constan de una pared que es el cuerpo del nanotubo de carbón, donde se observa que la cobertura del nanotubo toma la forma de la partícula (figuras 2.19, 2.20, 2.21 y 2.22).¹¹

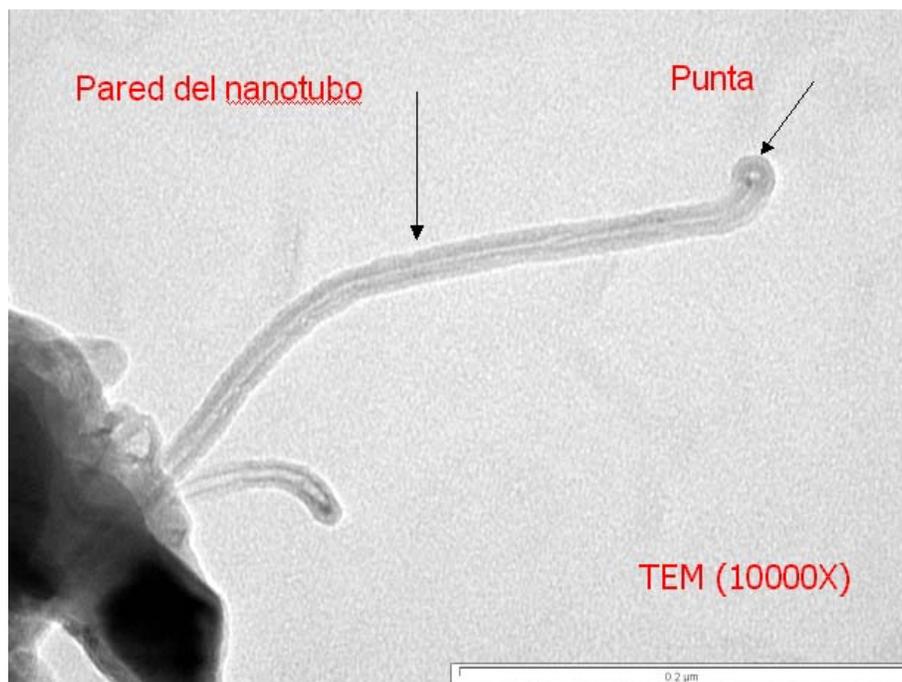


Figura 1.16 Nanotubo con punta abierta (resultado de este trabajo de tesis)

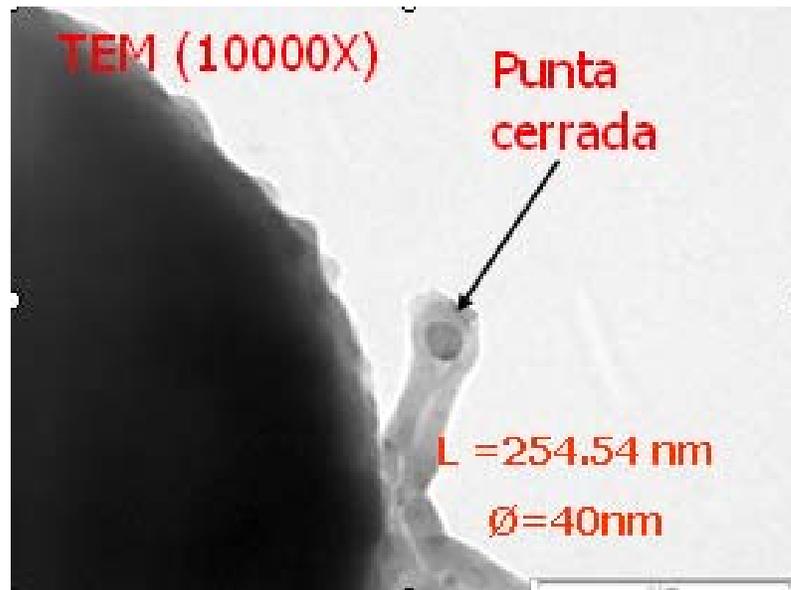


Figura 2.17 Nanotubo con punta cerrada (resultado de este trabajo de tesis)

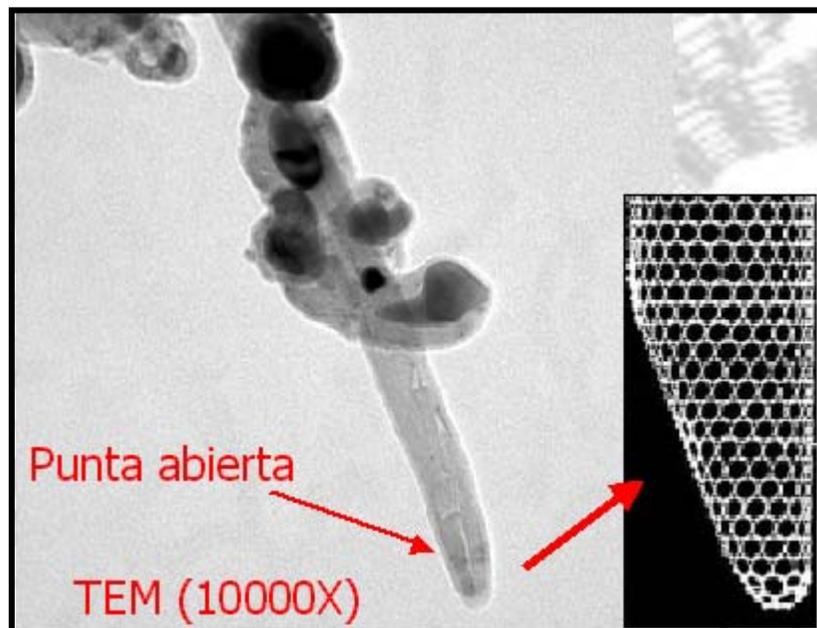


Figura 2.18 Nanotubo con punta abierta (resultado de este trabajo de tesis)

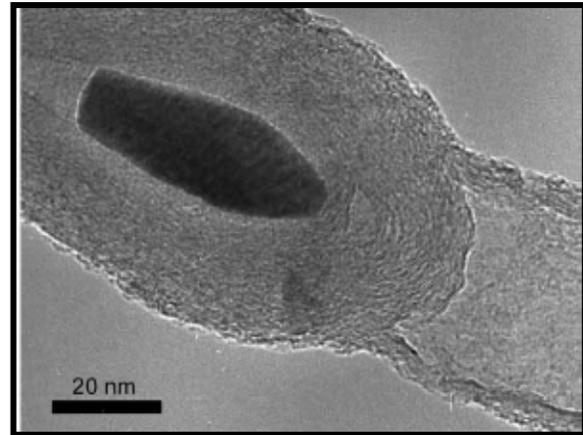
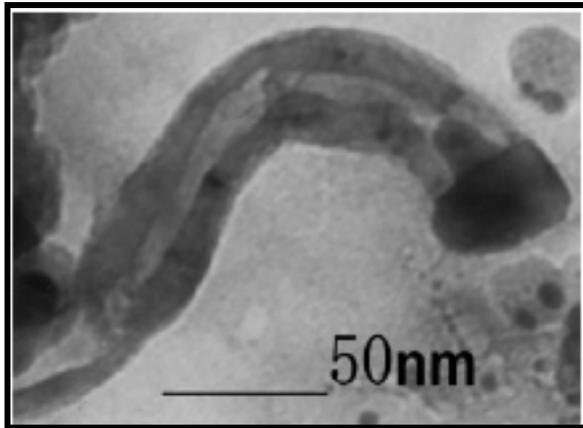


Figura 2.19 El tubo toma la forma de la partícula Figura 2.20 El tubo toma la forma de la partícula

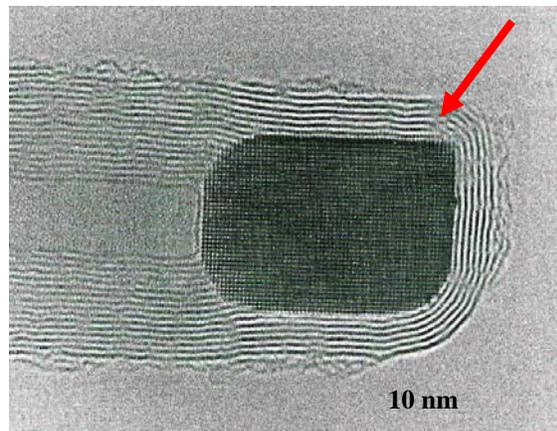
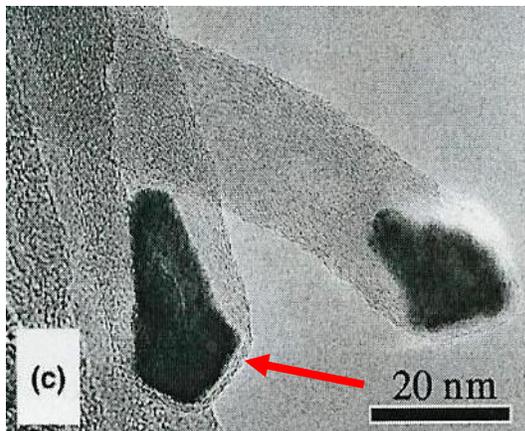


Figura 2.21 El tubo toma la forma de la partícula Figura 2.22 El tubo toma la forma de la partícula

El comportamiento de estos nanotubos es ampliamente caprichoso por lo que no sólo existen nanotubos rectos, sino que estos llegan a tomar formas desde las más sencillas hasta las complicadas.

Dentro de estas formas se encuentran los nanotubos de tipo ramificado (figura 2.23), de rizados figura 2.25a y 2.25c, espiral figura 2.25g, tipo hueso de pescado etc. En las estructuras de tipo ramificado se encuentran de tres tipos: tipo “L”, “Y” y “T”¹⁰.

Un ejemplo de ramificación “T” se ve en la figuras 2.23 y 2.24 presentando curvas y se señalan con las etiquetas a,b,c y d, los ángulos hacen que estas variaciones de uniones sean absolutamente considerables. La razón para la formación de tales estructuras aún no son claras en el presente.¹¹

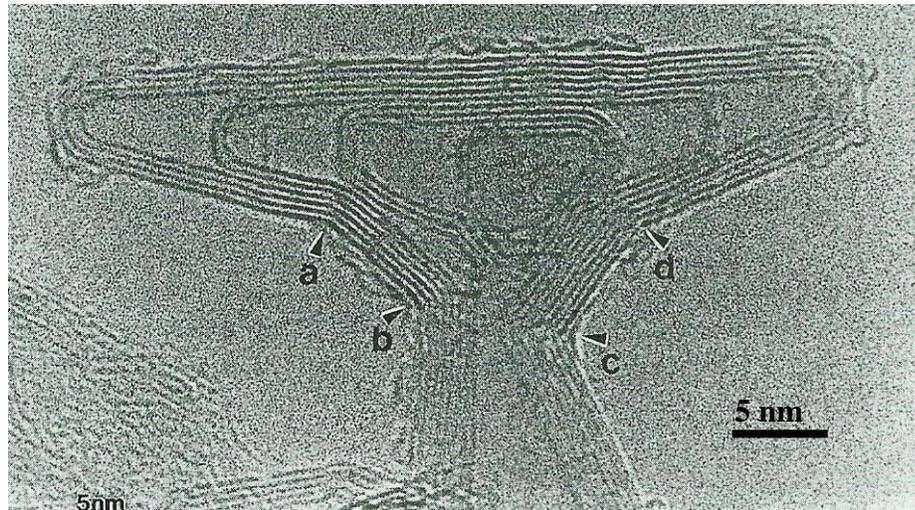


Figura 2.23 Nanotubo ramificado

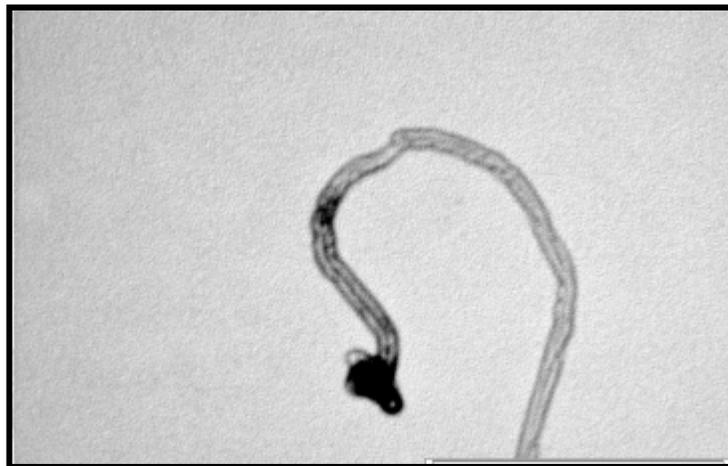


Figura 2.24 Nanotubo ramificado

Los nanotubos no sólo pueden tomar formas rectas sino formas como de rizos o helicoides. Amelinckx y colaboradores de la universidad de Antwerp han estudiado los nanotubos con estas características.¹¹

Algunas de sus imágenes de estos nanotubos se muestran en las figuras 2.25a y 2.25b, la figura 2.26 es un acercamiento en HRTEM, la figura 2.27 es un nanotubo que se obtuvo en este trabajo de tesis.

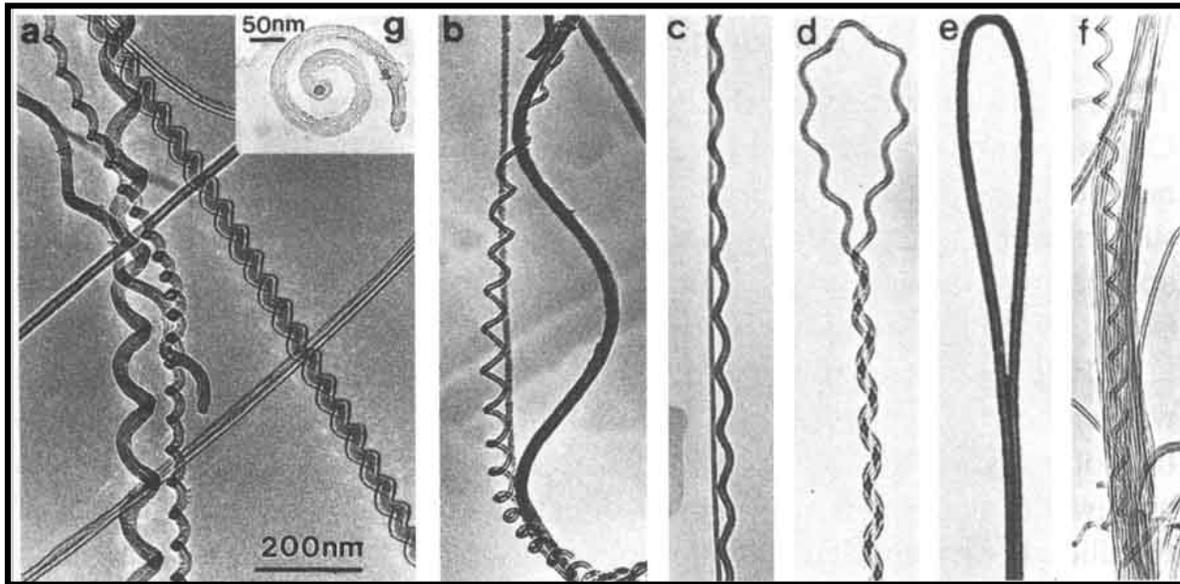


Figura 2.25 Formas rectas, de rizo y helicoidales de los nanotubos

En la figura 2.25a se muestra una forma de tubo de rizo que tiene inclinaciones de diferentes magnitudes, los tubos rectos también están presentes, de los cuales, uno está conformado por un par de tubos.

En la figura 2.25c se muestra una interacción complicada: entre el tubo recto y el de forma de rizo, en la figura 2.25d el tubo en rizo está interconectado en sí mismo después de tener que hacer un giro en U, en 2.25e el tubo recto cierra al final en curva y como rama, en la figura 2.25f, el grupo de tubos rectos paralelos y al final en la figura 2.25g un tubo de forma plana en espiral.¹¹

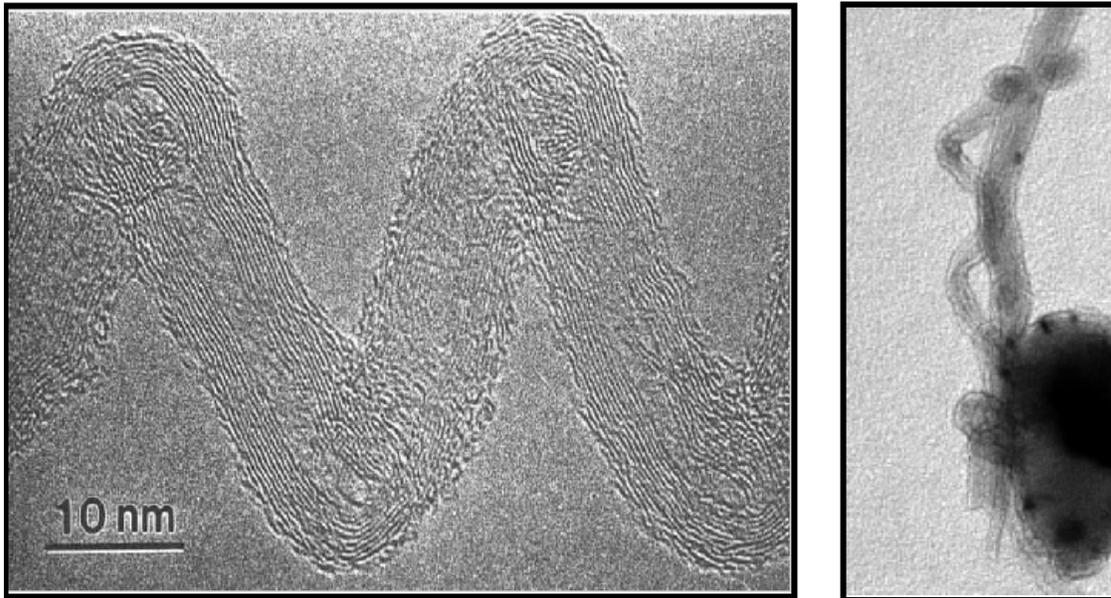


Figura 2.26 Alta resolución de un nanotubo en forma de espiral Figura 2.27 Nanotubo tipo espiral

Amelinckx^{11,15,18} discutió el crecimiento de estos tubos en términos de sitios activos alrededor de la periferia de la partícula catalítica y de los vectores velocidad de crecimiento. En el simple caso del sitio activo lo considera circular y su velocidad de empuje constante, por lo que produce un nanotubo recto de velocidad constante (figura 2.28). Él estableció que si la actividad catalítica varía alrededor del sitio activo circular, y los vectores velocidad terminan en un plano los cuales no son paralelos con el sitio activo, dan como resultado un tubo con curva (figura 2.29).

El crecimiento de la punta así como el crecimiento de la base consiste en suponer que el crecimiento ocurre por la extrusión del carbón a lo largo de la curva (**C**). En el caso del crecimiento de un tubo recto, la velocidad de crecimiento o la velocidad de extrusión es la misma en toda el área del círculo (**C**) que es donde empieza a depositarse el carbón.

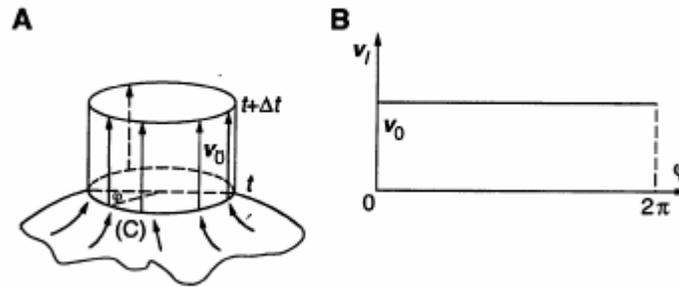
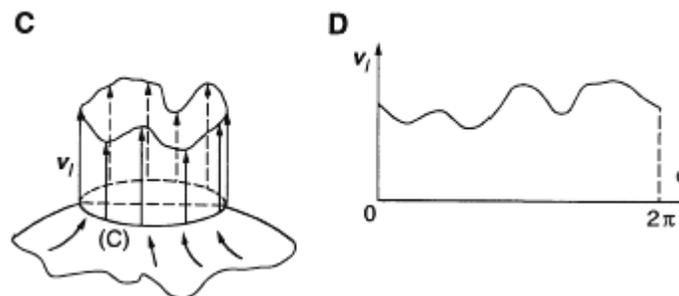


Figura 2.28

La figura (A) es el trazo de la curva (C) (circulo) donde la velocidad de extrusión que es v_0 es constante a lo largo de (C).

La figura (B) es el plano del inciso (A) el cual muestra el área bajo la curva que es proporcional a la cantidad de material extruido.



2.29

Sin embargo la actividad catalítica es anisotrópica y no homogénea por que esta depende de la cara de exposición de la partícula, por lo que el trazo de la velocidad de extrusión es más complicada.

Como se observa en (C) y en (D).¹⁵

Amelinckx considero que el caso de un sitio geométrico elíptico, introduce otro nivel de complejidad, en este caso él mostró que la actividad catalítica varia alrededor de la elipse produciendo un crecimiento sinusoidal (figura 2.30).¹¹

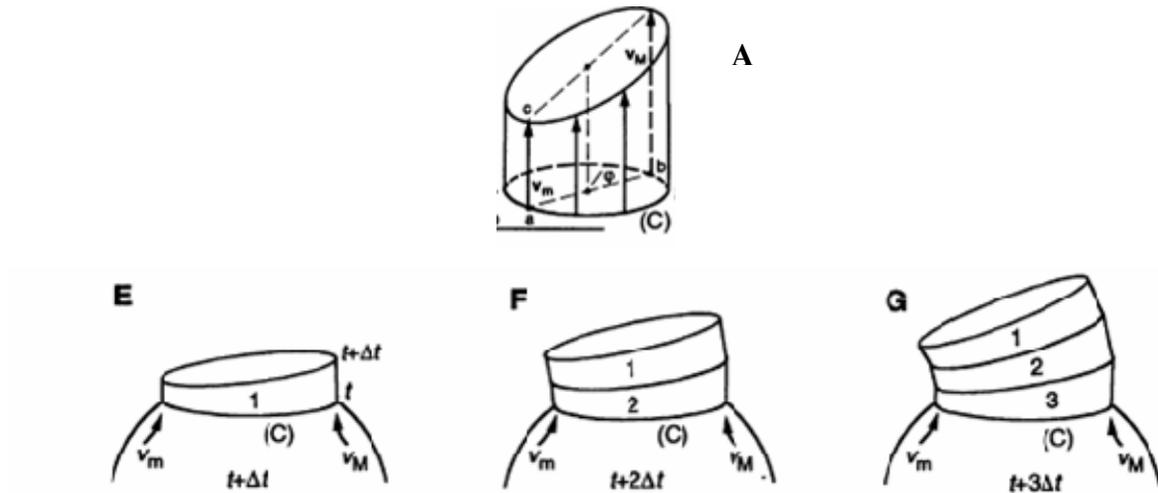


Figura 2.30

(A) Es el trazo de la velocidad de extrusión para el caso del tubo torcido (rizado), donde el sitio activo es el círculo (C).

(E,F,G) Son el trazo espacial que se representa como una curva de plano inclinado generando el toro ^{15,18}

Otra característica de estos nanotubos es el doblamiento que pueden presentarse y el encapsulamiento de partículas.

Doble de un nanotubo de carbón

Iijima dice que incluso durante el manejo cuidadoso del hollín que contiene los nanotubos, las fluctuaciones de fuerzas mecánicas son suficientes para causar deformaciones como: doblez, retorcimiento o destrucción. Este se observa por medio de microscopia electrónica de transmisión (TEM).

Los nanotubos revelan dos distintos tipos de doblez:

- Uno se asocia a una estructura discontinua donde se introduce el crecimiento del defecto que usualmente son causados por la disminución de los anillos pentagonales y heptagonales.
- Otro es causado por una deformación mecánica y bajo una fuerza que esta confinada en los extremos del tubo.

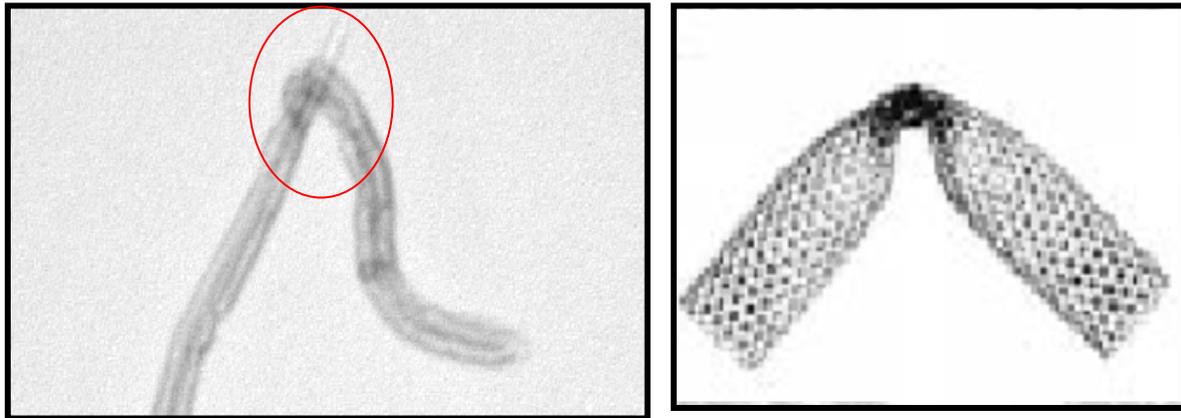


Figura 2.31 Doblez de un nanotubo de carbón^{11,15}

Encapsulamiento de partículas

Suele suceder que en el crecimiento del nanotubo de carbón, éste encapsule partículas metálicas como se muestra en la figura 2.32

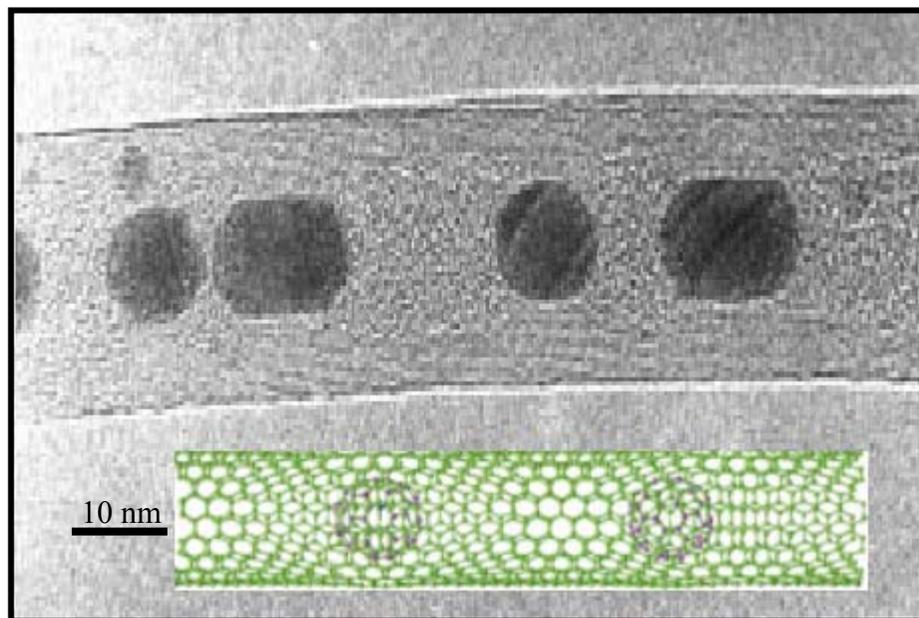


Figura 2.32 Encapsulamiento de partículas¹¹

2.5 MODELO DE CRECIMIENTO DE LAS NANOFIBRAS

La habilidad de controlar y vestir la estructura de las nanofibras ha sido demostrada por Rodríguez y colaboradores. El concepto general que usa, es la creación de una faceta en la partícula catalítica, así que la descomposición del carbón sucede en ciertas fases mientras la precipitación del carbón (en forma de capas de grafito) ocurre en las otras caras.

Hay tres estructuras de filamentos que han sido identificadas y basadas en el ángulo de las capas de grafito con respecto al eje del filamento: es decir forma apilada figura 2.34 (a), tipo hueso de pescado figura 2.34(b) y nanotubular (nanotubos) Figura 2.34(c).

Se puede ver que las plaquetas de grafito son perpendiculares al eje de la fibra en la forma apilada, las plaquetas de grafito están apiladas en ángulo al eje de la fibra y forman el arenque de pescado (hueso de pescado) y las paredes de grafito tubular son paralelas al eje de las fibras y forman la nanofibra.

En la literatura de hoy, y en la practica común se clasifica el apilado y el de hueso de pescado en forma de filamentos grafiticos bajo la nomenclatura general de “nanofibras”, mientras el nanotubo es usado para describir el caso cuando las paredes tubulares son paralelas al eje axial del filamento, en el articulo de B.K. Teo¹⁰ establece que son estructuras tubulares con 20nm aprox. o con un diámetro menor son nanotubos, pero si es un diámetro mayor se consideran filamentos.

Así mismo usan el termino nanotubo para describir a los filamentos de carbón con paredes tubulares paralelas al eje axial, estos forman industrialmente el puente esencial entre las fibras y los fullerenos y el termino nanofibra se le da a los filamentos de carbón cuyas capas grafiticas tienen un cierto ángulo, por lo que las propiedades físicas son las que distinguen una de otra.¹⁰

Los nanotubos de carbón son de enlaces completamente covalentes, indicando que son conductores eléctricos ellos, no sufren de electro migraciones o difusión atómica tal como los metales.

Las nanofibras de apilamiento y las de tipo de pescado tienden a ser investigadas solamente para el almacenaje de energía y aplicaciones tales como electrodos para baterías de litio o celdas de combustible.

Además, los nanotubos de carbón, al contrario de las nanofibras, son suficientemente cortas (figura 2.34).

Es evidente que para las varias aplicaciones de los nanotubos o nanofibras se requieren de diferentes morfologías.¹⁰

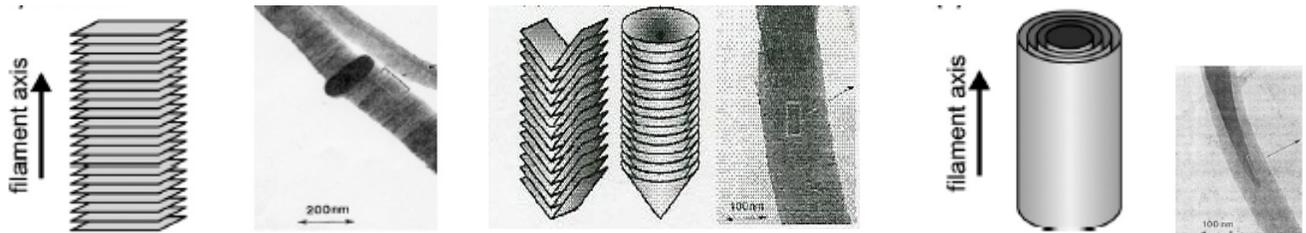


Figura 2.34 Tipos de fibras (a) apilamiento, (b) hueso de pescado y (c) nanotubo^{14,19}

Estos pueden ser producidos por diversos métodos que incluye el uso de arco eléctrico (método donde se observaron los primeros nanotubos) entre electrodos de grafito, la pirólisis de hidrocarburos sobre metales, la vaporización de substratos metal/grafito, por rayo láser y la electrólisis de electrodos inmersas en sales iónicas fundidas, así como la catálisis que es una forma también de producir nanotubos y que es el método de producción para este trabajo.

2.6 MÉTODOS PARA LA PRODUCCIÓN DE NANOTUBOS DE CARBÓN

2.6.1 Arco eléctrico:

Este método consiste en generar un arco eléctrico entre dos barras de grafito dentro de una atmósfera de helio. Al generar el arco eléctrico, el ánodo se consume y a su vez se crea un depósito en el cátodo (ver figura 2.35). Los nanotubos se extraen de la corona interna del depósito en el cátodo, estos nanotubos están formados por varias capas. Hay que enfatizar que los nanotubos producidos por este método se encuentran coexistiendo con otros productos grafiticos como partículas poliédricas y estructuras amorfas, por ello es necesario purificarlos por oxidación, la cual tiene la desventaja de que destruye 95% de la muestra^{11,20}.

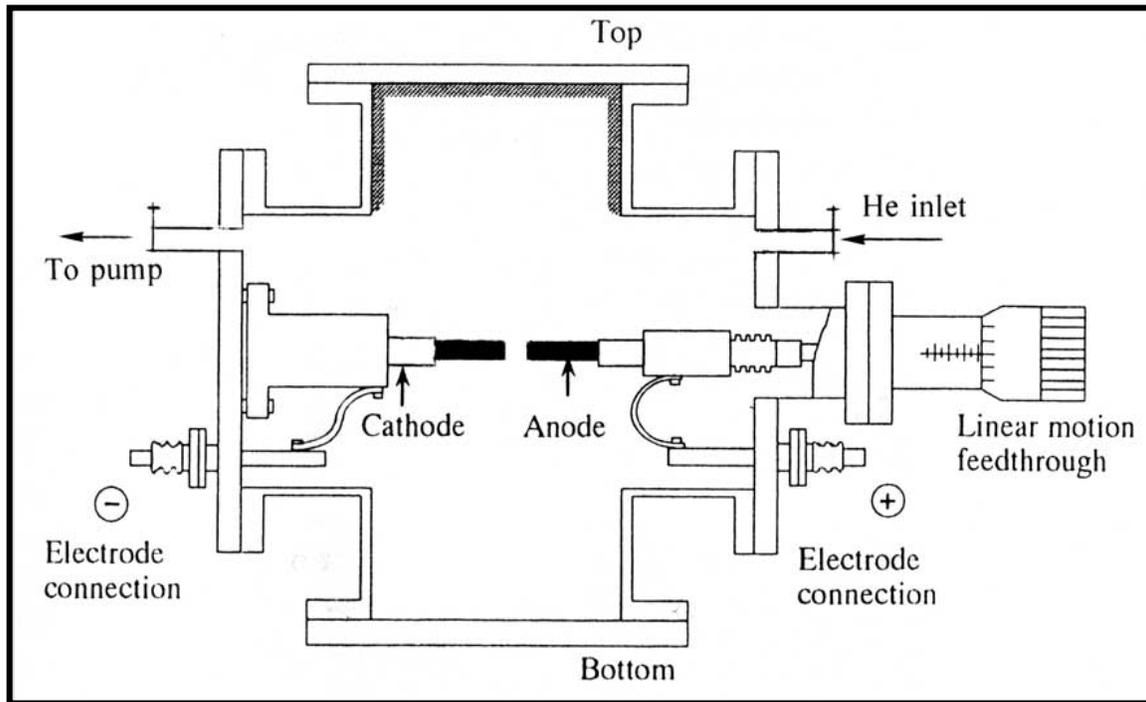


Figura 1.35 Esquema Arco Eléctrico²⁰

2.6.2 Pirólisis de hidrocarburos

El método de pirólisis consiste en calentar un hidrocarburo como benceno, acetileno, naftaleno etc. en la presencia de un metal de transición (cobalto, níquel o hierro) ver figura 2.36, que actúa como catalizador, en este método se producen fibras de carbón. Los métodos piróliticos son utilizados por varios grupos en el mundo, ya que pueden formar arreglos ordenados de nanotubos alineados. M. Terrones y colaboradores fueron de los primeros en utilizar la ablación por láser sobre películas delgadas de cobalto depositados en sustratos de oxido de silicio²⁰.

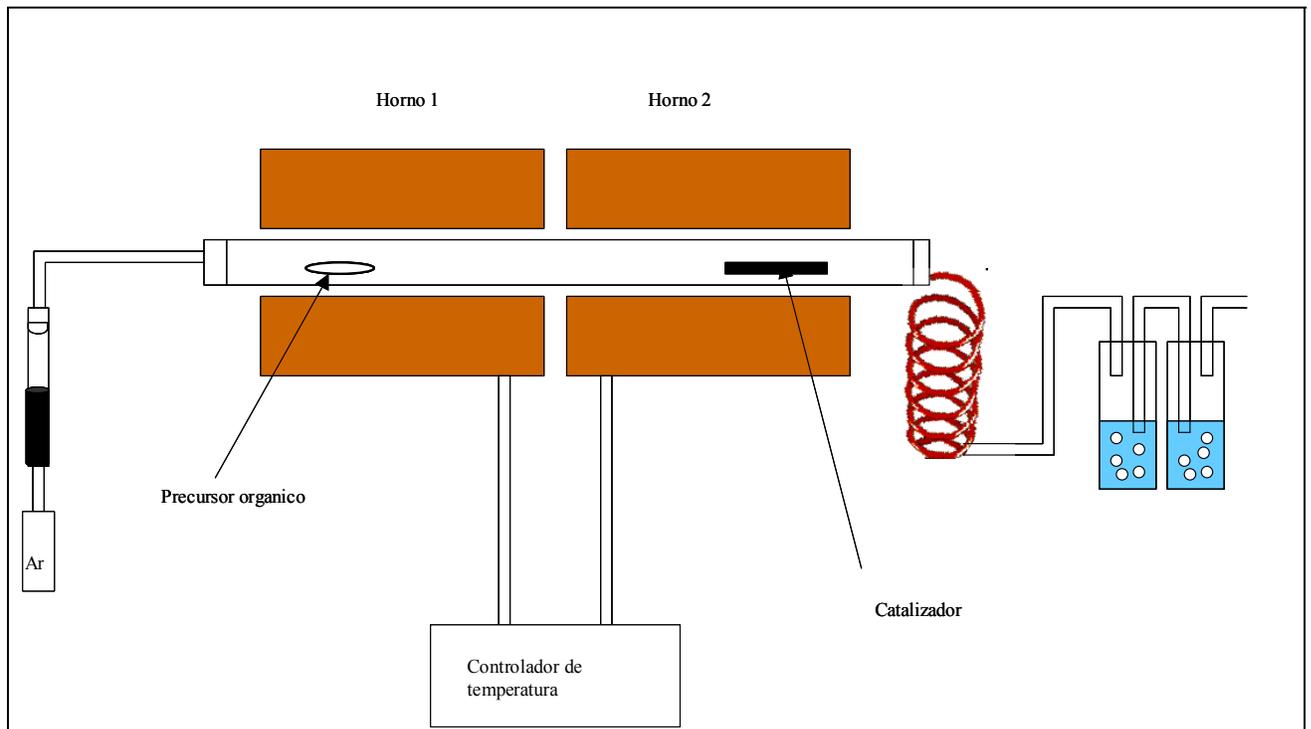


Figura 2.36 Esquema de Pirolisis de Hidrocarburos

2.6.3 Vaporización de láser

Este método consiste en hacer incidir un láser de alta potencia en un blanco de grafito que se encuentra en un horno a 1200°C. La condensación generada por el láser es la responsable de la formación de los nanotubos. Cuando al blanco del grafito se le añade un metal como el níquel o cobalto, se producen nanotubos de una sola capa, este tipo de nanotubos de una sola capa también pueden ser obtenidos por medio de un arco eléctrico en presencia de cobalto o níquel. Figura 2.37¹¹

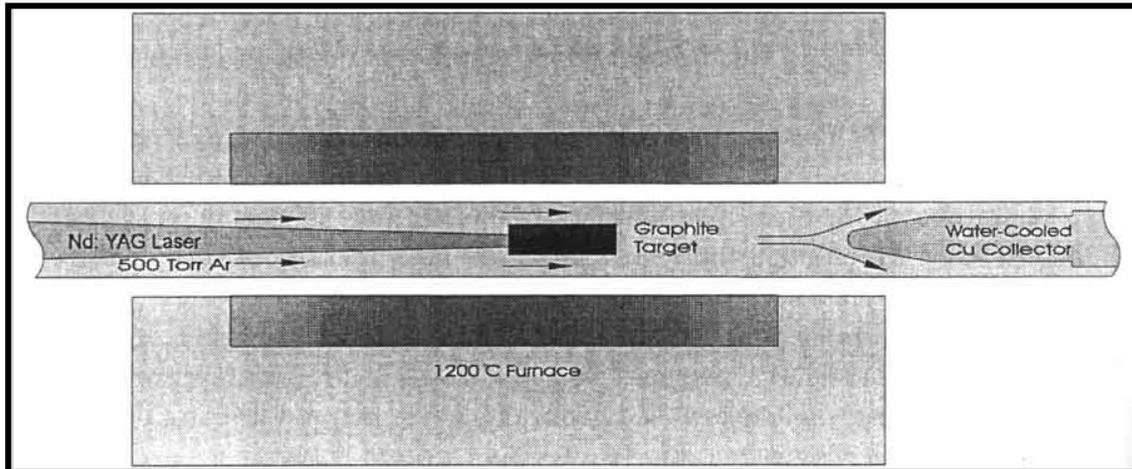


Figura 2.37 Esquema Vaporización Láser

2.6.4 Electrólisis

La técnica de electrólisis involucra el paso de la corriente directa entre dos electrodos de grafito sumergidos en una sal fundida de cloruro de litio a 600°C, en una atmósfera de argón. Dependiendo de las condiciones experimentales, entre 20% y 30 % del material de carbono consiste en nanotubos de varias capas. Tanto la profundidad del cátodo en la sal derretida como la corriente juegan un papel importante en la formación de los tubos.

Los métodos descritos anteriormente presentan ventajas y desventajas. Por ejemplo, en los métodos que involucran temperaturas alrededor de 800°C, como la pirolisis y la electrólisis, los nanotubos no son tan perfectos como los producidos por medio del arco eléctrico, pues presentan defectos y vacantes (espacios libres que no están ocupados por los átomos de carbono dentro de la red hexagonal del grafito).

El arco eléctrico involucra temperaturas que pueden alcanzar hasta 4000 °C. Sin embargo, con los métodos que utilizan bajas temperaturas es posible tener más control en las dimensiones de los tubos.

2.6.5 Vía Catalítica

En la catálisis una ruta alternativa es el rompimiento directo de hidrocarburos entre el hidrógeno y carbón, en este caso se evita la formación de CO y CO₂, y reacciones tales como intercambio de agua y oxidación selectiva son eliminadas^{21,22}.

La descomposición de metano es la ruta más viable para la producción de nanotubos de carbono e hidrógeno, sin olvidar que existen otras rutas para su obtención y que estas no son menos

importantes. Pero el objetivo de este trabajo es la producción de los nanotubos e hidrógeno libres de CO y CO₂. Señalando que los nanotubos de carbón podrían almacenar el hidrógeno en un futuro empleándose estas estructuras de carbón como un medio de transporte a un bajo costo y sin riesgo. Ya que en la actualidad el hidrógeno se almacena y se transporta a bajas temperaturas en cilindros de alta presión que deben ser tratadas con mucho cuidado debido a que este gas es muy inestable y cualquier golpe puede ser peligroso. Por lo que los nanotubos de carbón han sido propuestos como un medio para almacenar grandes cantidades de hidrógeno sin riesgo alguno. La comparación frente a otros combustibles indica que actualmente el almacenamiento del hidrógeno gaseoso en recipientes a presión no es competitivo. Esto es debido a la baja densidad del hidrógeno gaseoso y al alto costo de los recipientes a presión. El almacenamiento de hidrógeno gaseoso comprimido es voluminoso y/o pesado y el costo por unidad de energía es alto.

2.6.6 Hidrógeno

Almacenamiento de hidrógeno.

Muchos expertos afirman que el hidrógeno supone una fuente alternativa de energía, pero uno de los problemas que hay que solucionar antes de que logre la versatilidad de otras fuentes de combustible como el petróleo es cómo almacenarlo.²³

El hidrógeno suele almacenarse en forma de gas a presión, como un líquido, como hidruros metálicos o en nanotubos de carbono.

La asignatura pendiente del hidrógeno para competir contra el petróleo es el almacenamiento en alta densidad, siendo tan liviano, comprimirlo es impráctico, y licuarlo supone perder un 12 por ciento de su energía en la refrigeración necesaria (hay que llegar a 253 grados bajo cero)⁴.

Está previsto que el hidrógeno llegue a ser una de las fuentes de energía más importantes en el futuro. El hidrógeno es un combustible limpio que cuando es quemado o utilizado en pilas de combustible de H₂-O₂, no emite CO, puede distribuirse mediante tuberías y ha sido descrito como un sustituto a largo plazo del gas natural. Hoy en día, el hidrógeno es una materia prima muy importante en la industria química y petroquímica, se utiliza en grandes cantidades en la producción de amoníaco, metanol y una gran variedad de procesos de hidrotratamiento de petróleo, y se prevé un gran aumento de la demanda en todos los sectores.

Alternativamente, los procesos de electrólisis y descomposición foto catalítica del agua proporcionan hidrógeno limpio en pequeñas cantidades, el primero es un proceso económico sólo

donde la electricidad sea barata, y el segundo método no es una técnica factible a nivel industrial en un futuro. Este panorama hace que la catálisis juegue un papel clave en la producción actual y futura de la producción de H₂, ya que la mayor parte del H₂ obtenido involucra múltiples etapas catalíticas con diferentes tipos de catalizadores^{22,23}. A continuación la descripción de los procesos más importantes que se emplean para la producción de hidrógeno incluyendo la descomposición de metano que es la reacción de interés para este trabajo.

2.7 RUTAS PARA LA PRODUCCION DE HIDROGENO

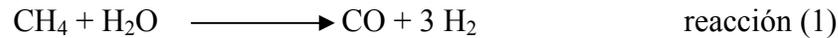
2.7.1 Reformación de metano con vapor (RMV)

Para producir H₂ es importante recordar que los combustibles son los más usados en el mundo y obteniendo como sub-producto CO₂. Como se ve en la tabla I el proceso de RMV es el que genera menor CO₂. Actualmente la reformación de metano (Methane Steam Reforming, SMR) es el camino más extenso y generalmente más económico para producir H₂ además es uno de los mejores métodos.

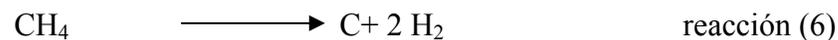
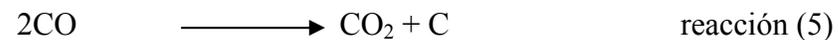
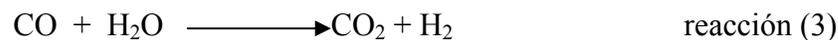
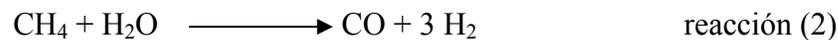
Tabla I Nivel de CO ₂ producido por mol de H ₂	
CO ₂ /H ₂	Proceso
0.25	Reformación de metano con vapor
0.31	Reformación de pentano con vapor
0.33	Oxidación parcial de metano
0.59	Oxidación parcial de aceites pesados
1.0	Oxidación parcial de carbón

La reacción (2) es altamente endotérmica y es favorecida a bajas presiones, con una *temperatura de operación, menor 800 °C* y es por eso que con estas temperaturas extremas se requiere el uso de aleaciones de metales caros para reducir la cantidad de polvo que genera el metal causado por la co-producción de CO. Algunas plantas requieren la producción de H₂ a más de 20 atm, es por eso que se requieren reactores tubulares de pared gruesa que son necesarios para los requerimientos extremos de presión y temperatura.

El proceso RMV es típicamente descrito por la ecuación (1) y es ampliamente practicada para la producción de H₂.



EL proceso RMV no solo consta de la reacción (1) sino de varias reacciones que a continuación se muestran:



Los niveles de hidrocarburos pesados en el gas natural son importantes para el futuro y son frecuentemente olvidados. Los hidrocarburos pesados son mucho más reactivos que el metano y sobre el tradicional catalizador de níquel que se emplea en este proceso (RMV). Estos compuestos generan coque el cual desactiva rápidamente al catalizador de níquel. Por lo que al proceso de RMV se le adiciona un paso que es el prerreformado, el cual sirve para aumentar la recuperación de calor y remover los hidrocarburos pesados.

Es posible reducir la unidad global de RMV y la razón de vapor/carbón removiendo estos hidrocarburos y se reduce dramáticamente la tendencia de la formación de carbón, reducir los niveles de vapor decrece la presión en la planta e incrementa la eficiencia.

El prerreformado reduce la demanda de calor de la unidad de reformación primaria, y opera a temperaturas por debajo de 500°C.²²

A menos que el CO sea necesario para una mezcla de CO/H₂, la mayoría de CO es convertido a H₂ con la reacción de intercambio de agua (reacción 3) y esta reacción es altamente exotérmica, no requiere altas temperaturas, ya que los gases salen de la reformación primaria, y así la temperatura del proceso de vapor puede reducirse.

Al producir H_2 se observa la formación de carbón, éste se forma rápidamente y las reacciones 5 y 6 son las mejores para producir carbón:



Las reacciones de formación de carbón son delicadamente balanceadas por las reacciones de consumo de carbón tales como las reacciones²² 7 y 8.



2.7.2 Oxidación parcial (POX)

Las tecnologías de la oxidación parcial siempre resultan indeseables en la oxidación del combustible hacia CO_2 , la oxidación ocurre entre 30-100 atm con O_2 puro y usando un quemador especial a $1300^\circ C$ y la reacción es la siguiente:



Una clara desventaja es que se necesitan grandes cantidades de O_2 puro disponibles, aquí el CO es también un coproducto y se emplea la reacción intercambio de agua empleando altas temperaturas para convertir CO con vapor hacia H_2 , el CO_2 es removido por absorción y las trazas finales de CO son destruidas por metanación. Esta operación de POX puede ser más compleja y en comparación con SMR éste elimina más coproducto CO_2 ²².

2.7.3 Reformación auto térmica (RAT)

Una alternativa aproximada para POX y SMR es la reformación auto térmica que es una combinación de ambas tecnologías en el RAT, la energía para la producción de CO y H_2 es producida por la oxidación parcial de hidrocarburos como alimentación.

El gas natural y el vapor son mezclados con O₂ se llevan al quemador donde las reacciones de oxidación ocurren y proporcionan calor para las reacciones endotérmicas, aquí en RAT se usa menos O₂ que POX²²

2.7.4 Reformado de metano con CO₂

En recientes años el reformado de metano con CO₂ (reformado en seco) ha sido una alternativa interesante para la producción gas de síntesis (H₂ y CO), la reacción es endotérmica por lo que se requieren altas temperaturas (T = 700°C), para obtener altas conversiones, estas condiciones de operación drásticas provocan la desactivación del catalizador por formación de coque.

La conversión de CO₂ siempre se ha encontrado mas alta que la conversión de CH₄ por que la reacción de intercambio de agua *water-gas shift (RGWS)* ocurre simultáneamente con el reformado de metano.

La formación de depósitos de carbón puede ocurrir a través de ambas reacciones de *la descomposición de metano y desproporciónación de CO (reacción de Boudonart)*:



En reacciones a altas temperaturas, el carbón es el principal producto de CH₄ pero cuando la temperatura decrece, la desproporciónación CO se vuelve predominante.

Reitmer, Richarson y Paripatyadar indican que el CO es el principal contribuyente ante la formación de carbón grafito y tiene una temperatura de operación de 800°C²².

Lo atractivo de este proceso es el hecho que relativamente el CO₂ puro es ahora un coproducto nuevo de la producción de H₂. Sin embargo CO₂/CH₄ no puede ser usado para producir H₂ y resolver la emisión de CO₂, ya que aun habría restos de carbón que si se usan reversiblemente la reacción de intercambio de agua *water-gas shift (RGWS)* convertiría CO a H₂ nuevamente y se produciría nuevamente CO₂²².

El reformado con CO₂, envuelve un gran potencial de la formación de carbón y si este se usa en la alimentación, se incrementa la presión durante la reacción y produce niveles excesivos de coque, debido en gran parte a los niveles de CO en el producto. Otro aspecto importante en la formación

de carbón es el nivel de CO_2/CH_4 como función de la temperatura y si se reduce la razón CO_2/CH_4 se produce más carbón y si esto sucede estamos forzando a operar a altas temperaturas.

2.7.5 Descomposición catalítica de metano

Una alternativa potencial del reformado con vapor y oxidación parcial, es la descomposición catalítica de metano, que puede proporcionar hidrógeno sin el contaminante monóxido de carbono.

La técnica de descomposición catalítica de metano, es mucho más barata y sencilla de escalar y puede llevarse a temperaturas moderadas, por lo que para tener conversiones apreciables de metano, la temperatura de operación debe de estar por encima de 550°C (820K), esto hace que la descomposición catalítica de metano sea un proceso muy ventajoso, dado que el metano es el hidrocarburo de mayor relación H/C y las características de los nanotubos producidos por este método, son susceptibles de ser moduladas si se elige adecuadamente el catalizador y las condiciones de operación (ya que produce hidrógeno como único producto gaseoso de la reacción y evita tanto la formación de CO_2 como las etapas posteriores de la eliminación de CO).

El metano es el más estable de los hidrocarburos y el principal componente del gas natural, la descomposición directa de hidrocarburos es una promesa para el proceso donde el metano es uno de estos gases, y por lo que el catalizador-metal en la descomposición de metano a temperaturas moderadas es prácticamente el de más importancia, dos productos de la descomposición de metano son el hidrógeno molecular y los nanotubos de carbón que son productos directos. El hidrógeno está libre de monóxido de carbono (CO), la presencia de monóxido de carbono (CO) es frecuentemente indeseable o inadmisibles ya que genera el envenenamiento del catalizador.

Debemos enfatizar que el catalizador convencional usado para la descomposición del metano es el níquel, comparado con otros metales es el más activo y proporciona una alta producción de nanotubos. A diferencia del cobalto que se considera como un catalizador inapropiado para la descomposición de metano debido a su baja actividad.

El mecanismo de formación de nanotubos de carbón resulta de la descomposición del hidrocarburo en las partículas metálicas del catalizador, y de la descomposición del hidrocarburo en la interfase gas-metal, seguida por la difusión del carbón dentro del metal y difusión a través de la partícula.²⁰⁻²¹

La producción de hidrógeno vía descomposición catalítica de metano, ha sido considerada brevemente en el pasado, Muradov estudió el uso de óxido de hierro como catalizador para el

craqueo de metano con temperaturas de 800°C (1073 K). También el catalizador de níquel es una ruta potencial para la producción de H₂ libre de CO y nanotubos de carbón.²⁴

En la tabla II se muestran dos reacciones para el crecimiento de los nanotubos de carbón descomposición de metano y desproporción de CO (reacciones endotérmica y exotérmica respectivamente)¹⁴.

Tabla II	
Reacciones que se emplean para el crecimiento de los nanotubos de carbón	
$\text{CH}_4(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g})$	descomposición de CH₄
$3\text{Ni}(\text{s}) + \text{CH}_4(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Ni}_3\text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g})$	descomposición de CH₄ en níquel
$2\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	desproporción de CO
$3\text{Ni}(\text{s}) + 2\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Ni}_3\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	

Steinberg , Chen y Muradov²² han concluido que desde el punto de vista económico así como de la eficacia energética, la ruta más adecuada es el reformado con vapor de agua, ya que la descomposición catalítica de metano y otros hidrocarburos, han sido poco estudiados y recientemente han tomado un interés en la investigación. La mayor parte de estudios realizados sobre esta reacción, se ha enfocado hacia el mecanismo y la cinética de la formación de los nanotubos de carbón, sin que se reporte en la mayoría de los casos rendimientos de producción de H₂.²²

Finalmente podemos establecer que, de los sistemas de reacción mencionados, la reacción más viable para este trabajo de tesis y para la formación de nanotubos de carbón e hidrógeno, es la descomposición de metano.

2.8 CATALIZADORES

2.8.1 Catalizador de Níquel

Ermakova se ha enfocado a la producción de filamentos de carbón (nombrándolos en su artículo nanofilamentos a diferencia de otros autores)²⁵. Ermakova ha trabajado sobre el catalizador de Ni/SiO₂ y como medio de reacción la descomposición de metano, donde menciona que los catalizadores de hierro y níquel, son altamente activos para este proceso. Empleando cargas metálicas del 90% de Ni y métodos de preparación como llenado de poros a temperaturas de reacción de 500 °C, 550 °C y 600 °C y obteniendo nanotubos de carbón como resultado.²⁵

Ermakova menciona que Robertson y Evans²⁶ advierten que las impurezas en el metano llevan cierta responsabilidad en el crecimiento de los filamentos (nanotubos de carbón) y que el tiempo de vida del catalizador durante la descomposición del metano se consigue por usar 90% de carga metálica de Ni.²⁶

Algunos investigadores han reportado que la máxima actividad catalítica se lleva a cabo en un rango de 600 a 700°C para la descomposición de CO e hidrocarburos²⁷.

Galuzka y Back²⁸ reportaron el crecimiento de los nanotubos de carbón de metano a 830 °C. Estos investigadores observaron que la vida del catalizador durante la descomposición de metano se consiguió usando sistemas con alta carga metálica de Ni (90%) y un tamaño de partícula óptima (30-60 nm).

Sin embargo Aiello emplea la descomposición de metano a 650°C con una carga metálica del 16.4% de Ni y como método de impregnación llenado de poros concluyendo que el catalizador mantiene su actividad⁸. Recientemente, Muradov²⁶ estudio el uso de óxido de hierro como catalizador para el craqueo de metano y reportó conversiones a temperaturas sobre 800°C.

Ishihara reportó²⁷ que el craqueo de metano toma lugar a bajas temperaturas con 10% de carga metálica, la prolongada vida del catalizador de níquel es observada por investigadores y sugieren que la desactivación no es causada por el bloqueo de los sitios activos por carbón, sino que el catalizador pierde rápidamente su actividad como el carbón depositado en su superficie. Por otro lado la formación catalítica de los nanotubos de carbón ha sido frecuentemente reportada para la descomposición de monóxido de carbono y otros hidrocarburos y formándose nanotubos de carbón sobre partículas de hierro, cobalto y níquel, un estudio extensivo que ha conducido a mirar el crecimiento de estos nanotubos. El carbón puede ser depositado en la superficie cubriendo los sitios

activos o acumularse en la entrada de los poros bloqueando mas adelante el acceso de los reactantes hacia el interior.

Kuijpers empleo²¹ un catalizador al 50% de Ni/SiO₂ y Piorer un catalizador al 10% Ni/Al₂O₃ ambos reportaron una rápida desactivación en el intervalo abajo de 350 °C y arriba de 900 °C respectivamente, ambos lo atribuyen a la rápida desactivación (por lo tanto no hubo formación de nanotubos) así lo reportó Ishihara.

La formación de nanotubos de carbón ha sido extensamente reportada en la literatura con hidrocarburos de alto peso molecular y han sido empleados sobre catalizadores de hierro, níquel, cobalto y varias aleaciones catalíticas.

La formación de nanotubos a bajas temperaturas, se espera que pueda ser obstaculizado por la baja disolución del carbón en el níquel, mientras que a altas temperaturas el craqueo de metano es mucho más rápido que la difusión en el seno y en la migración de la superficie.

De acuerdo con lo anterior, similares argumentos han sido usados para racionalizar la formación de nanotubos de carbón sobre el catalizador de Ni en el rango de temperatura seleccionada (350 °C-777 °C). El soporte de silica con níquel, es activo para esta reacción a bajas temperaturas (550 °C), el catalizador mantiene su actividad para sustentar el periodo de tiempo por que su capacidad sostenga grandes cantidades de carbón en su superficie en la forma de largos cilindros huecos, con una partícula de níquel localizada en la punta de cada nanotubo la desactivación eventualmente ocurre debido a las limitaciones espaciales impuestas por el crecimiento de cada nanotubo, el cual conduce a la perdida de la exposición superficial del níquel.^{21,28}

2.8.2 Catalizador Cobalto-Molibdeno

El sistema Co-Mo es bien conocido en el campo de la catálisis debido a su aplicación en el proceso de hidrotratamiento catalítico. En este caso sin embargo la silica no es la más compatible como soporte, debido a su interacción débil con los componentes activos. Más estudios del catalizador Co-Mo han sido enfocados en el soporte de alumina ya que la alumina interactúa con el Co y Mo con la apropiada fuerza para generar especies activas para el HDS. Por esta razón, el catalizador de Co-Mo soportado sobre alumina, es usado en la industria para la formación de sulfuros.²⁷ El método catalítico para la producción de nanotubos, ha sido conocido en largo tiempo, pero por este medio, es típico que resulte producción de nanotubos de pared múltiple, el método de descomposición

catalítica es factible para escalar y para llevar a cabo una producción controlada de nanotubos de carbón de pared sencilla SWNT.

La naturaleza exacta de esta interacción aun no es clara, mientras algunos autores han postulado que la fase de interacción es diferente a la del molibdato de cobalto, otros han argumentado que la fase CoMoO_4 esta presente²⁹

El sistema CoMo soportado sobre silica tiene una alta selectividad en la producción de SWNT por desproporcionado del CO.

Se ha encontrado que la selectividad del catalizador Co-Mo hacia la producción de nanotubos de pared sencilla (SWNT) depende fuertemente de la estabilización de las especies de cobalto en su estado no metálico donde después de la exposición de CH_4 con el cual ocurre una interacción con el Mo, esta interacción es una función de la razón Co/Mo.²⁹

Lo desproporcionado del CO sobre el catalizador Co-Mo/ SiO_2 con bajas razones Co/Mo resulta en una alta selectividad para la producción de nanotubos de pared sencilla (SWNT) cuando la reacción es llevada entre 700 °C y 950 °C en un flujo de CO puro.²⁷

En previos estudios se ha mostrado que cuando la temperatura es mas baja que 700 °C la selectividad hacia SWNT es reducida. También se ha visto que aunque la cantidad de carbón depositado sobre el catalizador de Co-Mo con una razón molar 1:2 fue mayor a 600 °C que a altas temperaturas (700-800 °C), la selectividad decrece mayormente a bajas temperaturas por que la formación de fracciones de MWNT y fibras son grandes.

El incremento de la temperatura aumenta el diámetro del nanotubo. Una posible explicación para este incremento, es que puede ocurrir el sinterizado en los grupos de cobalto que se aceleran con la temperatura. Como resultado de altas temperaturas hay una alta cantidad de metal en la superficie del catalizador. Y estos grupos grandes son, en turno, responsables de la formación de tubos de gran diámetro (para el catalizador bimetalico Co-Mo gran parte de los trabajos emplean como medio de reacción para la formación de los nanotubos en el desproporcionado de CO).

Herrera ha trabajado²⁹ con esta reacción y ha obtenido nanotubos de pared sencilla en un intervalo de temperatura de 700 °C-800 °C usando como método de preparación, el llenado de poros, mencionando que la relación en este catalizador es de gran importancia, ya que no todas las relaciones son las adecuadas para la formación de nanotubos, por ejemplo en otros trabajos que ha reportado aparecen nanotubos de pared múltiple y otras formas de carbón.

También menciona que el Co solo no es selectivo para formar nanotubos de pared sencilla, ocurriendo que el Mo solo es inactivo, sin embargo cuando el cobalto y el molibdeno coexisten en el catalizador, estos forman nanotubos, pero hay que mencionar que si el Mo esta en exceso, la formación de los nanotubos de pared sencilla es mas viable que cuando el Co esta en mayor cantidad, ya que si sucede esto, la formación de nanotubos de pared múltiple esta presente, así como fibras y grafito ^{27,29}.

Por otro lado Álvarez demostró que el cobalto solo, no es selectivo para la producción de nanotubos de pared sencilla y el molibdeno solo es inactivo en un rango de temperatura de 600°C-800°C. Él empleó como método de preparación el llenado de poros con carga metálica total del 6% usando la desproporción de CO y temperaturas de reacción de 600°C, 700°C y 800°C. ²⁹

Así mismo, Herrera establece que para el crecimiento de los nanotubos los parámetros como temperatura, catalizador y gas de reacción, son de gran importancia, resaltando que la descomposición catalítica ha alcanzado la atención por ser una técnica prometedora para escalarla debido a su bajo costo.

También se menciona que Peigne usó Fe/Al₂O₃ para sintetizar nanotubos de pared sencilla empleó descomposición de metano y encontró diferentes diámetros y logro obtener estos nanotubos ²⁶.

Como ya se ha mencionado, los nanotubos toman formas caprichosas, por ejemplo: el de ser un nanotubo de punta abierta, nanotubo de punta cerrada, de formas ramificadas, de formar un rizo, un doblez, encapsular partículas metálicas y bambú. Es por eso que a través de micrografías, se mostraran los resultados obtenidos en esta tesis.

Capítulo III Objetivo y Justificación

Objetivo General:

- ❖ Obtener nanotubos de carbón y producir hidrógeno por vía catalítica empleando la descomposición de metano en catalizadores de Ni y Co-Mo soportados en SiO₂

Objetivos Particulares:

1. Preparar los catalizadores de Co-Mo y Ni que sean activos en la reacción de descomposición de metano para la obtención de nanotubos de carbón.
2. Caracterizar los catalizadores preparados.
3. Caracterizar las estructuras de carbón obtenidas.

Justificación

La síntesis de nanotubos de carbón juega un papel central en el campo de la nanotecnología, por lo que la producción de nanotubos se ha convertido en un amplio campo de investigación.

Como se mencionó, estos nanotubos son principalmente producidos por diversos métodos: arco eléctrico, pirólisis de hidrocarburos, vaporización de láser, electrólisis de descarga, ablación láser y vía catalítica. Este último método de producción se ha considerado una buena alternativa para la formación de estos nanotubos, por lo que se está trabajando en encontrar catalizadores y medios de reacción que sean viables para la formación de estas estructuras de carbón.

Los catalizadores monometálicos más empleados para la producción de nanotubos son: Ni/SiO₂ y Fe/SiO₂, los cuales se han probado en la reacción de descomposición de metano. En el caso de los catalizadores bimetálicos tales como: Ni-Mo/SiO₂, Co-Mo/SiO₂ y Fe-Mo/SiO₂ se han probado principalmente en la reacción de desproporcionado de CO.

En este trabajo de investigación se usará la descomposición de metano, empleando catalizadores de Ni y Co-Mo para formar nanotubos de carbón. La razón principal de usar este medio de reacción es que se pueden obtener estas estructuras de carbón y producir hidrógeno libre de contaminantes como CO y CO₂.

En este trabajo se prepararon dos catalizadores de Ni/SiO₂ con 16.5 % en peso, cuatro catalizadores de Co/ SiO₂ dos con 3.87 % y dos con 9.08 %, también cuatro catalizadores de Mo/SiO₂ dos con 12.61 % y dos con 7.36 % y finalmente cuatro catalizadores bimetálicos Co-Mo/SiO₂ con 16.5 % en peso, con relaciones molares Co-Mo 1:2 y 2:1^{8,13,27,29}.

Capítulo IV Metodología Experimental y Técnicas de caracterización

4.1 Preparación de catalizadores

Para preparar los catalizadores se seleccionó como soporte SiO_2 ; para la impregnación se utilizó el método “llenado de poros”, una carga metálica del 16.5% en peso, y dos temperaturas específicas para la calcinación 650°C y 800°C .

El uso del soporte de SiO_2 fue seleccionado debido a que es inerte y no hay interacción con los componentes activos.

Para la selección de la temperatura de 650°C y 800°C , así como de la carga metálica del 16.5% se hizo con base en los artículos reportados por R.Aielo y col.⁸ y T.Zang²¹, quienes trabajaron con catalizadores de níquel manejando como carga metálica el 15.4% y 16.4% respectivamente. Para la temperatura de 800°C se tomaron los artículos reportados por Herrera y col.²⁷ y Resasco y col.³⁰, quienes han trabajado con catalizadores de Co-Mo/ SiO_2 con relaciones molares 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 y 2:1. Se seleccionaron las relaciones molares 1:2 y 2:1, con el objeto de realizar una comparación para determinar cual de estas relaciones resultaba favorable para la formación de los nanotubos de carbón.

4.1.2 Preparación de catalizadores de níquel

Se prepararon dos catalizadores de Ni/ SiO_2 con 16.5% en peso, preparados por llenado de poros de polvo de silica gel-7 (Baker), el primer catalizador fue calcinado a 650°C en un tiempo de 6 horas; el segundo a 800°C en un tiempo de 11 horas, empleando como precursor $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Baker). A continuación se muestran los pasos que se siguieron para la preparación de estos catalizadores.

4.1.3 Método de preparación de los catalizadores de níquel.

- Se calcinó el soporte de silica gel-7, en un horno tubular (figura 5.2) a 650°C , con una rampa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en flujo de aire durante 6 horas, dejándose enfriar a temperatura ambiente.
- Se preparó una solución con 12.36 gramos de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en un matraz de 25 ml, empleando como solvente agua destilada.
- Se colocó el soporte ya calcinado en el rota vapor (figura 4.1)

- d) De la solución se tomaron 3.98 ml, adicionando gota a gota al soporte previamente calcinado a 650°C. Una vez que concluyó la adición se puso en marcha el equipo, dejándolo durante 24 horas en el rota vapor (figura 4.1).
- e) Una vez transcurridas las 24 horas se extrajo el catalizador y fue colocado en un porta muestra. Se conserva una muestra del catalizador seco para someterla al análisis termogravimétrico.
- f) Se somete a calcinación el catalizador de níquel con temperatura de 650°C, en flujo de aire por 6 horas, con una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto. Durante la calcinación, el precursor se transformó de nitrato de níquel a su respectivo óxido, con desprendimiento de agua y óxidos de nitrógeno.(Apéndice A)

Para la preparación del catalizador de níquel calcinado a 800°C también se siguió el procedimiento anterior, considerando que cambia la temperatura de calcinación; tiempo de calcinación; cantidad de precursor preparado y volumen de la solución que se agrega al soporte tal como se muestran en la tabla 3 (Apéndice B).

4.1.4 Preparación de los catalizadores de cobalto

Se prepararon cuatro catalizadores de Co/SiO₂ preparados por llenado de poros de polvo de silica gel-7 (Baker), dos de los catalizadores tienen un porcentaje de cobalto metálico del 3.87%, los otros dos catalizadores el porcentaje de metal de cobalto es de 9.08%. De los catalizadores anteriores se selecciono uno de 3.87% y otro de 9.08% estos fueron calcinados a 650°C en un tiempo de 6 horas; los otros dos catalizadores fueron calcinados a 800°C en un tiempo de 11 horas, empleando como precursor Co (NO₃)₂.6H₂O (Baker).

A continuación se muestran los pasos que se siguieron para la preparación de estos catalizadores.

4.1.5 Método de preparación para el catalizador de Co /SiO₂

- a) Se calcinó el soporte de silica gel-7, en un horno tubular (figura 5.2) a 650°C, con una rampa de 10°C/min en flujo de aire durante 6 horas, dejándose enfriar a temperatura ambiente.
- b) Se preparó una solución con 2.87 gramos de Co(NO₃)₂.6H₂O en un matraz de 10 ml, empleando como solvente agua destilada.

- c) Se colocó el soporte ya calcinado en el rota vapor (figura 4.1).
- d) De la solución se tomaron 3.98 ml, adicionando gota a gota al soporte previamente calcinado a 650°C. Una vez que concluyó la adición se puso en marcha el equipo, dejándolo durante 24 horas en el rota vapor (figura 4.1).
- e) Una vez transcurridas las 24 horas se extrajo el catalizador y fue colocado en un porta muestra. Se conserva una muestra del catalizador seco para someterla al análisis termogravimétrico.
- f) Se somete a calcinación el catalizador de cobalto con temperatura de 650°C, en flujo de aire por 6 horas, con una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto. Durante la calcinación, el precursor se transformó de nitrato de cobalto a su respectivo óxido, con desprendimiento de agua y óxidos de nitrógeno (Apéndice A).

Para la preparación de los otros catalizadores de cobalto tanto el calcinado a 650°C como los otros dos calcinados a 800°C también se siguió el procedimiento anterior, considerando que cambia la temperatura de calcinación; tiempo de calcinación; cantidad de precursor preparado y volumen de la solución que se agrega al soporte, tal como se muestran en la tabla 3 (Apéndice B).

4.1.6 Preparación de los catalizadores de molibdeno

Se prepararon cuatro catalizadores de Mo/SiO₂ preparados por llenado de poros de polvo de silica gel-7 (Baker), dos de los catalizadores tienen un porcentaje puro de molibdeno metálico 12.61%, los otros dos catalizadores el porcentaje de metal es de 7.36%. De los catalizadores de molibdeno se seleccionaron dos uno con 12.61% y el otro de 7.36% estos fueron calcinados a 650°C en un tiempo de 6 horas; los otros dos catalizadores fueron calcinados a 800°C en un tiempo de 11 horas, empleando como precursor (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (Sigma Aldrich).

A continuación se muestran los pasos que se siguieron para la preparación de estos catalizadores.

4.1.7 Preparación de catalizadores de Molibdeno

- a) Se calcinó el soporte de silica gel-7, en un horno tubular (figura 5.2) a 650°C, con una rampa de 10°C/min en flujo de aire durante 6 horas, dejándose enfriar a temperatura ambiente.
- b) Se preparó una solución con 3.49 gramos de (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O en un matraz de 10 ml, empleando como solvente agua destilada.

- c) Se colocó el soporte ya calcinado en el rota vapor (figura 4.1).
- d) De la solución se tomaron 3.98 ml, adicionando gota a gota al soporte previamente calcinado a 650°C. Una vez que concluyó la adición se puso en marcha el equipo, dejándolo durante 24 horas en el rota vapor (figura 4.1).
- e) Una vez transcurridas las 24 horas se extrajo el catalizador y fue colocado en un porta muestra. Se conserva una muestra del catalizador seco para someterla al análisis termogravimétrico.
- f) Se somete a calcinación el catalizador de molibdeno con temperatura de 650°C, en flujo de aire por 6 horas, con una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto. Durante la calcinación, el precursor se transformó de heptamolibdato de amonio a su respectivo óxido, con desprendimiento de agua y amonio (Apéndice A).

Para la preparación de los otros catalizadores de molibdeno tanto el que se calcinó a 650°C como los otros dos calcinados a 800°C también se siguió el procedimiento anterior, considerando que cambia la temperatura de calcinación; tiempo de calcinación; cantidad de precursor preparado y volumen de la solución que se agrega al soporte, tal como se muestran en la tabla 3 (Apéndice B).

4.1.8 Preparación de catalizadores de Co-Mo

Tomando como base los artículos de Alvarez y col.²⁹ en este trabajo de investigación, se prepararon cuatro catalizadores de CoMo/SiO₂ con 16.5% en peso, preparados por llenado de poros de polvo de silica gel-7 (Baker), usando como precursores Co(NO₃)₂.6H₂O (Tecsiquim) y (NH₄)₆Mo₇O₂₄4H₂O (Sigma Aldrich), dos en una relación molar 1:2 y dos en una relación 2:1.

Los catalizadores Co-Mo con relación molar 1:2 tienen un porcentaje de cobalto metálico del 3.87% y molibdeno metálico del 12.61%. Para los catalizadores con relación molar 2:1, el porcentaje de metal de cobalto es de 9.08% y metal de molibdeno del 7.36%.

Con base en la literatura, en este trabajo se seleccionaron las temperaturas de calcinación de: 650°C y 800°C. Los catalizadores que se calcinaron a la temperatura de 650°C, se calcinaron durante 6 horas, para los catalizadores calcinados a 800°C, el tiempo de calcinación fue de 11 horas^{8,27,29}.

4.1.9 Método de preparación para el catalizador de Co-Mo 1:2 /SiO₂

- a) Se calcinó el soporte de silica gel-7, en un horno tubular (figura 4.2) a 650°C, con una rampa de 10°C/min en flujo de aire durante 6 hrs dejándose enfriar a temperatura ambiente.
- b) Se prepararon dos soluciones, una con 2.87 gramos del precursor de Co(NO₃)₂·6H₂O en un matraz de 10ml, empleando como solvente agua destilada, la otra solución se preparó con 3.49 gr del precursor (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O.
- c) El soporte calcinado fue colocado en el rota vapor (figura 4.1)
- d) De la solución de Co(NO₃)₂·6H₂O se tomaron 3.98 ml, adicionando gota a gota al soporte previamente calcinado a 650°C.
- e) Una vez que concluyó la adición del Co(NO₃)₂·6H₂O, se llevó a cabo la adición de 3.98 ml de la solución de (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, que también se adicionó gota a gota. Finalizada la adición se puso en marcha el equipo, dejando durante 24 horas en el rota vapor (figura 4.1). Se conserva una muestra del catalizador seco para someterla al análisis termogravimétrico.
- f) Se sometió a calcinación con temperatura de 650°C, en flujo de aire por 6 horas, con una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto. (Apéndice A)

Para preparar el catalizador bimetalico Co-Mo2:1/SiO₂ calcinado a 650°C se utilizó también el procedimiento anterior. Para los catalizadores bimetalicos (Co-Mo1:2/SiO₂ y Co-Mo 2:1/SiO₂) cuya temperatura de calcinación es de 800°C, se siguió también el procedimiento anterior, considerando que cambia la temperatura de calcinación; tiempo de calcinación; cantidad de precursor preparado y volumen de la solución que se agrega al soporte que se muestran en la tabla 3. (Apéndice B)

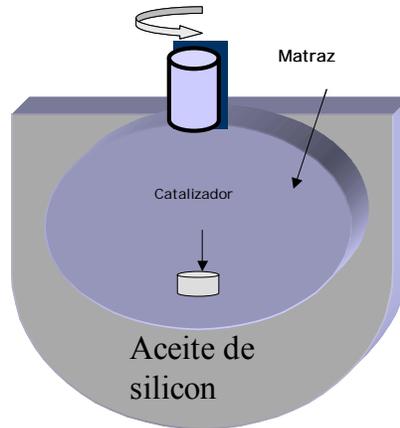


Figura 4.1 Rota Vapor. Equipo donde se realiza la impregnación de los catalizadores

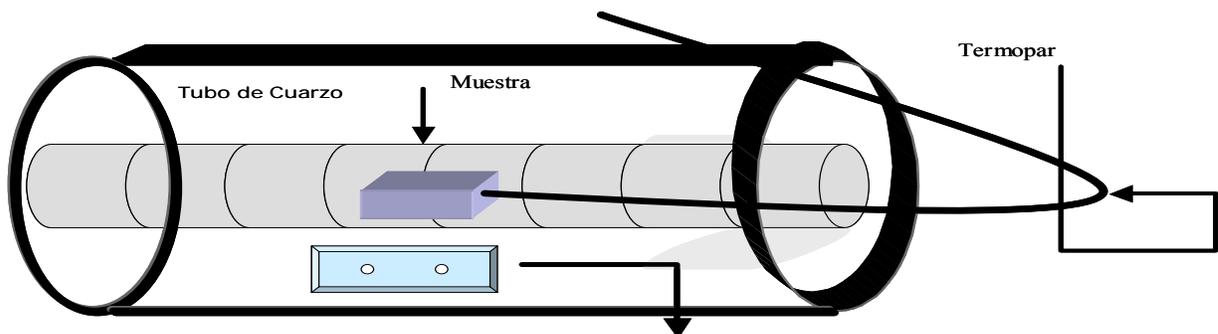


Figura 4.2 Horno Tubular. Equipo donde se realiza la calcinación de los catalizadores

4.2 Técnicas de Caracterización para los catalizadores

Para este trabajo de investigación se emplean técnicas para la caracterización de los catalizadores tales como Reducción a Temperatura Programada (RTP), difracción de rayos-X (DRX), fisisorción de nitrógeno, análisis termogravimétrico y microscopia electrónica de transmisión.

4.2.1 Análisis térmico

El análisis térmico es ampliamente usado para la caracterización de catalizadores, así como para comprender y obtener un conocimiento del comportamiento de los catalizadores con el efecto de la temperatura. Se utilizó el análisis termogravimétrico (TGA) y el análisis térmico diferencial (DTA) para la caracterización de los catalizadores con el objeto de observar la evolución termoquímica en la calcinación. El análisis se realiza en una balanza termogravimétrica STA (Simultaneous Thermal Analysis) 409 EP de Netzsch con una rampa de 10°C/min y tiempo de 90 minutos sin flujo. Con el TGA se identifican etapas de pérdida de peso de la muestra. Al mismo tiempo, con el DTA se observa los cambios térmicos de los materiales, también se observan los cambios energéticos que ocurren durante la calcinación.

4.2.2 Reducción a temperatura programada (RTP)

Se utilizó un equipo ISRI, modelo RIG 100 equipado con un detector de conductividad térmica (TCD), con un flujo de 100ml/min de una mezcla de gas especial de H₂ al 10% en Argón, se programó la temperatura con una rampa de 10°C /min, el consumo del hidrógeno se detectó como función de la temperatura.. Esta técnica es una herramienta importante para la caracterización del catalizador óxido metálico. El resultado del perfil de la RTP contiene información cualitativa y cuantitativa del estado de oxidación de las especies reducibles presentes.

En el RTP las especies de óxidos son reducidas siguiendo la reducción general (ecuación 9):



4.2.3 Fisisorción de nitrógeno

Se utilizó un equipo de adsorción de nitrógeno modelo Autosorb-1 de Quantacrome, con una temperatura de desgasificación de 120°C.

Para determinar el área específica se utilizó la fisisorción de nitrógeno y la ecuación de BET. Este equipo fue utilizado para observar el área superficial, así como el volumen de poro y el diámetro de poro de las muestras preparadas³¹.

4.2.4 Difracción de rayos -X

La difracción de Rayos X es una técnica de caracterización muy útil y se basa en la ley de Bragg, que consiste en hacer incidir radiación X con una determinada longitud de onda sobre una muestra. La difracción de rayos -X es una técnica no destructiva, analiza grandes áreas de la muestra y dependiendo tanto de los planos cristalinos del material como del ángulo de incidencia del haz de rayos-X, se obtendrá la difracción del mismo. La aplicación fundamental de la difracción de rayos-X es la identificación de las fases presentes de una muestra. Esta técnica de caracterización se realizó en un equipo Siemens D-500 para análisis de polvos.

4.3 Reacciones de estudio

4.3.1 Condiciones de operación

Una vez realizada la calcinación los catalizadores posteriormente se sometieron a reducción y después se llevaron a reacción. El primer grupo de catalizadores (Níquel, CoMo 2:1, Co-Mo1:2) cuya temperatura de calcinación fue de 650°C, se sometieron a reacción a la misma temperatura, con un flujo de 225ml/min al 5% de metano durante 2 horas. Al finalizar la reacción, se dejó en flujo de helio hasta que el reactor alcanzara la temperatura ambiente (figura 4.3).

El segundo grupo de catalizadores (Ni, CoMo2:1, Co-Mo1:2) calcinados a 800°C también fueron reducidos y posteriormente sometidos a una temperatura de reacción de 800°C con un flujo de 125 ml/min al 20% de metano durante 5 horas. Al finalizar la reacción, se dejó en flujo de helio hasta que el reactor alcanzara la temperatura ambiente.

4.3.2 Procedimiento de los experimentos catalíticos

- Se cargó el reactor con 50 mg de catalizador.
- Se sometió a reducción (a la temperatura señalada) en un flujo de H_2 al 10% vol. por dos horas.
- Se cerró la válvula del H_2 y se dejó en flujo de He hasta alcanzar la temperatura de reacción y se abrió la válvula de metano.
- Se llevo a cabo la reacción por el tiempo estipulado
- Se monitoreó el consumo de metano con un cromatógrafo de gases
- Al finalizar la reacción se cerró la válvula de metano y se dejó solo en flujo de helio hasta que se enfriara a temperatura ambiente.

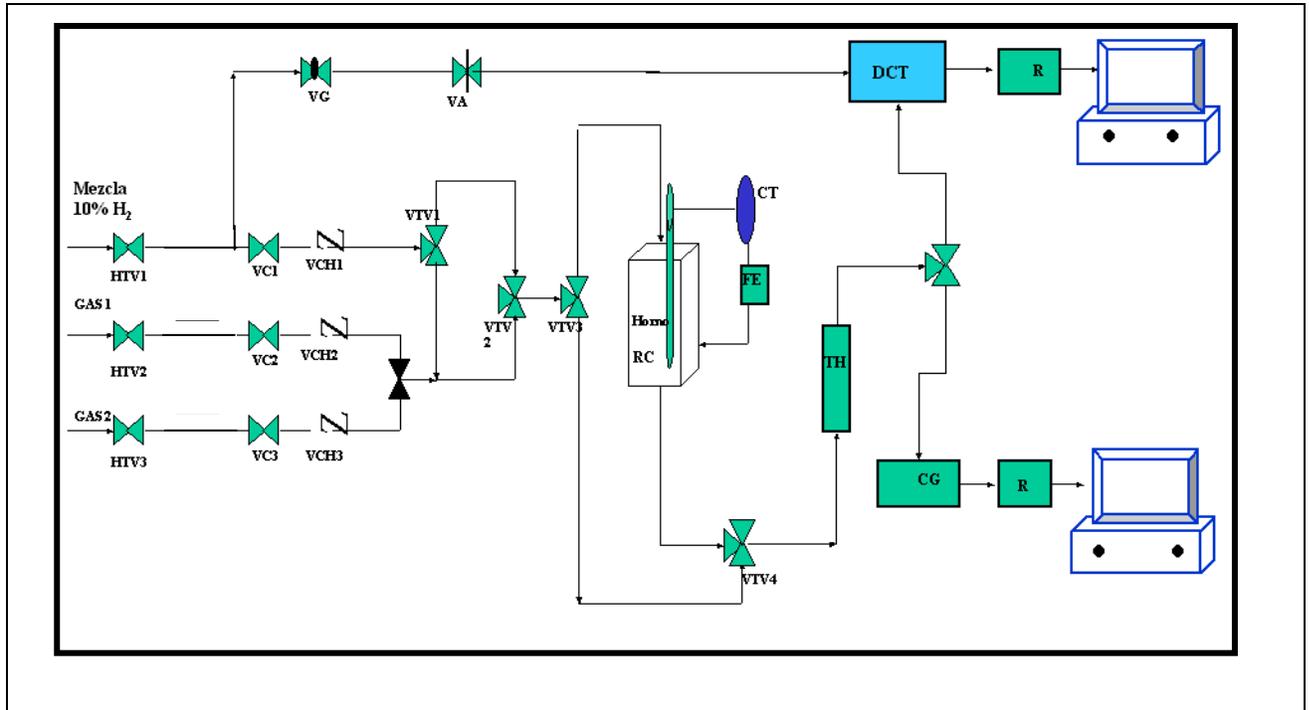


Figura 4.3 Diagrama de flujo del sistema de reacción

HV	Válvula manual	CT	Controlador de Temperatura
VC	Válvula controladora de flujo másico	FE	Fuente de Energía
VCH	Válvula Check	TH	Trampa de Humedad
VTV	Válvula de tres vías	CG	Cromatógrafo de Gases
VG	Válvula de globo	DTC	Detector de conductividad térmica
VA	Válvula de aguja	R	Registrador
RC	Reactor de cuarzo		

Capítulo V Resultados

5.1 Análisis termogravimétrico

5.1.1 Catalizadores monometálicos

TGA catalizadores de níquel

Se presentan los resultados del análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TGA-DTA), de los catalizadores monometálicos de níquel, cobalto, y molibdeno, con los precursores (fase activa soportada) de nitrato de níquel hexahidratado, nitrato de cobalto hexahidratado y heptamolibdato de amonio tetrahidratado respectivamente. Estos precursores se impregnaron en soporte de sílica precalcinado a dos temperaturas: 650°C y 800°C.

Estos análisis térmicos se realizaron en una balanza termogravimétrica STA (Simultaneous Thermal Analysis) 409 EP de Netzsch con una rampa de 10°C/min sin flujo de aire.

En este caso, el precursor (fase activa soportada) consiste de una mezcla de nitratos de níquel y agua, por tal motivo, al momento de la calcinación, el agua y los óxidos de nitrógeno se van desprendiendo y paulatinamente van presentando diferentes etapas en su evolución termoquímica conforme se incrementa la temperatura, tales etapas se presentan a continuación.

En la figura 5.1 y 5.2, se presentan los TGA-DTA del precursor de Ni (NO₃)₂.6H₂O que pertenece al catalizador de níquel soportado en sílice seco. En la figura 5.1 se muestra el resultado del análisis para el precursor del catalizador cuyo soporte fue previamente calcinado a 650°C, mientras que en la figura 5.2 el resultado corresponde al precursor del catalizador cuyo soporte fue previamente calcinado a 800°C. Lo anterior con la finalidad de observar los posibles cambios de las propiedades del soporte y su impacto en la conformación de la fase activa soportada. En dichas gráficas se observa una pérdida de peso del 35% que inicia a 100°C, esta pérdida se le atribuye a un proceso de desprendimiento de agua fisisorbida. Se observa que después de 400°C no se percibe pérdida de peso, lo cual es indicativo de que el material ya no elimina materia volátil por encima de esta temperatura (vapor de agua y óxidos de nitrógeno).

DTA catalizador de níquel

Se observa en la figura 5.1 dos cambios endotérmicos: el primer cambio ocurre a 210°C y se le atribuye a la pérdida de agua, el segundo cambio se presenta a 320°C atribuyéndose al desprendimiento de óxidos de nitrógeno, provenientes del precursor de nitrato de níquel

hexahidratado. Posteriormente, se observa que después de 600°C es solamente la recuperación de la propia línea base del equipo. Respecto a la figura 5.2 después de 300°C tampoco presenta ningún cambio solamente la recuperación de la línea base.

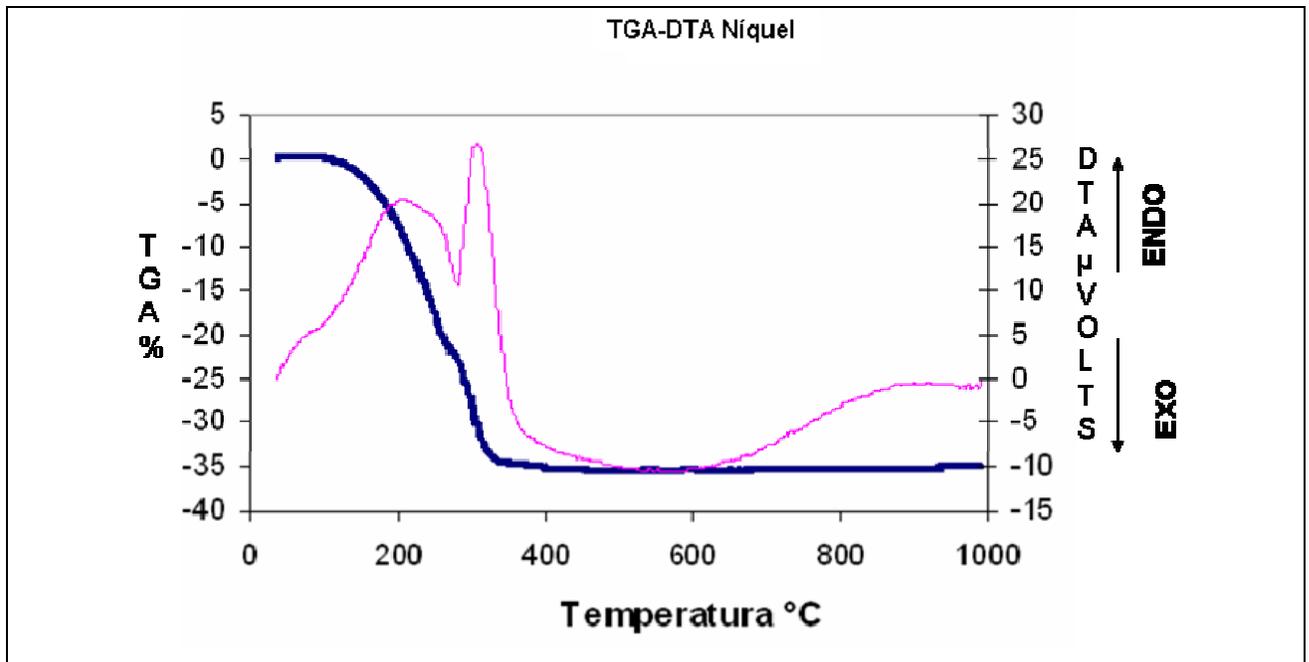


Figura 5.1 Evolución Termoquímica del precursor de níquel (solución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ con una carga metálica de 16.5%) impregnado sobre el soporte de SiO_2 (soporte precalcinado a 650°C).

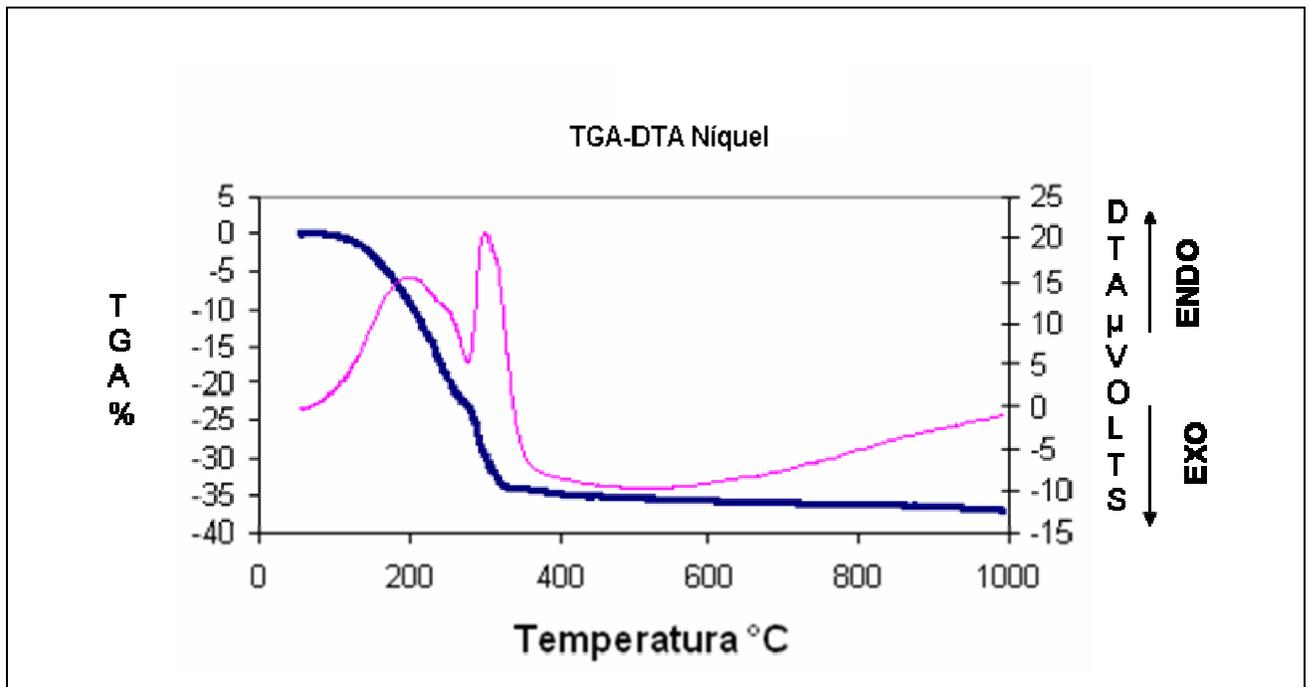


Figura 5.2 Evolución Termoquímica del precursor de níquel (solución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ con una carga metálica de 16.5%) impregnado sobre el soporte de SiO_2 (soporte precalcinado a 800°C).

TGA de los catalizadores de cobalto precalcinados a 650°C

En el caso de los catalizadores de cobalto, el precursor consiste de una mezcla de agua, y nitratos de cobalto.

En el TGA de la figura 5.3 se observan dos pérdidas de peso: la primera pérdida de peso es del 7% que sucede entre 40°C - 200°C , atribuible a un proceso de pérdida de agua, la segunda pérdida de peso es del 6% que se presenta en forma de escalón a 210°C . Esta segunda pérdida de peso se atribuye al desprendimiento de óxidos de nitrógeno.

En el TGA de la figura 5.4 se presentan dos pérdidas de peso: la primera es del 3.87% a 120°C que se atribuye a la pérdida de agua y la segunda pérdida de peso es del 11% que inicia en 220°C , nuevamente atribuible al desprendimiento de óxidos de nitrógeno.

TGA de los catalizadores de cobalto precalcinados a 800°C

El TGA de la figura 5.5 presenta dos pérdidas de peso: la primera pérdida de peso es del 15% y se presenta entre 80°C - 250°C , atribuibles a un proceso de deshidratación, la segunda pérdida de peso

es del 3%, que se observa después de 220°C. Esta segunda pérdida de peso se atribuye al desprendimiento de óxidos de nitrógeno, por lo que este TGA tiene una pérdida total del 18%.

En el TGA de la figura 5.6 solo se observan dos pérdidas de peso: la primera pérdida de peso es del 15% que sucede entre 80°C-230°C, atribuibles a la pérdida de agua. La segunda pérdida de peso es del 2.5%, que se observó después de 240°C, nuevamente atribuibles a el desprendimiento de óxidos de nitrógeno.

DTA de los catalizadores de cobalto precalcinados a 650°C

En la figura 5.3 y 5.4 se observan tres cambios endotérmicos: el primer cambio sucede a 120°C y se le atribuye a la pérdida de agua, el segundo cambio se ubica en 230°C, se asocia al desprendimiento de óxidos de nitrógeno y el tercer cambio es a 920°C, que se supone es la transformación de CoO_3 a CoO de acuerdo a lo que menciona Loweska³².

DTA de los catalizadores de cobalto precalcinados a 800°C

El DTA de la figura 5.5 se observan tres cambios endotérmicos: el primer cambio se observa a 180°C, se le atribuye a la pérdida de agua, el segundo cambio a 250°C, se asocia al desprendimiento de óxidos de nitrógeno, el tercer cambio sucede a 900°C y se supone es la transformación de CoO_3 a CoO ³².

En el DTA de la figura 5.7 se observan sólo dos cambios endotérmicos: el primer cambio a 240°C atribuible al desprendimiento de agua junto con óxidos de nitrógeno y el segundo a 920°C, se supone es la transformación de CoO_3 a CoO ³².

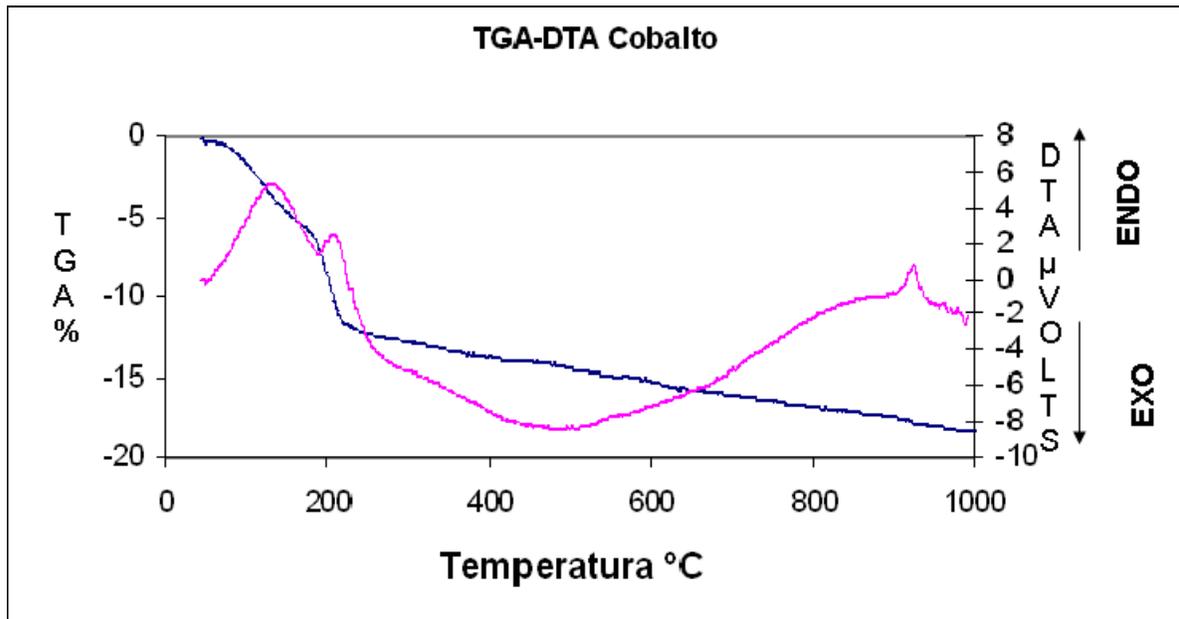
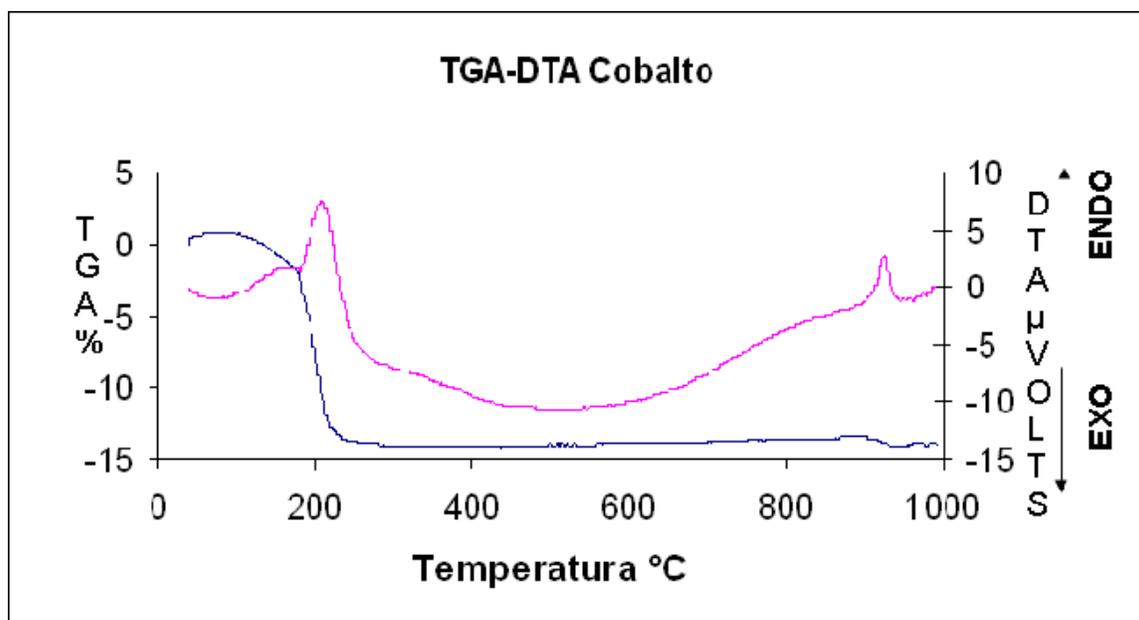


Figura 5.3 Evolución Termoquímica del precursor de cobalto $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ con una carga de 3.87% impregnado sobre el soporte de SiO_2 (soporte precalcinado a 650°C).



5.4 Evolución Termoquímica del precursor de níquel (solución de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ con una carga de 9.08%) impregnado sobre el soporte de SiO_2 (soporte precalcinado a 650°C).

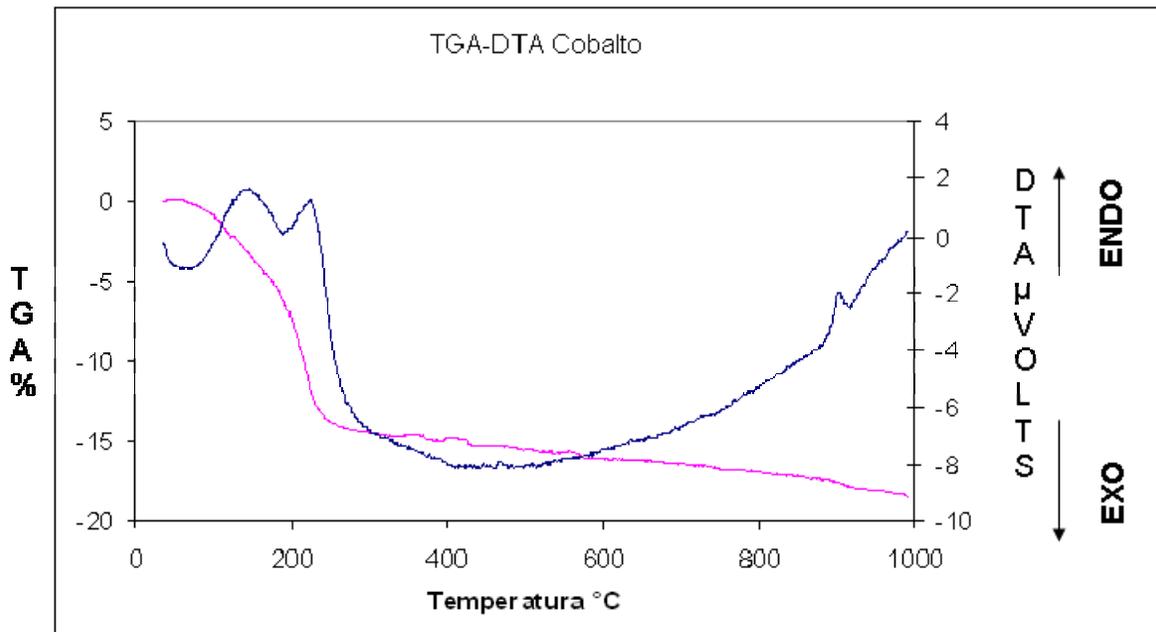


Figura 5.5 Evolución Termoquímica del precursor de cobalto (solución de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ con una carga metálica de 3.87%) impregnado sobre el soporte de SiO_2 (soporte precalcinado a 800°C).

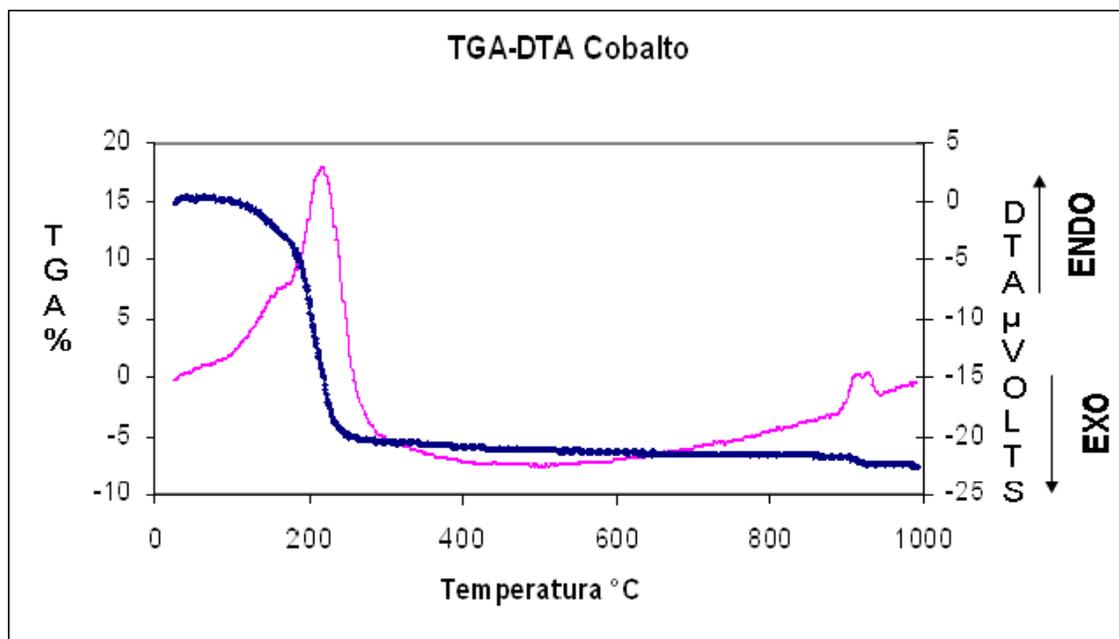


Figura 5.6 Evolución Termoquímica del precursor de cobalto (solución de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ con una carga metálica de 9.08%) impregnado sobre el soporte de SiO_2 (soporte precalcinado a 800°C).

TGA de los catalizadores de molibdeno precalcinados a 650°C y 800°C

En el TGA de la figura 5.7 se observaron pérdidas de peso: la primera pérdida de peso es del 5% en el intervalo de 40°C - 280°C, que se atribuyen a un proceso de deshidratación, otra pérdida de peso es del 13% que se encuentra entre 800°C-1000°C, por lo que la pérdida total de peso es del 20%.

En el TGA de la figura 5.8 se observan dos pérdidas de peso: la primera del 5% que se presenta entre 80°C-240°C atribuible a pérdida de agua, la segunda pérdida con un 14% es después de 800°C.

TGA de los catalizadores de molibdeno precalcinados a 800°C

En el TGA de las figuras 5.9 y 5.10 se observan dos pérdidas de peso la primera pérdida de peso es: del 10% y la otra del 7% estas ocurren a 240°C y 220°C respectivamente, estas pérdidas se le atribuyen a la pérdida de agua, la segunda pérdida de peso es del 15% y del 11 % ambas se presentan a 800°C respectivamente.

DTA de los catalizadores de molibdeno precalcinados a 650°C y 800°C.

Se observa en la figuras 5.7 y 5.8 que el efecto de la temperatura de calcinación del soporte de sílice con el mismo contenido metálico, cambia la evolución termoquímica de la conformación cristalina del molibdeno soportado. También se ve que el contenido metálico afecta la evolución termoquímica del molibdeno, esto se observa en las figuras 5.7, 5.8, 5.9 y 5.10.

Ramaswany y col.³³ proponen que la descomposición del heptamolibdato de amonio consiste de desprender H_2O y NH_3 ($(NH_4)_2 O$) transformándose en dos intermediarios el primero es $11(NH_4)_2 O 4(MoO_3)_7$, el segundo es $7(NH_4)_2 O 4(MoO_3)_7$, hasta la obtención del MoO_3 también menciona que el $(MoO_3)_7$ que proviene del precursor heptamolibdato de amonio permanece intacto hasta una temperatura de 250°C, esto hasta que alcanza la temperatura de 350°C donde se obtiene el trióxido de molibdeno. Las rutas que propone Ramaswany para la obtención del trióxido de molibdeno se presentan en el apéndice B.

Por otro lado en este mismo artículo hace referencia que Erdey y col. proponen que $(NH_4)_6(Mo_7O_{24}) \cdot 4H_2O$ se deshidrata alrededor de 40 a 170°C, entonces se descompone a $6NH_3 \cdot 7MoO_3$ alrededor de 170 a 260°C y finalmente obtener MoO_3 alrededor de 400°C

En las figuras 5.8, 5.9 y 5.10 se observa un cambio endotérmico que se asocia a la pérdida de agua a 120°C, el segundo cambio sólo se observa en las figuras 5.8 y 5.9 este cambio es exotérmico y se presenta a 240°C, atribuible al desprendimiento de NH_3 .

Posteriormente para las figuras 5.8, 5.9 y 5.10 se presenta un tercer cambio exotérmico entre 300°C y 400°C atribuible a la formación de cristales de MoO₃ (provenientes de la fase MoO₃-II)³⁴, un cuarto cambio exotérmico se observa en la figura 5.8 a 700°C, mientras en las figuras 5.9 y 5.10 el cambio exotérmico sucede a 650°C, **que se supone es un cambio de conformación cristalina del óxido de molibdeno**³⁴. Se observa a partir de 800°C una amplia señal endotérmica asociada con la pérdida de peso que se verifica en el mismo intervalo de temperatura, que se le atribuye a la formación de deficiencias de oxígeno (MoO_{3-δ}) generándose desprendimiento de oxígeno gaseoso³².

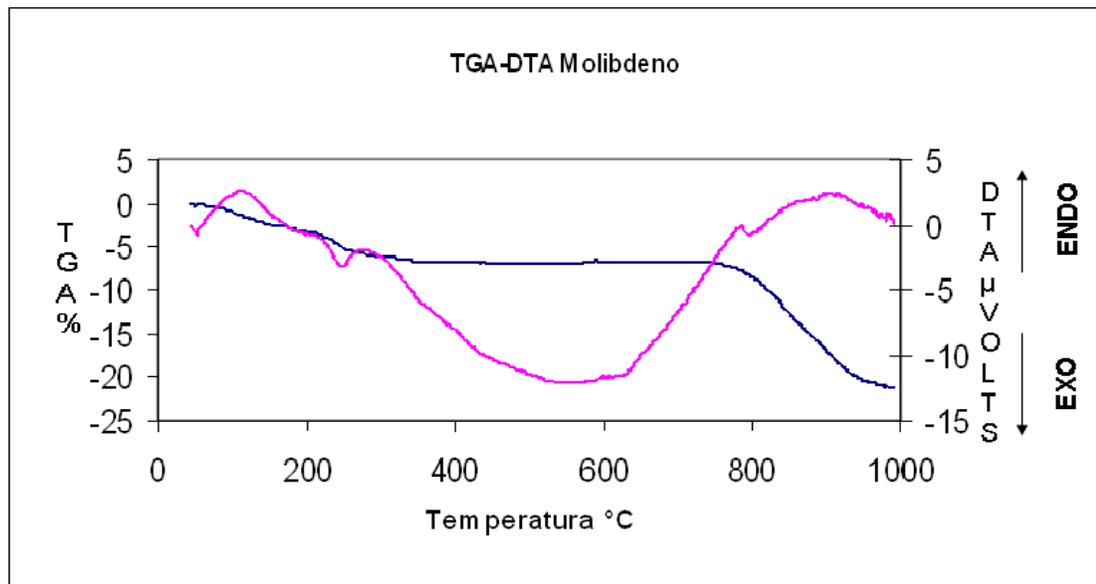


Figura 5.7 Evolución Termoquímica del precursor de molibdeno (solución de (NH₄)₆Mo₇O₂₄ con una carga de 12.6%) impregnado sobre el soporte de SiO₂ (soporte precalcinado a 650°C).

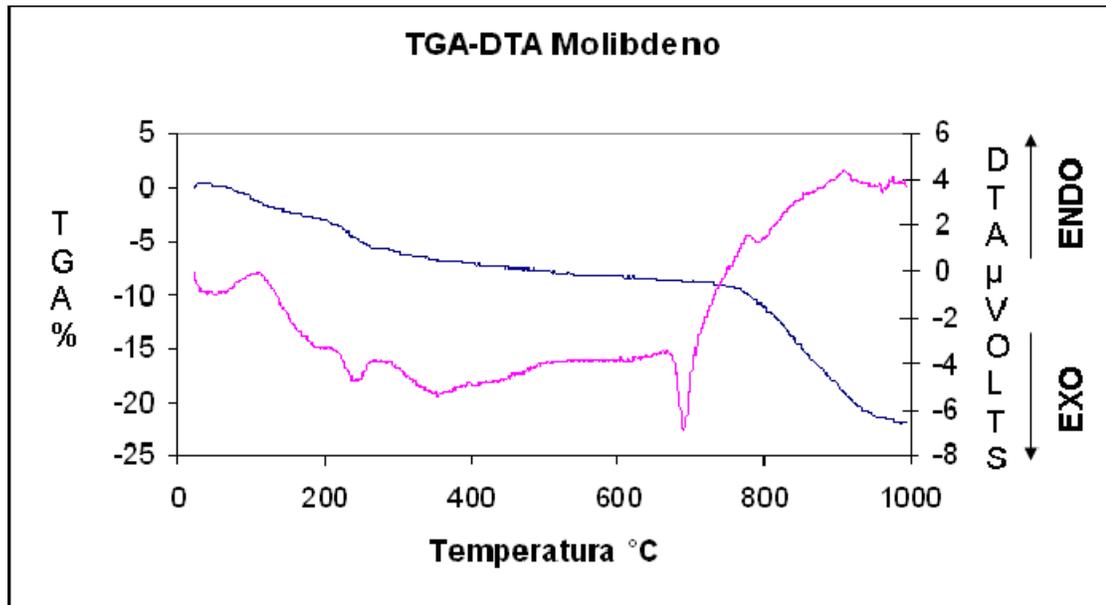


Figura 5.8 Evolución Termoquímica del precursor de molibdeno (solución de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ con una carga de 7.36%) impregnado sobre el soporte de SiO_2 (soporte precalcinado a 650°C).

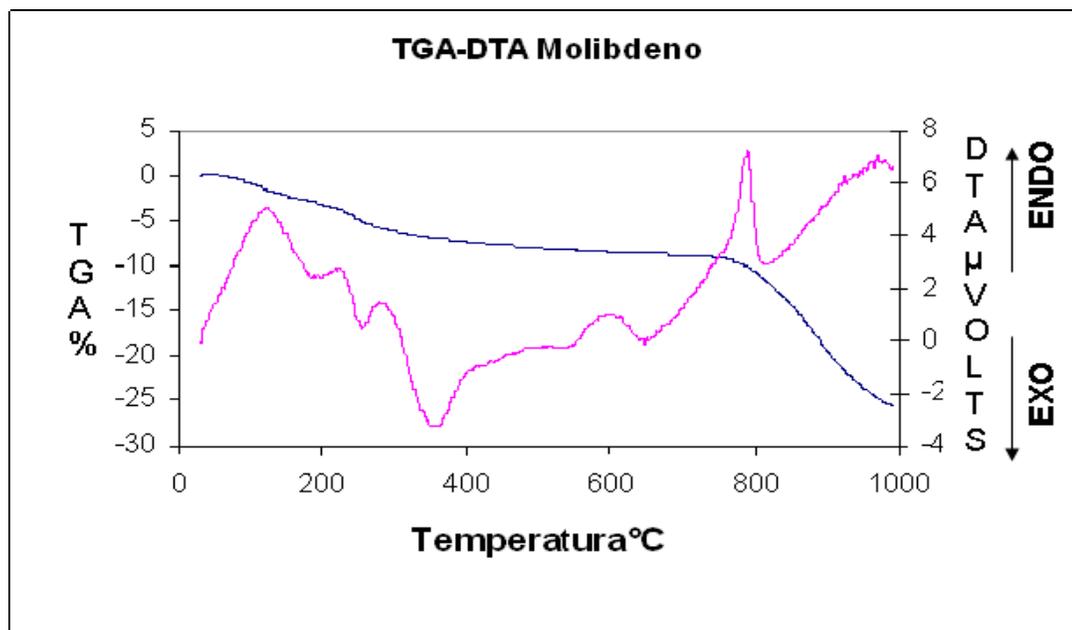


Figura 5.9 Evolución Termoquímica del precursor de molibdeno (solución de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ con una carga de 12.6%) impregnado sobre el soporte de SiO_2 (soporte precalcinado a 800°C).

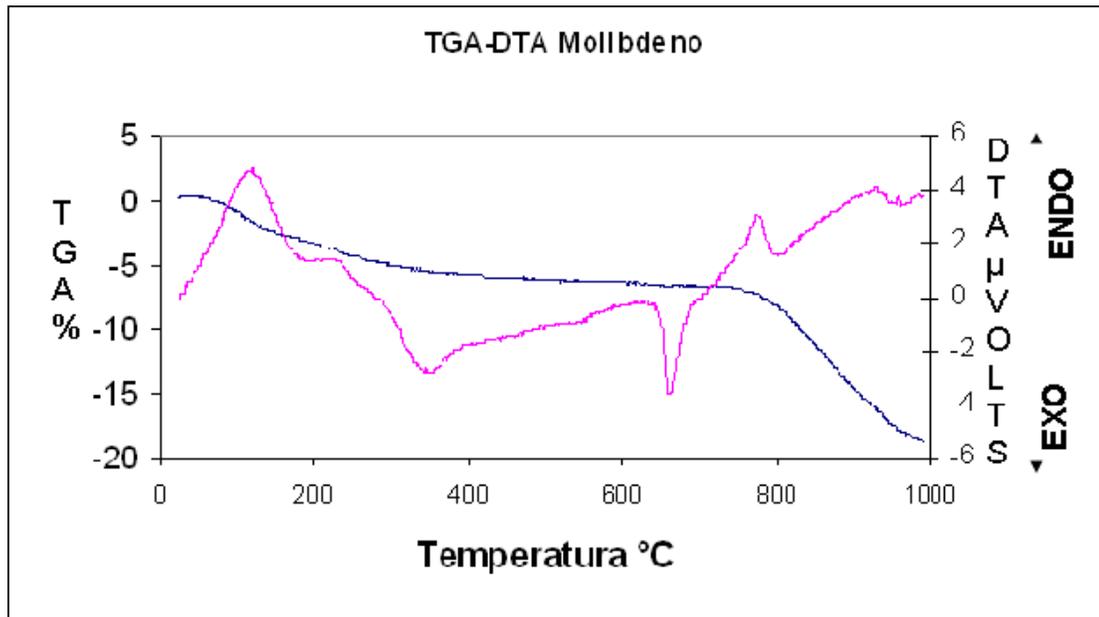


Figura 5.10 Evolución Termoquímica del precursor de molibdeno (solución de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ con una carga de 7.36%) impregnado sobre el soporte de SiO_2 (soporte precalcinado a 800°C).

En otra referencia Ramaswamy menciona que en el MoO_3 existe como una variedad de óxidos, hidróxidos y cristales hidratados, además dice que existen tres diferentes cristales polimorfos del trióxido de molibdeno y que estos son estables: ortorrómbico $\alpha\text{-MoO}_3$, $\beta\text{-MoO}_3$ y la fase meta estable $\text{MoO}_3\text{-II}$, y estas fases han sido reportadas por otros autores³⁴. En este artículo se menciona que entre 160°C y 230°C hay un proceso de deshidratación y la presencia de una fase amorfa, y que alrededor de 350°C empieza la formación de microcristales. Se señala que el crecimiento del tamaño de los cristales va aumentando con el incremento de la temperatura, y también se hace mención de la posible formación de la fase $\text{MoO}_3\text{-II}$ a 400°C y la transformación de esta fase a $\alpha\text{-MoO}_3$ a temperaturas mayores de 400°C ³⁴.

Baker reportó la presencia de la fase $\text{MoO}_3\text{-II}$, así como la conversión de esta fase a $\alpha\text{-MoO}_3$. El menciona que entre 250°C - 320°C el tamaño y número de estos grupos se forman después de la deshidratación incrementándose en tamaño rápidamente.

5.1.2 Catalizadores bimetálicos con soporte precalcinado a 650°C.

Para estos catalizadores, los precursores constan de nitratos cobalto, heptamolibdatos de amonio y agua, estos catalizadores también van presentando cambios conforme se aumenta la temperatura.

En las figuras 5.11 y 5.12 se muestran el TGA y DTA de los catalizadores bimetálicos Co:Mo 1:2 y Co:Mo 2:1 a 650°C.

En el TGA de la figura 5.11 se observan tres pérdidas de peso: la primera pérdida de peso es del 3.8%, que ocurre entre 100°C-180°C, atribuible a la pérdida de agua, la segunda es del 7% y sucede entre 200-240°C, la última pérdida de peso es del 4%.y esta sucede después de 900°C, se asocia a la liberación de oxígeno del trióxido de molibdeno.

En el DTA de la figura 5.11 se observan tres cambios: el primer cambio es endotérmico, sucede a 120°C atribuibles a un proceso de deshidratación, el segundo cambio es exotérmico ocurriendo a 240°C, este cambio con pérdida de peso se asocia al desprendimiento del NH₃ que proviene del precursor de heptamolibdato de amonio. Otro cambio que se observa es a 900°C, se supone que este cambio exotérmico se debe a una conformación cristalina del molibdeno-cobalto.

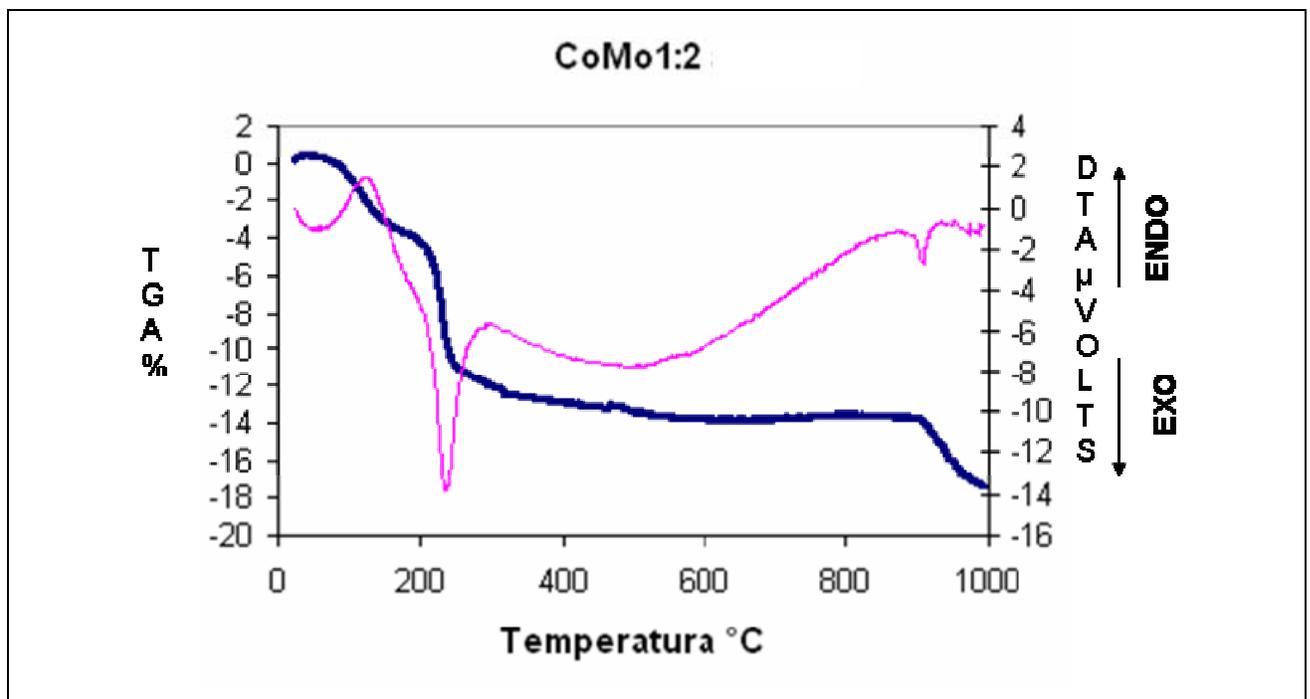


Figura 5.11 Evolución Termoquímica de los precursores de cobalto-molibdeno con una carga metálica de 3.87% de cobalto y 12.61% de molibdeno impregnado sobre el soporte de SiO₂ (soporte precalcinado a 650°C).

En el TGA de la figura 5.12 se observan tres pérdidas de peso: la primera pérdida es del 8% que sucede entre 100°C-200°C que se vincula con la pérdida de agua, la segunda pérdida es del 6% que ocurre entre 200°C-240°C y la última sucede después de 900°C, se asocia a la liberación de oxígeno.

En el DTA de la figura 5.12 se observan dos cambios: el primer cambio es endotérmico a 150°C, atribuible a la pérdida de agua, el segundo cambio es exotérmico ubicado a 240°C, este cambio con pérdida de peso se asocia al desprendimiento del NH₃ que proviene del heptamolibadato de amonio.

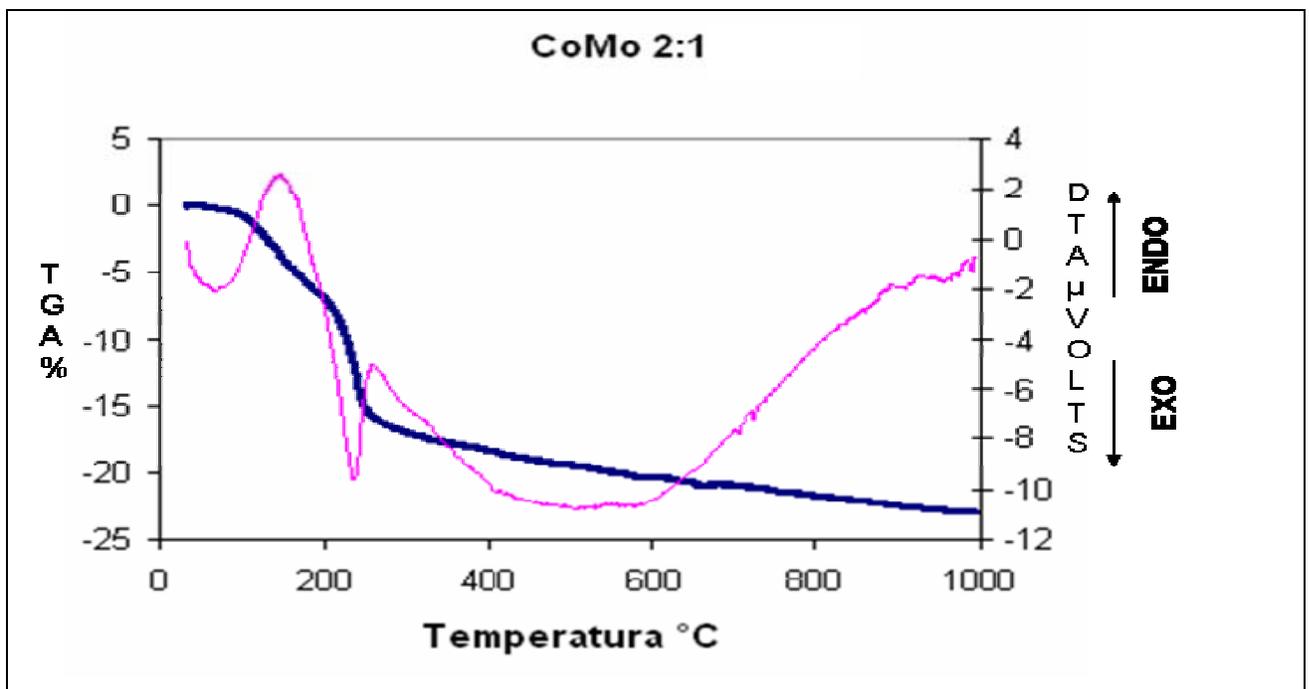


Figura 5.12 Evolución Termoquímica de los precursores de cobalto-molibdeno con una carga metálica de 9.08% de cobalto y 7.36% de molibdeno impregnado sobre el soporte de SiO₂ (soporte precalcinado a 650°C)

5.1.3 Catalizadores bimetálicos con soporte precalcinados a 800°C.

En el TGA de la figura 5.13 se muestran el TGA del catalizador bimetálicos Co:Mo 1:2, donde se puede apreciar varias pérdidas de peso: la primera pérdida de peso es del 6%, que ocurre entre 90°C-130°C, atribuible al agua libre, la segunda pérdida es del 8% ocurriendo entre 210°C-240°C y la última es del 6% que ocurre después de 800°C, que se asocia a la pérdida de oxígenos.

El DTA de la figura 5.13 se observan varios cambios, el primero se trata de un cambio endotérmico a 150°C, que se atribuye a la pérdida de agua, el segundo es un cambio exotérmico en 240°C, este cambio con pérdida de peso se le asocia al NH₃ amonio proveniente del precursor heptamolibadato de amonio por último, se observa un cambio exotérmico a 800°C, que se supone es una conformación cristalina del molibdeno-cobalto.

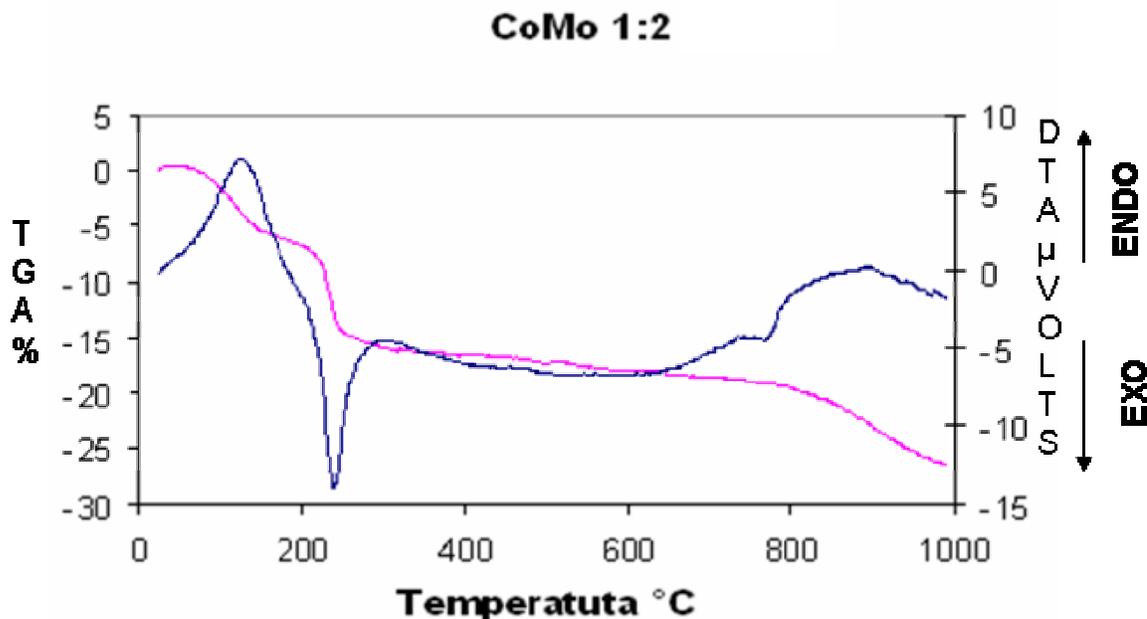


Figura 5.13 Evolución Termoquímica de los precursores de cobalto-molibdeno con una carga metálica de 3.87% de cobalto y 12.61% de molibdeno, impregnado sobre el soporte de SiO₂ (soporte precalcinado a 800°C).

En el TGA de la figura 5.14 se observan tres pérdidas de peso: la primera pérdida es del 15% que ocurre entre 80°C-200°C, la segunda pérdida es del 10% que está en 210°C-240°C, después de 300°C se observa la recuperación de la línea base.

En el DTA de esta misma figura se observa un cambio endotérmico a 150°C que se le atribuye a un proceso de deshidratación, el segundo cambio es exotérmico que ocurre en 240°C este cambio con pérdida de peso se asocia al NH₃ proveniente del precursor heptamolibadato de amonio.

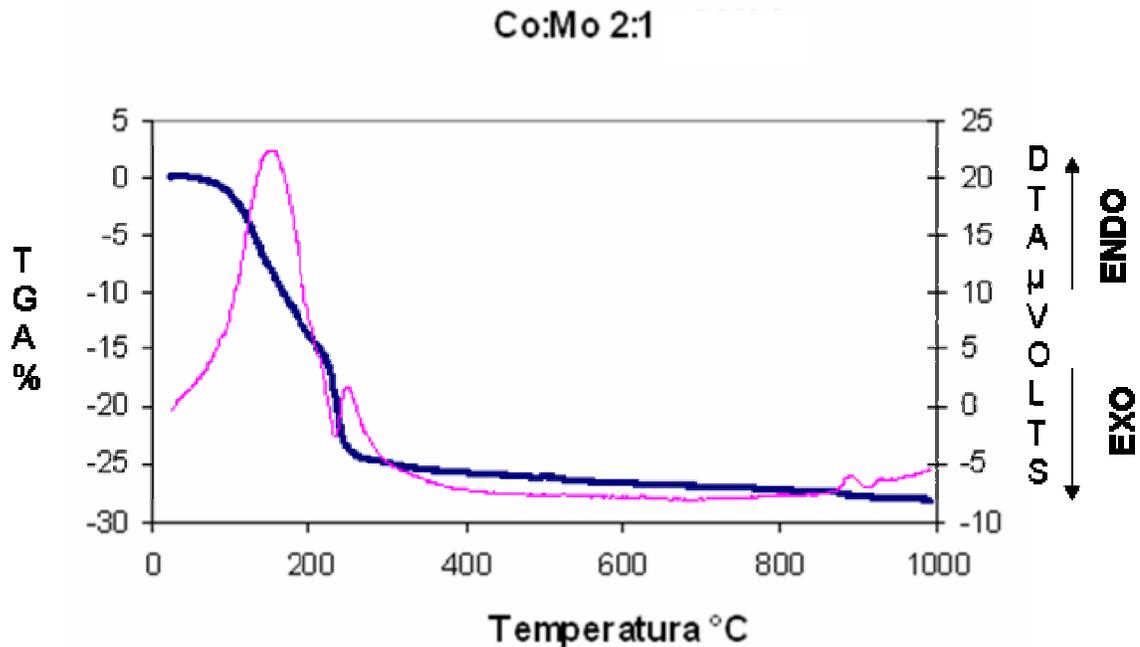


Figura 5.14 Evolución Termoquímica de los precursores de cobalto-molibdeno con una carga metálica de 9.08% de cobalto y 7.36% de molibdeno impregnado sobre el soporte de SiO_2 (soporte precalcinado a 800°C).

Resumen de resultados

La idea principal de haber realizado el TGA-DTA es el de observar los cambios térmicos de las fases activas soportadas (níquel, cobalto, molibdeno y cobalto-molibdeno) y el de ver si ocurre algún efecto importante en las temperaturas de calcinación 650°C y 800°C .

En el caso de los catalizadores de níquel previamente calcinados a 650°C y 800°C se observan sólo cambios en el intervalo de $100\text{-}400^\circ\text{C}$, por lo que en el momento en que se lleva la calcinación no ocurre algún cambio en las temperaturas de estudio (650°C y 800°C).

Para los catalizadores de cobalto los principales cambios ocurrieron entre $50\text{-}300^\circ\text{C}$ y un cambio endotérmico a 950°C que se le atribuye al cambio de CoO_3 a CoO .

En cambio para los catalizadores de molibdeno los cambios principales se encuentran el intervalo de $50\text{-}400^\circ\text{C}$ que se le que se asocia a la pérdida de agua, a la presencia de amonio y a la formación de MoO_3 . Anteriormente se mencionaron que los cambios térmicos que sufre el molibdeno se asocian a una fase amorfa, a formación de pequeños cristales hasta la obtención del trióxido de

molibdeno. Se observó en las figuras 5.6, 5.9 y 5.10 una señal exotérmica a la temperatura de 350°C, que nos indica la presencia del Mo_3O , además se observó que en la figura 5.9 esta señal es más amplia que en las figuras 5.9 y 5.10 por lo que suponemos que esto se debe a la cantidad de molibdeno presente. Otra señal exotérmica que se hace presente en las tres figuras anteriores es la que se encuentra a 650°C y 700°C, **que sólo se puede especular que es un arreglo estructural de la propia muestra.**

Se observa a partir de 800°C una amplia señal endotérmica asociada con la pérdida de peso que se verifica en el mismo intervalo de temperatura, que se atribuye a la formación de deficiencias de oxígeno ($\text{MoO}_{3-\delta}$) generándose desprendimiento de oxígeno gaseoso.

Finalmente se realizaron los TGA-DTA de los catalizadores bimetálicos, se observó que al poner en contacto los precursores de cobalto y molibdeno los átomos de estos interactuaron entre sí y no con el soporte. En los catalizadores bimetálicos con 12.61 % (figura 5.11 y 5.13) de molibdeno presentan un cambio exotérmico, en la figura 5.11 este cambio ocurre a 900°C, mientras que en la figura 5.13 el cambio se ubica a 800°C, suponemos que estos cambios suceden por alguna conformación cristalina del Co-Mo.

5.2 Reducción a temperatura programada (RTP)

5.2.1 RTP catalizadores de níquel calcinados a 650°C y 800°C

Como se muestra en las figuras 5.15 y 5.16, aparecen dos picos; el primero a 285°C que se atribuye a una reducción superficial del catalizador de níquel. El segundo pico inicia a 350°C y termina en 600°C, y el máximo en la señal de reducción es a 450°C. Esta segunda señal se asocia con la reducción del óxido de níquel cuando el H_2 va cubriendo y siendo adsorbido hacia el interior de los cristales soportados³⁵.

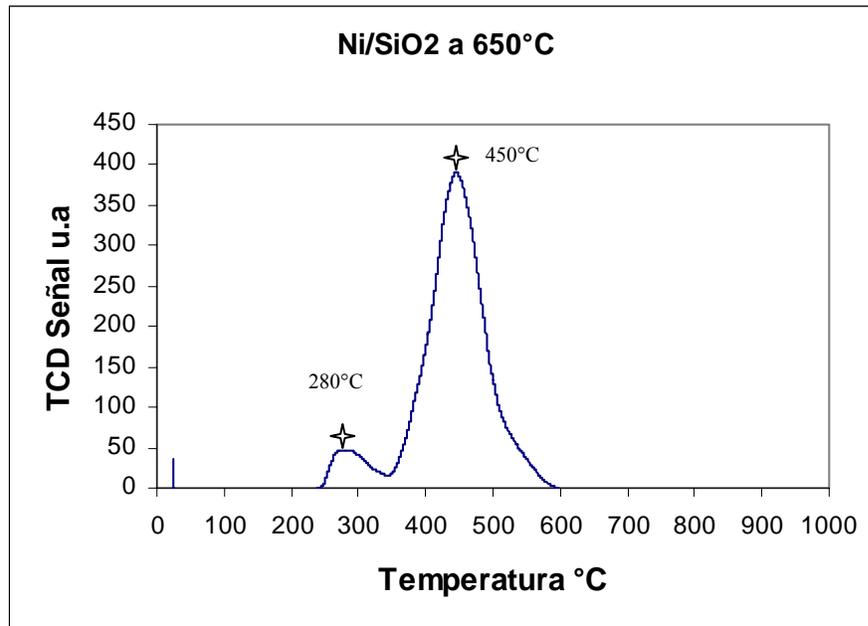


Figura 5.15 Reducción a temperatura programada del catalizador de níquel calcinado a 650°C, velocidad de calentamiento 10°C/min

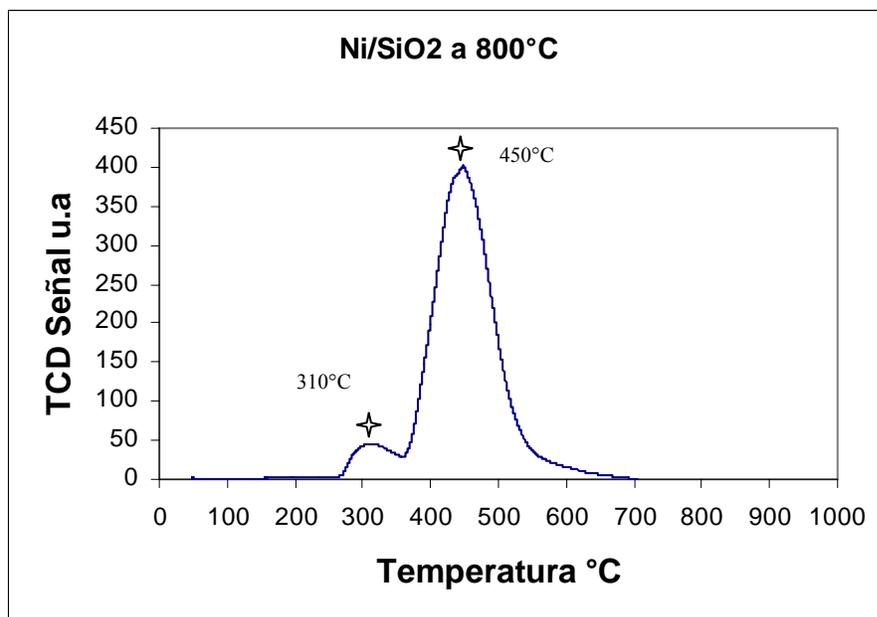


Figura 5.16 Reducción a temperatura programada del catalizador níquel calcinado a 800°C, velocidad de calentamiento 10°C/min

Los resultados del análisis de reducción a temperatura programada de los catalizadores de níquel que se obtuvieron en el presente trabajo indican que la posición del máximo en la señal de reducción es de 450°C a diferencia por los resultados reportados por otros autores, como Sheng-Chung y col.³⁵ que reportan un máximo en la señal de reducción de 400°C (tabla 4 Apéndice B). Observando que el efecto de temperatura de calcinación no causa ningún cambio en la posición de la señal del pico de reducción.

5.2.2 RTP de los catalizadores Co/SiO₂ calcinados a 650°C y 800°C.

Se realizaron RTP a cada muestra de catalizador de cobalto y molibdeno para determinar su comportamiento individual durante la reducción y así establecer la correspondencia de cada pico de reducción con el catalizador bimetalico Co-Mo. A continuación se muestran los RTP de los catalizadores monometálicos de cobalto y molibdeno que fueron calcinados a 650°C y 800°C.

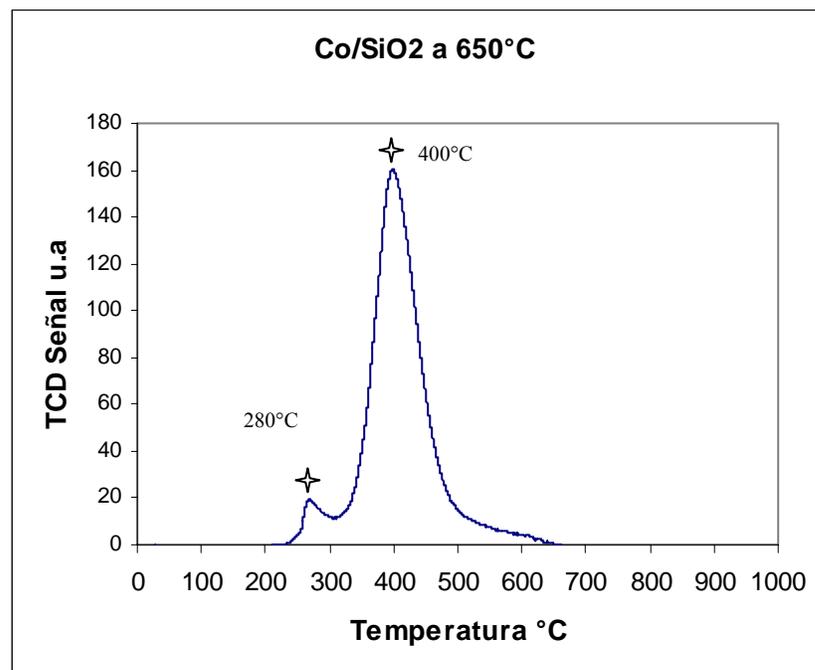


Figura 5.17 Reducción a temperatura programada del catalizador monometálico de cobalto con 3.87% de metal, calcinado a 650°C, velocidad de calentamiento 10°C/min

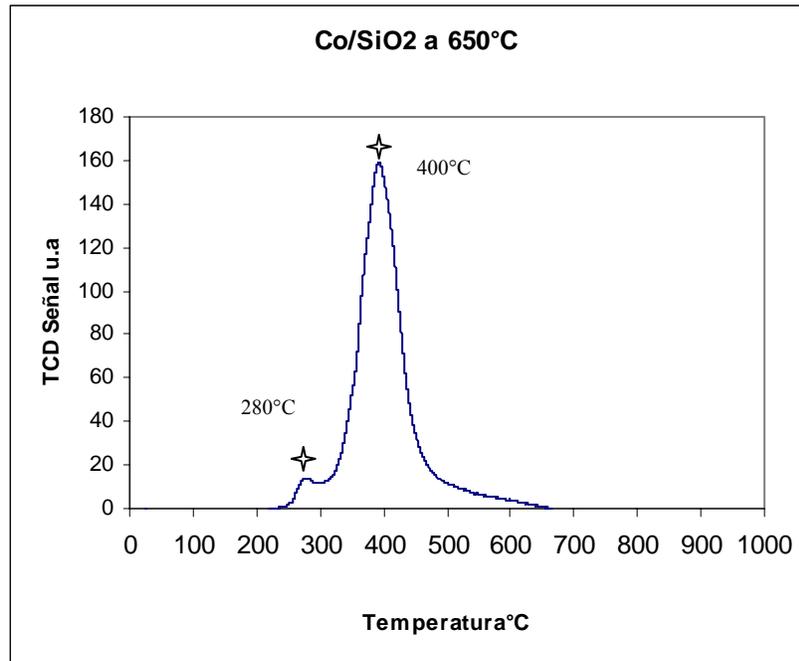


Figura 5.18 Reducción a temperatura programada del catalizador monometálico de cobalto con 9.08% de metal, calcinado a 650°C, velocidad de calentamiento 10°C/min

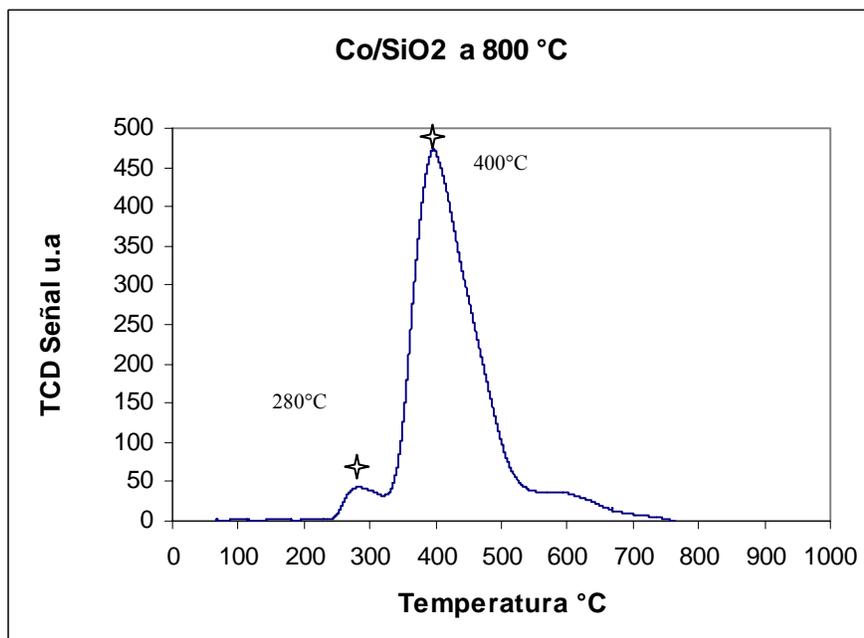


Figura 5.19 Reducción a temperatura programada del catalizador monometálico de cobalto con 3.87% de metal, calcinado a 800°C, velocidad de calentamiento 10°C/min

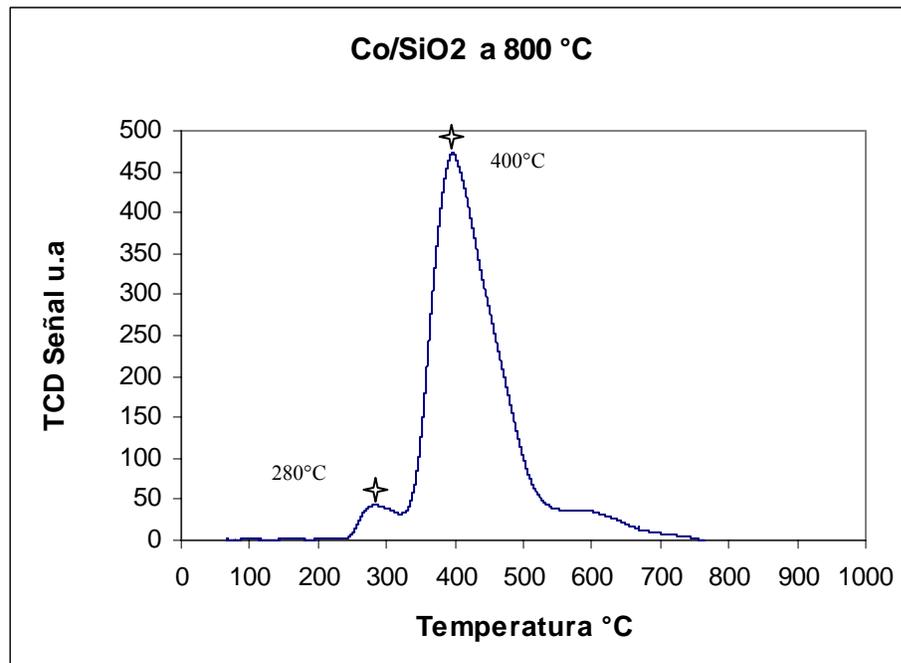


Figura 5.20 Reducción a temperatura programada del catalizador monometálico de cobalto con 9.08% de metal, calcinado a 800°C, velocidad de calentamiento 10°C/min

Los perfiles de reducción de los catalizadores monometálicos de Co/SiO₂, se muestran en las figuras 5.17, 5.18, 5.19 y 5.20. En estas gráficas se observan dos picos, el primero a 280°C, que se refiere a la reducción superficial de las especies de Co sobre el catalizador. El segundo pico es la reducción de óxido de cobalto, cuando el H₂ va cubriendo y siendo adsorbido hacia el interior del cristal, y el máximo en la reducción de la señal es a 400°C.

5.2.3 RTP de los catalizadores Mo/SiO₂ calcinados a 650°C y 800°C.

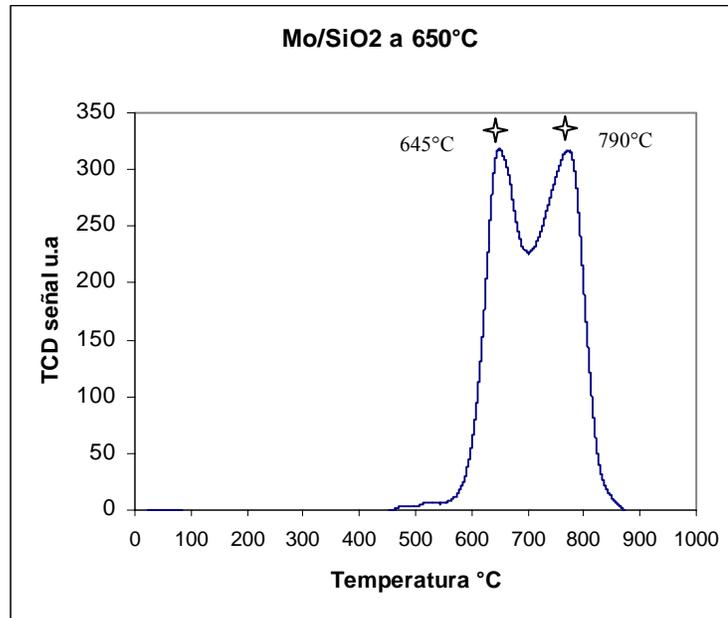


Figura 5.21 Reducción a temperatura programada del catalizador monometálico de molibdeno con 12.61% de metal, calcinado a 650°C, velocidad de calentamiento 10°C/min

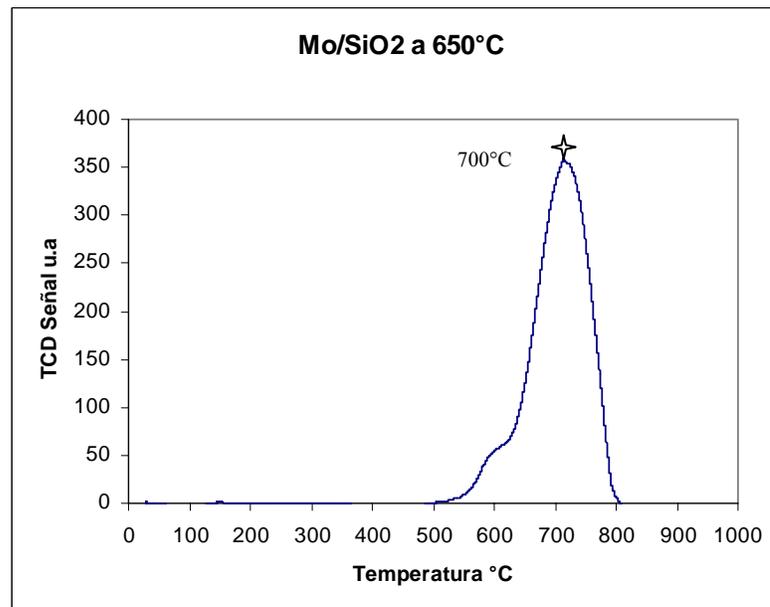


Figura 5.22 Reducción a temperatura programada del catalizador monometálico con 7.36% de metal, calcinado a 650°C, velocidad de calentamiento 10°C/min.

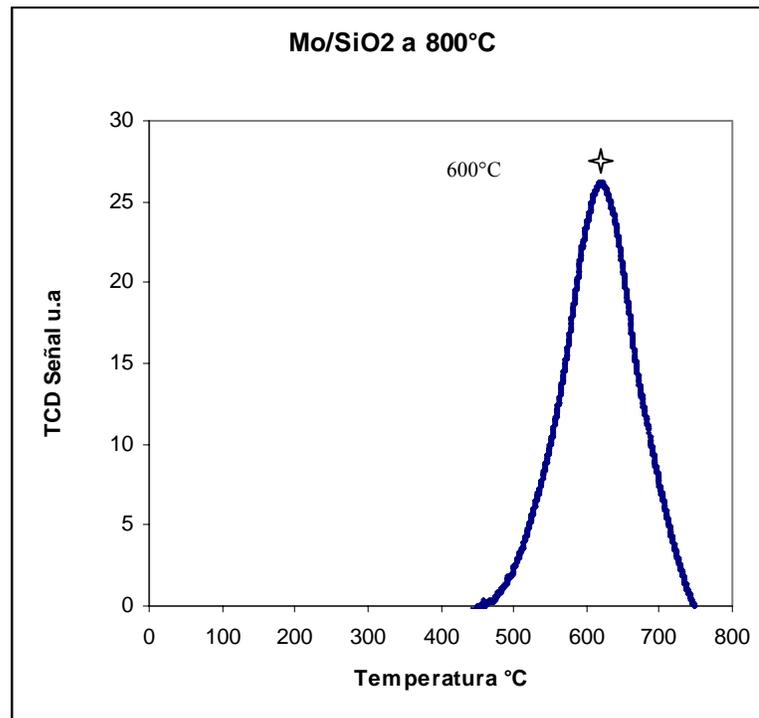


Figura 5.23 Reducción a temperatura programada del catalizador monometálico de molibdeno con 12.61% de metal, calcinado a 800°C, velocidad de calentamiento 10°C/min.

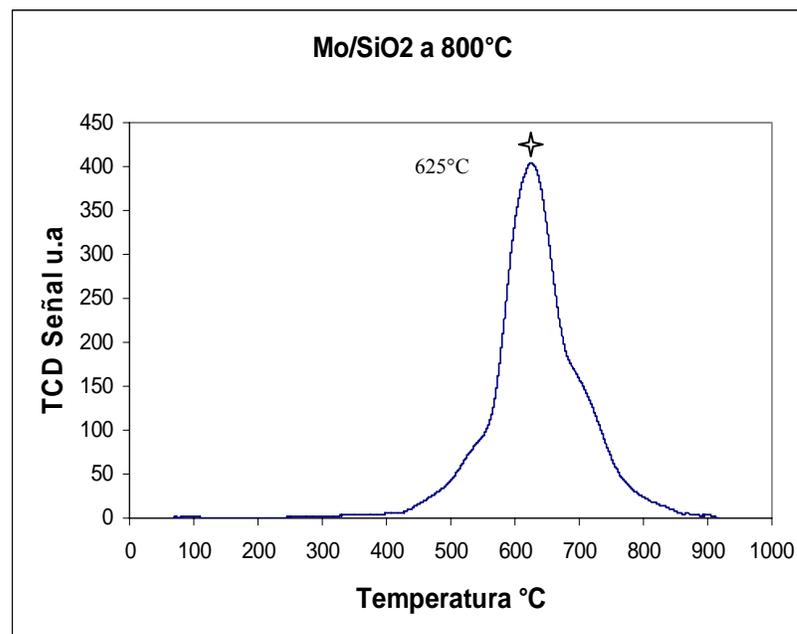
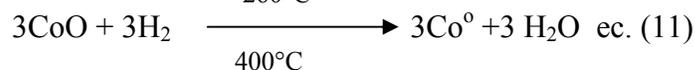
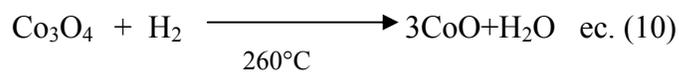


Figura 5.24 Reducción a temperatura programada del catalizador monometálico de molibdeno con 7.36% de metal, calcinado a 800°C, velocidad de calentamiento 10°C/min.

En el caso del catalizador de Mo/SiO₂, en la reducción del óxido de molibdeno a molibdeno aparece un solo pico (figuras 5.22, 5.23, 5.24). Se hace la suposición de que aquí la reducción se realizó en un solo paso, y no se detectó la presencia de otros estados de oxidación del molibdeno^{36,37}. En la figura 5.21, aparecen dos picos, el primer pico aparece a 650°C y es la reducción de Mo (+6) a Mo (+4) y el segundo pico aparece a 800°C, se supone es la reducción de MoO₂ a Mo⁰ por lo que aquí se considera una reducción en dos pasos⁴³ o a que el molibdeno puede alcanzar temperaturas de reducción más altas, así como lo reportan Kosotova y col.³⁷

Las reacciones siguientes muestran las etapas que están presentes en el momento que se llevó a cabo la reducción de un catalizador de cobalto y molibdeno. El catalizador de cobalto inicia con la fase Co₃O₄ y concluye con la obtención del Co metálico, el catalizador de molibdeno inicia con MoO₃ y finaliza con Mo metálico^{38,39} (ver apéndice B).

Etapas de reducción del catalizador de cobalto⁴⁰



Etapas de reducción del catalizador de molibdeno⁴¹



5.2.4 RTP de los catalizadores bimetálicos calcinados 1:2 a 650°C y 800°C.

El catalizador CoMo soportado sobre SiO₂, es óptimo para la producción de nanotubos de pared simple, ya que otros soportes tales como la alumina o MgO, inducen a la segregación del Co y Mo, por lo que esto limita la interacción de los átomos de cobalto con los átomos de molibdeno⁴².

En las figuras de RTP para el cobalto y el molibdeno sólo se observan temperaturas para el máximo de la señal de consumo de hidrógeno para cada especie. En el caso del cobalto el máximo de la señal es a 400°C y para el molibdeno la máxima señal es entre 600°C y 900°C.

De acuerdo al RTP de los catalizadores bimetálicos CoMo 1:2/SiO₂ (figura 5.25 y 5.26), se puede apreciar que en estas muestras, se observa una sola señal de reducción sin observar la señal de reducción de sólo cobalto (400°C). Se observa sólo una señal que se encuentra en el intervalo de temperaturas de 600°C a 900°C que corresponde a la reducción del molibdeno. La ausencia de la

señal de reducción de cobalto en este catalizador bimetalico puede atribuirse a la interacción entre el óxido de cobalto y el óxido de molibdeno. Para este caso se ha propuesto que la adición de óxido de molibdeno al óxido de cobalto inhibe la reducción de las especies de Co debido a que el Mo^{+6} polariza los enlaces $\text{Co}-\text{O}$, haciendo éste más iónico, por lo que el pico de reducción del cobalto no se hace presente⁴².

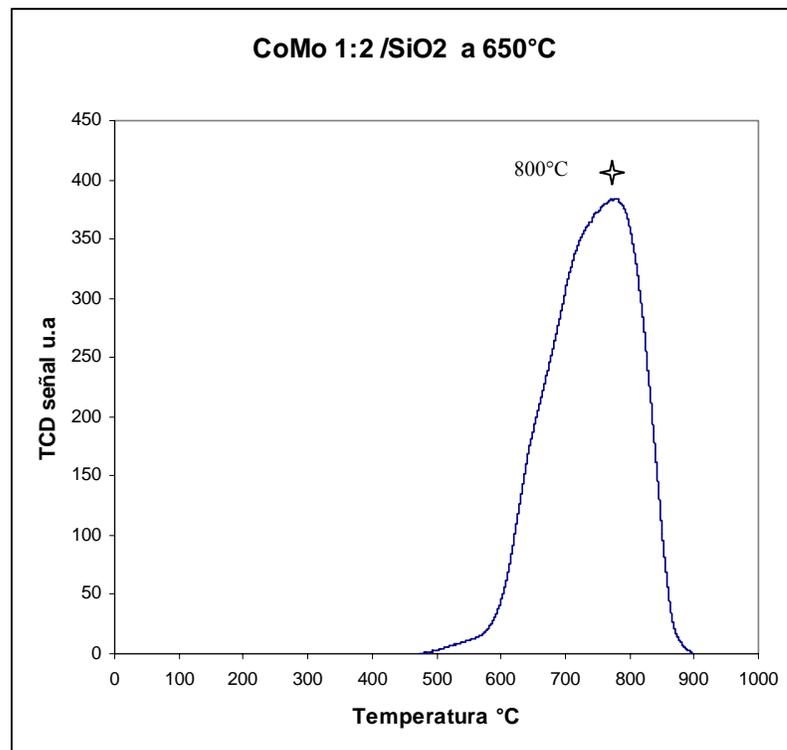


Figura 5.25 Reducción a temperatura programada del catalizador bimetalico calcinado a 650°C, velocidad de calentamiento 10°C/min

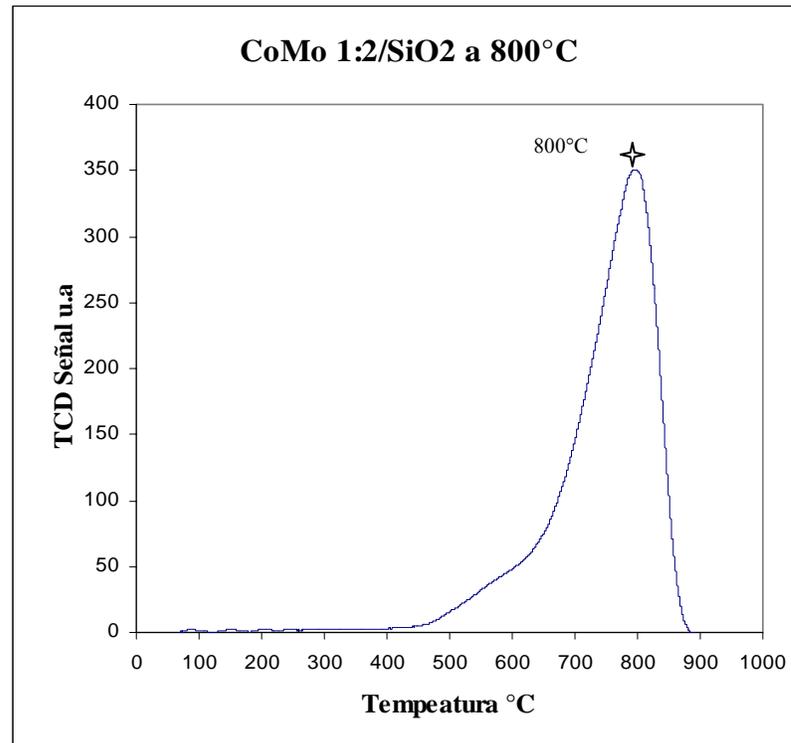


Figura 5.26 Reducción a temperatura programada del catalizador de Co-Mo 1:2 calcinado a 800°C, velocidad de calentamiento 10°C/min.

5.2.5 RTP del catalizador Co-Mo 2:1 calcinado a 650°C y 800°C

En los catalizadores CoMo 2:1/SiO₂ (figuras 5.27 y 5.28) se forman tres picos. El primero aparece a 230°C presentándose aquí la reducción de la especie de Co₃O₄, el segundo pico aparece a 400°C, que corresponde a la reducción del CoO, especie que se reduce a temperaturas por debajo de 500°C, el tercer pico aparece a 600°C y se atribuye a la reducción de especies de óxido de molibdeno. De acuerdo a trabajos anteriores, se ha reportado que la interacción de óxido de molibdeno y óxido de cobalto, se lleva a cabo a una temperatura superior a los 500°C^{30,35,42}. Esto se observa en la figura 5.27 que presenta un hombro en el intervalo de temperatura de 700°C y 900°C, y que se le atribuye a la interacción del óxido de cobalto y óxido de molibdeno. Algo similar sucede en la figura 5.28, donde se observa que el pico de la señal de reducción que corresponde a la interacción de óxido de cobalto y óxido de molibdeno (700°C-850°C) es más definido.

Por lo que la temperatura de calcinación tiene efecto en la interacción del óxido de cobalto y el óxido de molibdeno, observándose el aumento de la señal correspondiente en el caso del catalizador CoMo 2:1 calcinado a una temperatura de 800°C.

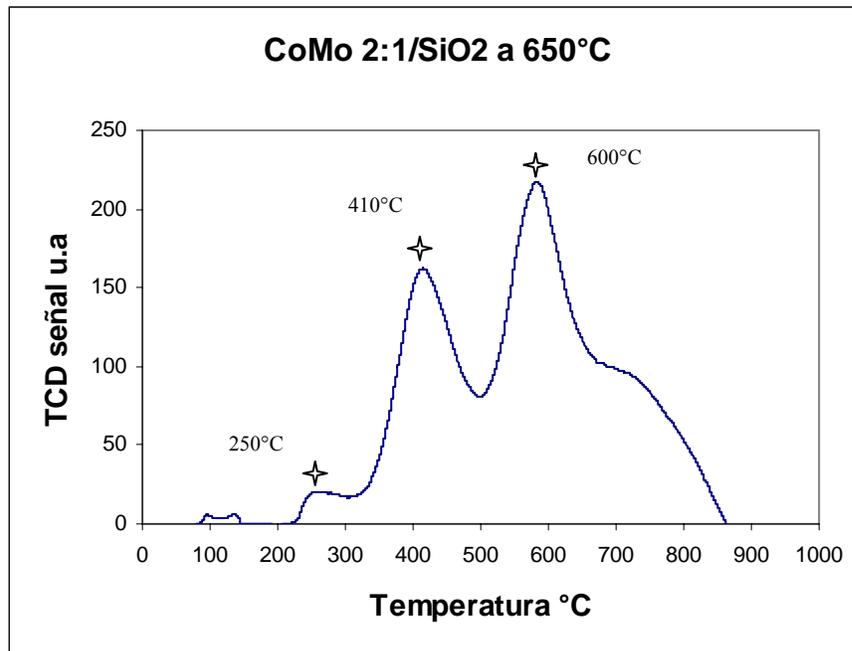


Figura 5.27 Reducción a temperatura programada del catalizador de CoMo2:1 calcinado a 650°C, velocidad de calentamiento 10°C/min.

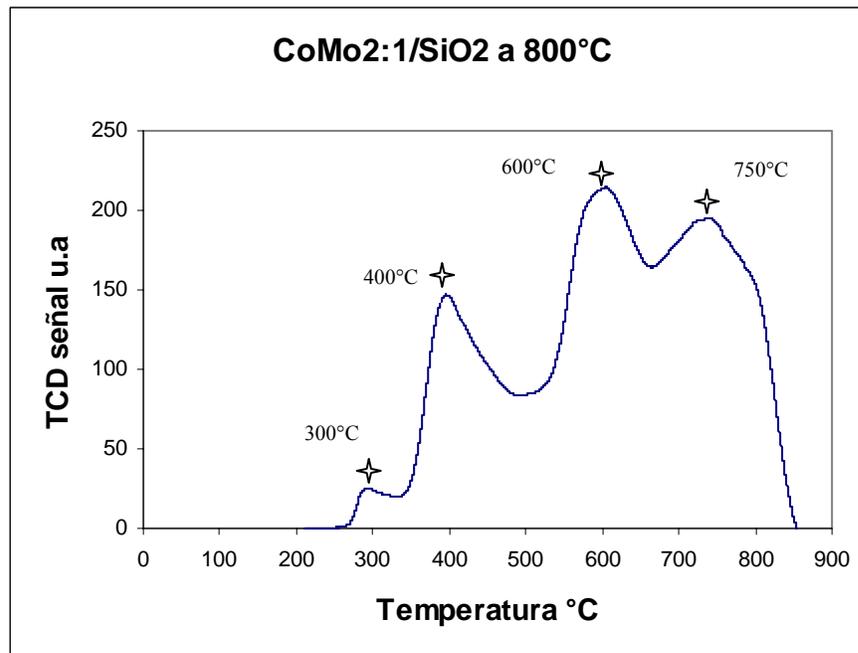


Figura 5.28 Reducción a temperatura programada del catalizador de Co-Mo 2.1 calcinado a 800°C, velocidad de calentamiento 10°C/min

Resumen de resultados

En el caso del catalizador monometálico de níquel la señal máxima de reducción (450°C) no se vio afectada por el aumento de la temperatura de calcinación, pero si hubo cambio en el ancho del pico, este aumento se le atribuye a un aumento del tamaño de la partícula ocasionada por el sinterizado al incrementar la temperatura de calcinación de 650°C a 800°C (figura 5.15).

Algo similar sucedió con el catalizador monometálico de cobalto, donde se observa un cambio en el ancho del pico, esto sucede al aumentar la temperatura de calcinación (figuras 5.17-5.20), también se observa un pequeño hombro en el rango de temperatura entre 550°C y 700°C (figuras 5.19 y 5.20) que se le atribuye a partículas de CoO que se encuentran en el interior del catalizador. La carga metálica no tuvo efecto en la posición de los picos en los catalizadores de cobalto que se calcinaron a 650°C y de los que se calcinaron a 800°C. Para los catalizadores monometálicos de molibdeno calcinados a 650°C con 12.61% de metal, aparecen dos señales que se le atribuye a que la reducción se esta llevando en dos pasos ⁴¹ mientras que el catalizador con la misma carga pero con temperatura de calcinación de 800°C, su reducción ocurre en un solo paso.

En el catalizador monometalico de molibdeno calcinado a 650°C con 7.36% de metal, se observa un hombro entre 550°C y 650°C , también se le atribuye a que la reducción se realizo en dos pasos por haber una mezcla de trióxido de cobalto y óxido de molibdeno⁴³, mientras que para el catalizador calcinado a 800°C la reducción es en un solo paso.

La desaparición del primer pico de la figura 5.21 y el hombro de la figura 5.22 se le atribuye al aumento de temperatura de calcinación.

De acuerdo a lo anterior el aumentar la temperatura de calcinación produce que la reducción se realice en un solo paso, mientras que para los catalizadores calcinados a 650°C , la reducción se produce en dos pasos, pero el efecto de la carga metálica se ve reflejada ya que en el catalizador con carga del 12.61% las señales de reducción son mas definidas, mientras que para el catalizador con carga de 7.36% se observa un hombro.

Como se mencionó anteriormente para los catalizadores bimetalicos Co-Mo1:2 y Co-Mo 2:1, se realizaron RTP a cada uno de los precursores con cobalto sólo y con molibdeno sólo. En los catalizadores de cobalto la temperatura de calcinación no afectó la señal de reducción, sin embargo para el catalizador de molibdeno las señales máximas de reducción cambiaron respecto a la carga metálica y a la temperatura de calcinación. Finalmente con la obtención de los RTP de los catalizadores individuales de cobalto y molibdeno se pudieron determinar las correspondencias de cada pico. En el caso de los catalizadores de Co-Mo 1:2 calcinados a 650°C y 800°C , sólo se presento una señal que se encuentra en el intervalo de la reducción del molibdeno, por lo que la ausencia de la señal de reducción de cobalto en este catalizador bimetalico puede atribuirse a la interacción entre el óxido de cobalto y el óxido de molibdeno. Para los catalizadores de Co-Mo 2:1 calcinados a 650°C y 800°C , se presentan tres picos, donde podemos diferenciar que la reducción del óxido de cobalto sucede a 400°C , esto se observa en la figura 5.27 y 5.28. En la figura 5.27, se presenta un hombro en el intervalo de temperatura de 700°C y 900°C , que se le atribuye a la interacción del óxido de cobalto y óxido de molibdeno. En la figura 5.28, también se observa que el pico de la señal de reducción que corresponde a la interacción de óxido de cobalto y óxido de molibdeno (700°C - 850°C) es más definido, esto se debe a que la temperatura de calcinación tiene efecto en la interacción del óxido de cobalto y el óxido de molibdeno observándose un aumento en la señal.

5.3 Fisisorción de nitrógeno

Otra técnica de caracterización que se empleó fue la fisisorción de N_2 , con el fin de determinar la textura de los catalizadores. Primero se midió el área del soporte (polvo de silica gel-7 de Baker) sin impregnar ni calcinar, obteniendo un área de $448 \text{ m}^2/\text{gr}$; después se calcinó a 650°C por 6 horas en flujo de aire, obteniéndose un área de $425 \text{ m}^2/\text{gr}$ (tabla 7). Otra muestra del soporte se calcinó a 800°C , por 11 horas en flujo de aire, obteniendo un área de $293 \text{ m}^2/\text{gr}$ (tabla 8).

Posteriormente se impregnaron los catalizadores para calcinarlos nuevamente y se aplicó la fisisorción de nitrógeno, esto con el objeto de medir nuevamente el área superficial y observar los efectos de la temperatura de calcinación en estos catalizadores.

Tabla 7 Área superficial, volumen de poro y diámetro de poro de los catalizadores calcinados a 650°C

	Área superficial m^2/g	Volumen de poro cc/g	Diámetro de poro Å
Soporte sin calcinar	448	0.84	79
Soporte calcinado a 650°C	425	0.79	75
Ni/SiO ₂	313	0.58	59
Co-Mo 1:2 / SiO ₂	340	0.52	50
Co-Mo 2:1 / SiO ₂	385	0.51	53

En los catalizadores de níquel calcinados a 650°C el área disminuye un 30%, para el catalizador de Co-Mo (1:2) hay una disminución del 24% y para el catalizador Co-Mo (2:1), hay un decremento del 15%, sin embargo para el volumen de poro y diámetro de poro no existe mucha diferencia entre ellos.

En el caso de los catalizadores calcinados a 800°C , uno de ellos, el de níquel, presenta una área de $255 \text{ m}^2/\text{g}$, el cual presenta una disminución del 13 % con relación al calcinado a 650°C , el catalizador de Co-Mo (1:2) disminuye un 67.63% y el catalizador de Co-Mo (2:1) presenta una reducción del 65%. Respecto al diámetro de poro y el volumen de poro, tampoco existe una gran diferencia entre ellos. Respecto al soporte sin calcinar y calcinado a 650°C y 800°C , se observa que cuando se aumenta la temperatura de calcinación, el área superficial del soporte calcinado a 800°C disminuye 35%, en comparación con el soporte calcinado a 650°C con una pérdida del 5%.

Tabla 8 Área superficial, volumen de poro y diámetro de poro de los catalizadores calcinados a 800°C

	Área superficial a 800°C m ² / g	Volumen de poro cc/g	Diámetro de poro Å
Soporte sin calcinar	448	0.84	79
Soporte calcinado a 800°C	293	0.52	71
Ni/SiO ₂	255	0.44	70
Co-Mo 1:2 / SiO ₂	145	0.88	38
Co-Mo 2:1 / SiO ₂	158	0.33	86

Finalmente podemos observar que el aumentar la temperatura de calcinación de 650°C a 800°C, el área superficial disminuye para todos los catalizadores, principalmente para el catalizador bimetalico Co-Mo 1:2 calcinado a 800°C, su área disminuye hasta un 68%.

5.4 Difracción de rayos -X

5.4.1 Catalizador de Níquel

En la figura 5.29 se muestra el difractograma del catalizador de níquel calcinado a dos temperaturas diferentes (650°C y 800°C), en esta figura pueden observarse tres picos que están ubicados en $2\theta = 37.5^\circ$, 43.5° y 63° , éstos señalan la presencia del óxido de níquel.

Con esta técnica, podemos corroborar la presencia del óxido de níquel (NiO) después de calcinación.

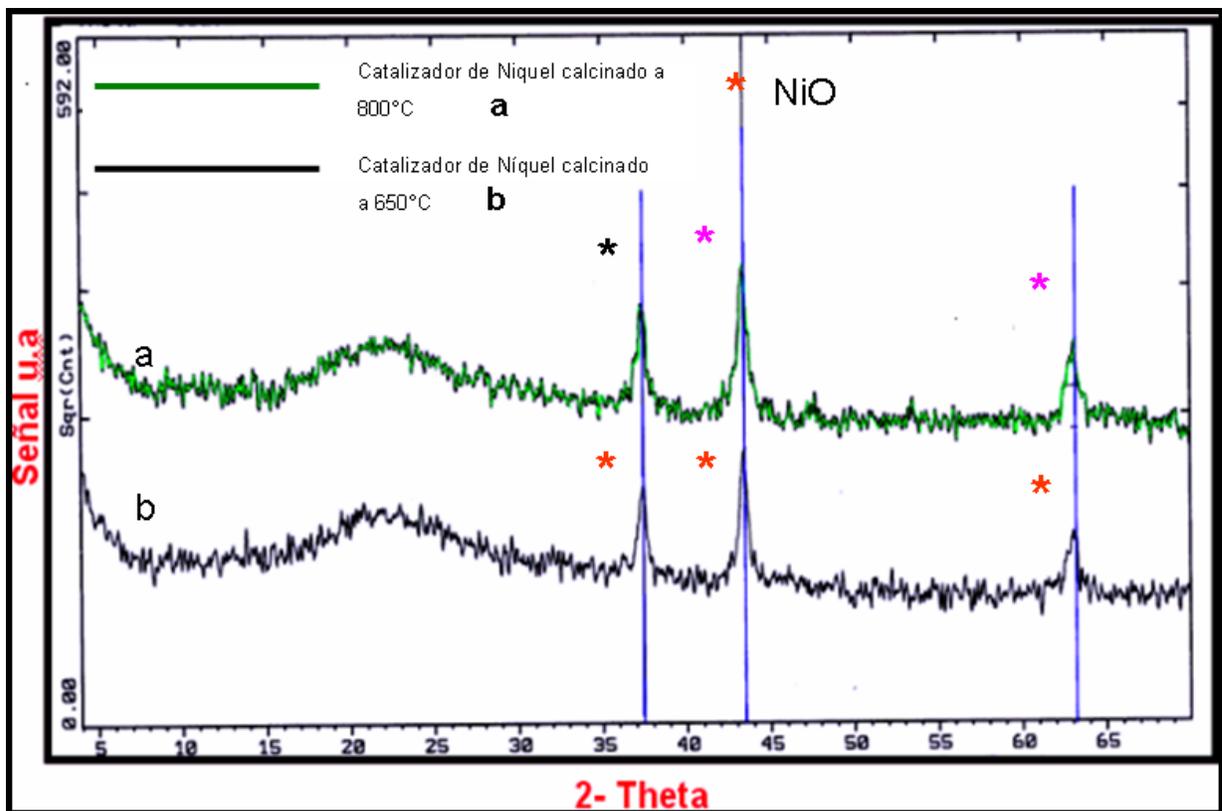


Figura 5.29 Difractograma de los catalizadores de níquel antes de reducción.

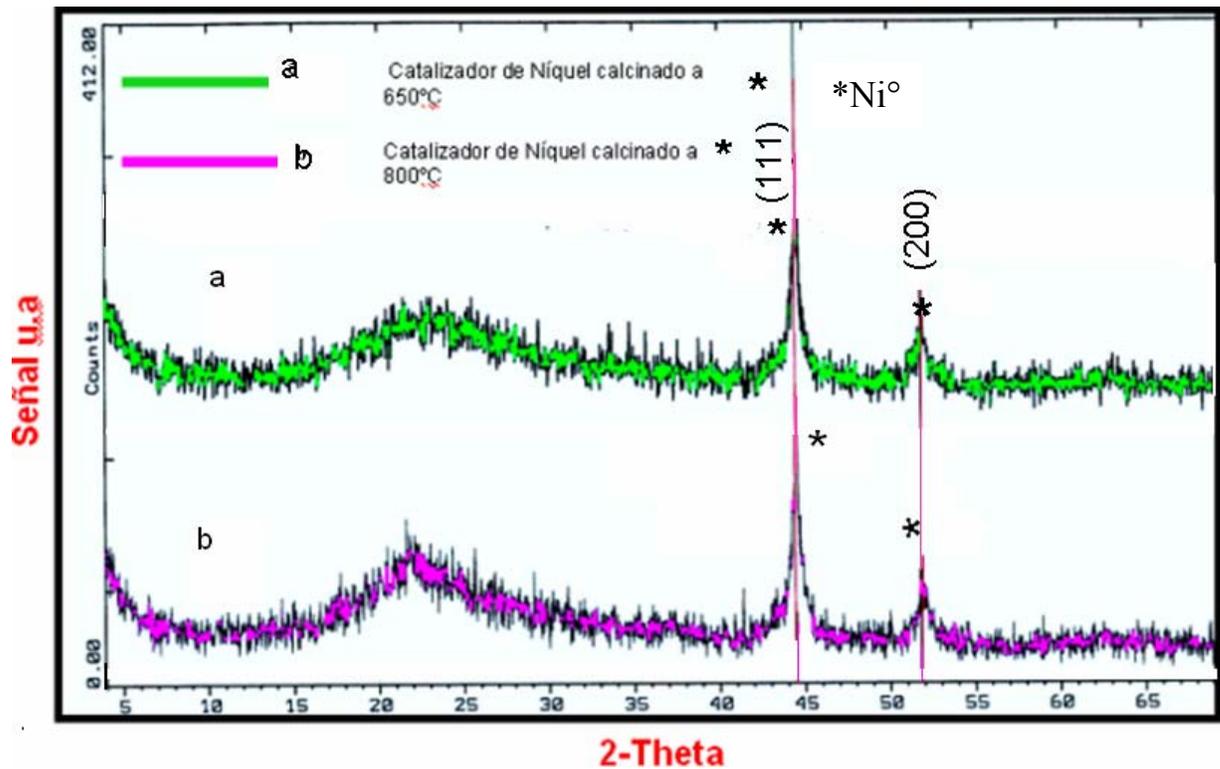


Figura 5.30 Difractograma de los catalizadores de níquel, calcinados a 650°C y 800°C, y reducidos a 450°C.

Posteriormente los catalizadores de níquel se sometieron a un flujo de 100ml/min de hidrógeno durante 2 horas a la temperatura de reducción de 450°C, temperatura que corresponde al máximo de la señal de consumo de hidrógeno del RTP (reducción a temperatura programada). Se observa que en ambos catalizadores se presentan dos picos en $2\theta = 45^\circ$ y 52° que representan al níquel metálico con planos cristalinos (111) y (200) respectivamente (Figura 5.30). Finalmente, con esta técnica de difracción de rayos-X se corrobora la presencia de níquel metálico.

5.4.2 Difractograma del catalizador Co:Mo

En la literatura se menciona que las fases que deben estar presentes en el catalizador bimetalico son la interacción de cobalto-molibdeno como molibdato de cobalto y el óxido de molibdeno. Esta interacción es una función de la razón Co/Mo²⁷.

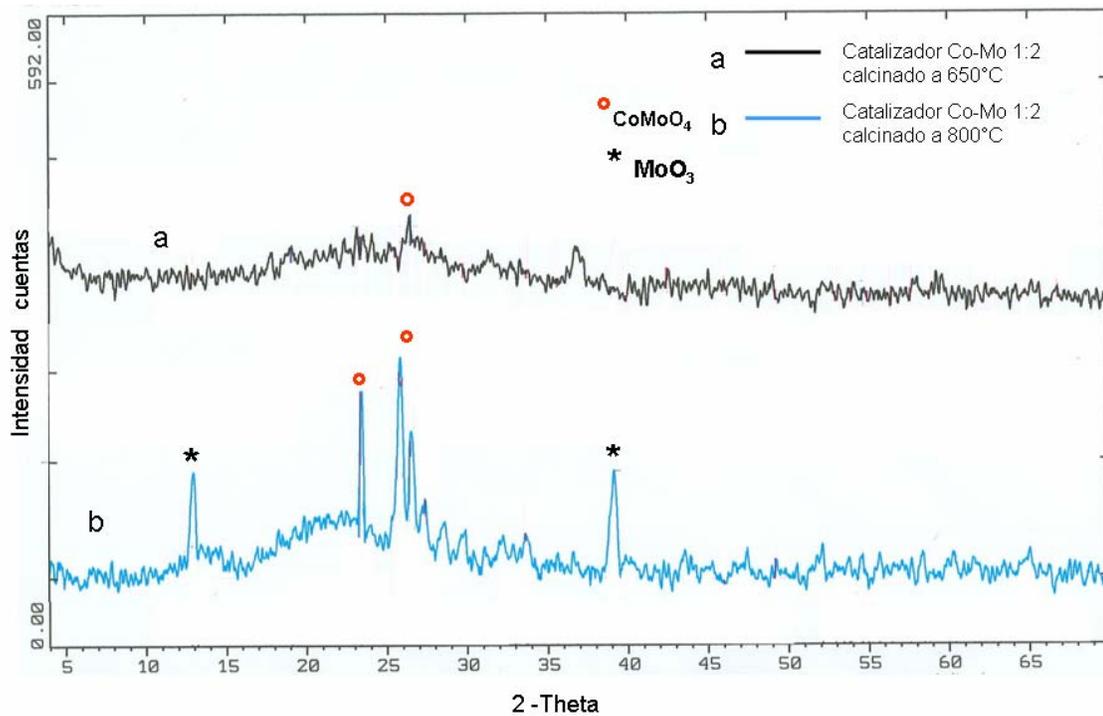


Figura 5.31 Difractograma de los catalizadores de Co-Mo 1:2 calcinados a 650°C y 800°C antes de reducción.

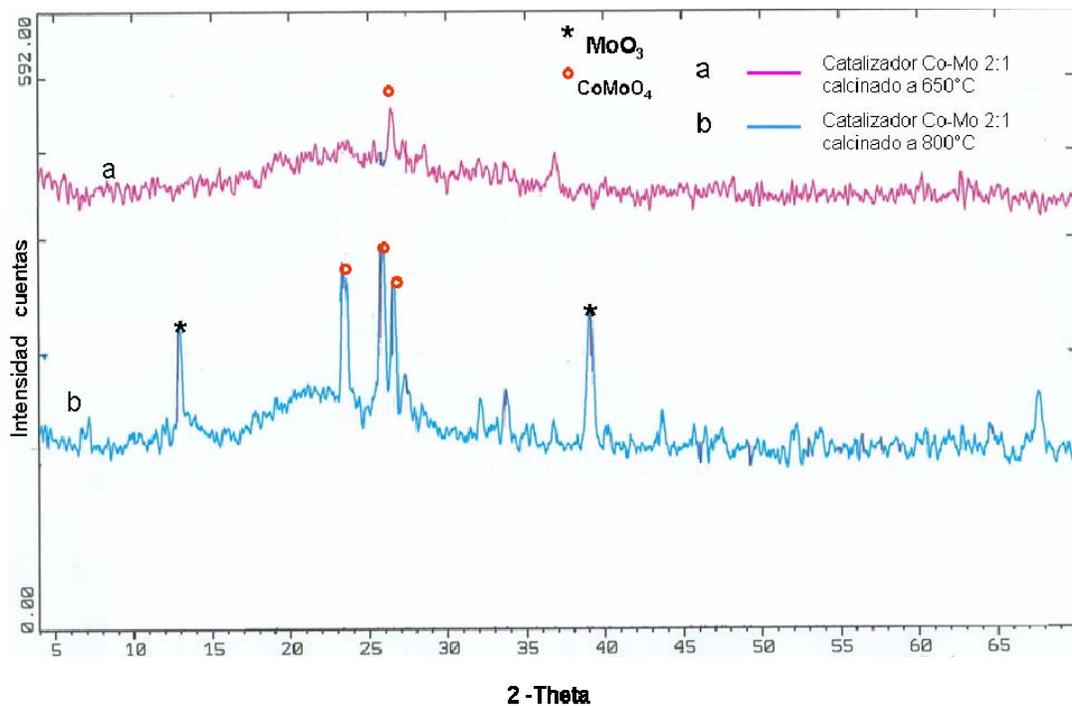


Figura 5.32 Difractograma de los catalizadores de Co-Mo 2:1 calcinados a 650°C y 800°C antes de reducción.

Por medio de esta técnica se observa que las fases que se encuentran presentes en los catalizadores después de la calcinación son el molibdato de cobalto y el óxido de molibdeno. En la figura 5.31 se muestran los difractogramas para los materiales CoMo 1:2 calcinados a 650°C y 800°C.

De acuerdo con el patrón de difracción JCPDS 21-0868, se observa la estructura que corresponde al CoMoO_4 y de acuerdo al patrón de difracción JCPDS 1-0706 se observa la estructura que corresponde al MoO_3 . Las señales correspondientes a la estructura del molibdato de cobalto se ubican en $2\theta = 23.2^\circ$, 25.4° y 26.5° y para la estructura del MoO_3 las señales se ubican en $2\theta = 13^\circ, 39^\circ$. El catalizador CoMo1:2 calcinado a 650°C es poco cristalino y solo se observa la señal del CoMoO_4 en $2\theta = 26.5^\circ$.

En la figura 5.32 se muestran los difractogramas de los catalizadores CoMo 2:1 calcinados a 650°C y 800°C.

En el catalizador CoMo 2:1 calcinado a 650°C solo se observa la fase cristalina de CoMoO_4 en $2\theta = 26.5^\circ$. Para el catalizador CoMo 2:1 calcinado a 800°C las señales correspondientes a la estructura de CoMoO_4 se ubican en $2\theta = 23.2^\circ$, 25.4° y 26.2° y para la fase de MoO_3 las señales se ubican en $2\theta = 13^\circ, 39^\circ$. En las figuras anteriores no se identifica al cobalto, esto se podría deber a que el cobalto sólo está presente en interacción con el molibdeno.

En las figura 5.33 se presentan los patrones de difracción del catalizador CoMo 1:2 calcinado a 650°C y 800°C y reducido a 650°C y 800°C respectivamente. Para el catalizador calcinado y reducido a 800°C se observa el patrón de difracción de la especie de Mo_4O_{11} , JCPDS 17-0839 que tiene un arreglo ortorrómbico que concuerda con la purpurita y se localiza en $2\theta = 21.9^\circ$, 28.5° , 31.2° , 36° y el Mo° se encuentra en $2\theta = 40.2^\circ$ (Apéndice B), mientras que el catalizador CoMo1:2 calcinado a 650°C es amorfo.

En esta misma figura se observa que la fase activa soportada del catalizador CoMo 1:2 calcinado y reducido a 800°C, fue afectada por la temperatura de reducción, encontrándose la especie de Mo_4O_{11} que es un intermediario que se produce en el momento de realizarse la reducción del MoO_3 a MoO_2 (apéndice B).

En la figura 5.34 se presentan los patrones de difracción del catalizador Co-Mo 2:1 calcinado a 650°C y 800°C y reducido respectivamente. Para el catalizador CoMo 2:1 calcinado a 650°C, se observa el patrón de difracción JCPDS 21-0869, que pertenece a la estructura del CoMoO_3 (molibdato de cobalto), cuyos picos están ubicados en $2\theta = 18^\circ$, 25.2° , 35.4° , $36.9^\circ, 45.2^\circ$. El patrón

de difracción JCPDS 1-1205 pertenece al Mo^0 y el pico se localiza en $2\theta = 40.2^\circ$. En la misma figura 5.34, se observa el patrón de difracción JCPDS 21-0868 del catalizador CoMo 2:1 (calcinado y reducido a 800°C) que nos indica que corresponde a la fase de CoMoO_4 ubicada en $2\theta = 26.5^\circ$, 52.1° , también se observa el patrón de difracción JCPDS 21-0869, que pertenece a la estructura del CoMoO_3 (molibdato de cobalto), y sus planos cristalinos están ubicados en $2\theta = 36.9^\circ$ y por último el patrón de difracción de la especie de Mo_4O_{11} , JCPDS 17-0839 que tiene un arreglo ortorrómbico que concuerda con la purpurita y se localiza en $2\theta = 28.5^\circ$. Se observa, que en estos catalizadores el efecto térmico influye en el arreglo cristalino de la fase activa impregnada sobre el soporte, ya que se encontraron diferentes fases cristalinas como: molibdato de cobalto, molibdato de cobalto, molibdeno metálico y Mo_4O_{11} .

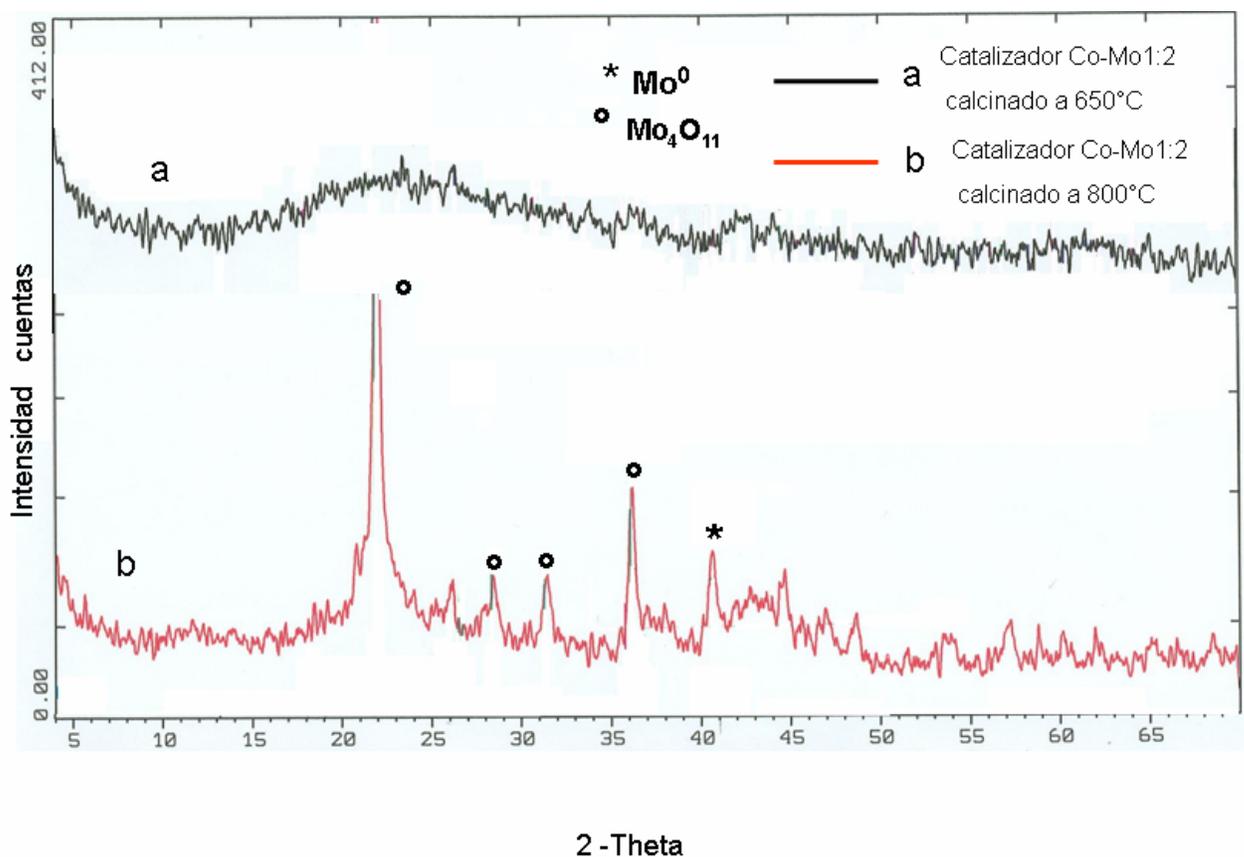


Figura 5.33 Difractograma de los catalizadores de Co-Mo 1:2 calcinados a 650°C y 800°C , reducidos a 650°C y 800°C .

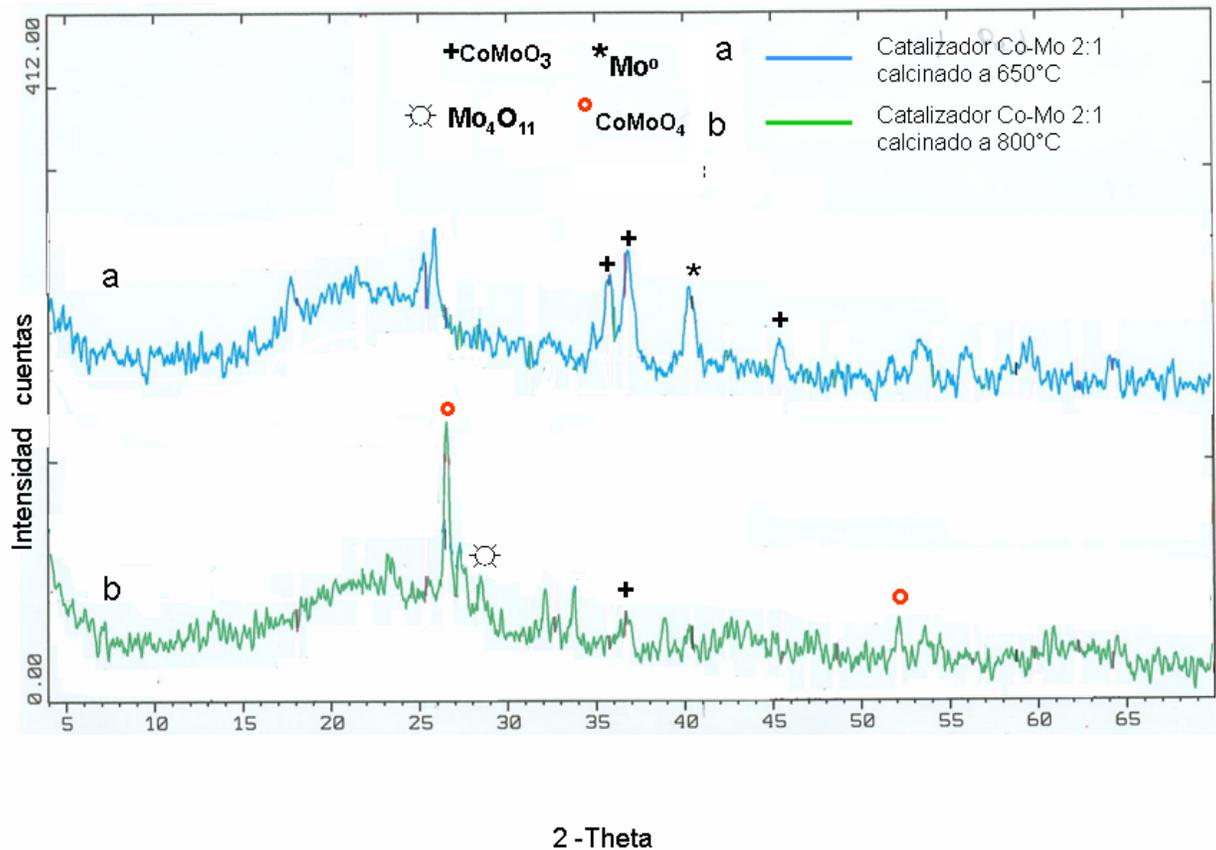


Figura 5.34 Difractograma de los catalizadores de Co-Mo 2:1, calcinados a 650°C y 800°C, reducidos a 650°C y 800°C.

Después de la reducción la fase de CoMoO_4 sigue presente, pero solo en el catalizador CoMo 2:1 calcinado y reducido a 800°C, mientras que en el mismo catalizador pero calcinado y reducido a 650°C, se encuentra presente la estructura de molibdato de cobalto.

El efecto de la temperatura de calcinación y reducción en los catalizadores monometálicos no presentó algún cambio en la posición de los picos. Para el caso de los catalizadores bimetálicos el efecto de temperatura de calcinación presentó cambios, para el caso de los catalizadores que se calcinaron a 650°C, estos resultaron poco cristalinos, pero los catalizadores que se calcinaron a 800°C, presentaron fases cristalinas por lo que el aumentar la temperatura de calcinación favorece la presencia de estas fases.

Después que los catalizadores se sometieron al proceso de reducción el efecto de temperatura influyó en la fase cristalina ya que se encontraron fases cristalinas como: CoMoO_4 , CoMoO_3 , Mo^0

y Mo_4O_{11} . En el caso de los catalizadores bimetalicos calcinados y reducidos a 800°C si hizo presente la fase Mo_4O_{11} , esta fase se hace presente cuando se realiza reducciones mayores o iguales a 800°C .

5.4.3 Reacción a 650°C

Se sometió el catalizador de níquel a la reacción de descomposición de metano durante dos horas con 5% de metano en alimentación y con un flujo de 250 ml/min ($\text{GHSV} = 52000\text{h}^{-1}$). Como se observa en la figura 5.35, la conversión de metano para el catalizador de níquel es aproximadamente del 3.5%; la del catalizador de CoMo 1:2 es de 2% y para el catalizador CoMo 2:1 la conversión inicia en 4% y va decayendo hasta el 2%, presentándose una conversión constante después de 50 minutos de experimento permaneciendo así hasta concluir el tiempo de reacción.

Para el catalizador Co:Mo 1:2 también se presentó un ligero decaimiento manteniéndose constante después de 30 minutos de reacción y permaneció así hasta concluir el tiempo de reacción.

En el caso de la velocidad de formación de hidrógeno, la formación es menor para los catalizadores bimetalicos, que también presentan un comportamiento constante al cabo de dos horas de reacción, (figura 5.38). Finalmente se observa que las conversiones se presentan de la siguiente manera $\text{Ni} > \text{CoMo}2:1 > \text{CoMo}1:2$.

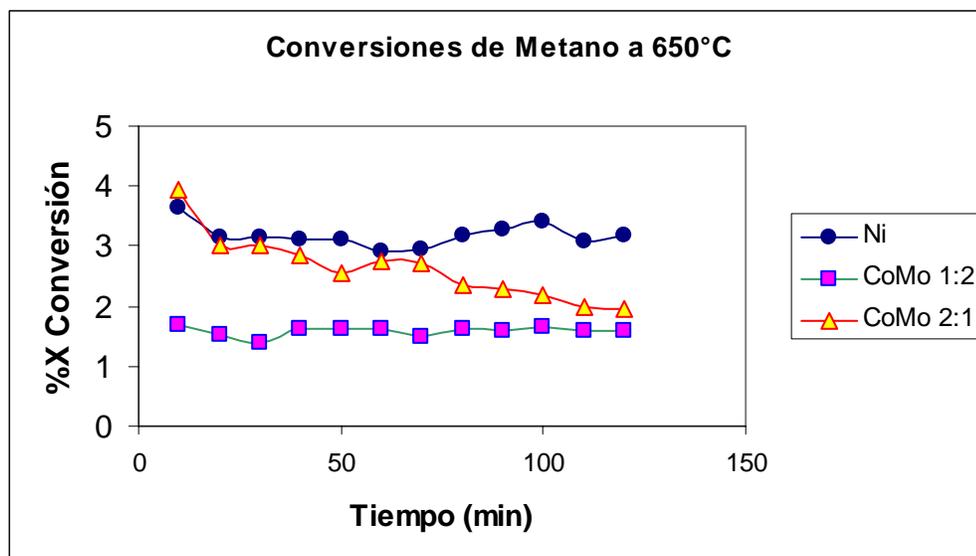


Figura 5.35 Conversión de metano a 650°C , con una concentración al 5% y con un flujo de 250ml/min.

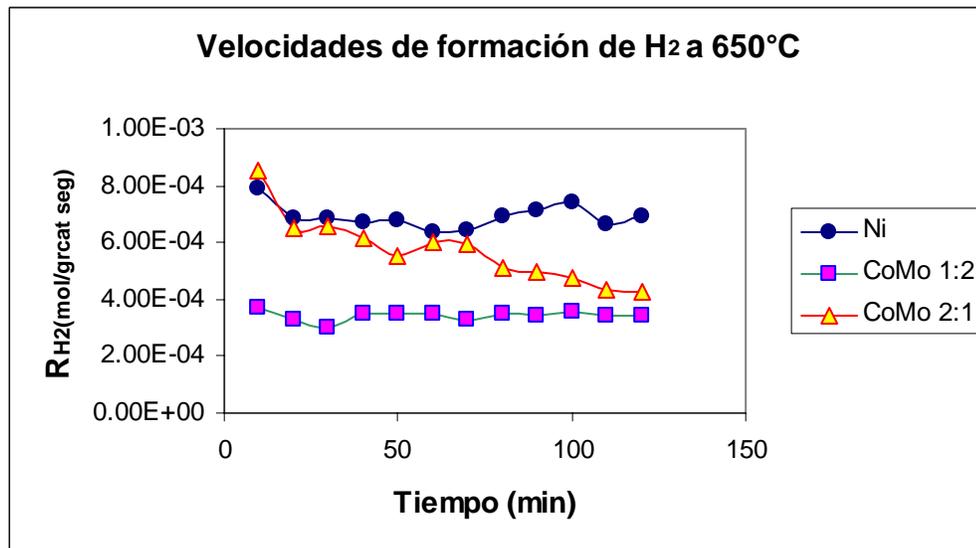


Figura 5.36 velocidades de formación de hidrógeno a 650°C.

5.4.4 Reacción a 800°C

El segundo grupo de catalizadores de níquel, y de cobalto y molibdeno con relaciones Co-Mo 2:1 y Co-Mo 1:2, después de haber sido calcinados a 800°C, se sometieron a una temperatura de reacción de 800°C, con un flujo de 125ml/min ($GHSV=3000h^{-1}$) al 20% de metano durante 5 horas. Al finalizar se dejó de igual manera en flujo de helio hasta que se enfriara el reactor a temperatura ambiente.

Para este caso la mayor conversión se presenta para el catalizador de níquel con el 12%, después el catalizador CoMo 2:1 con el 5% de conversión y por último el catalizador CoMo 1:2 con el 4.5%. El catalizador CoMo 1:2 permanece casi constante en su conversión hasta completarse las 5 horas de reacción (figura 5.37).

El catalizador de níquel después de 10 minutos de reacción inicia con 7% de conversión hasta alcanzar 12%, mientras el catalizador Co:Mo 2:1, inicia con el mismo 7% y decae un 2% en su conversión, este catalizador después de 20 minutos permanece constante en su conversión hasta concluir el tiempo de reacción.

Finalmente estos catalizadores presentan el siguiente comportamiento respecto a la conversión $Ni > Co:Mo\ 2:1 > Co:Mo\ 1:2$.

Para la velocidad de formación del hidrogeno, el catalizador de níquel tiene la velocidad de formación aproximadamente de 2.5×10^{-3} mol /gr cat seg y para los catalizadores bimetálicos son menores, aproximadamente de 1×10^{-3} mol /gr cat seg y constante durante 5 horas (figura 5.38).

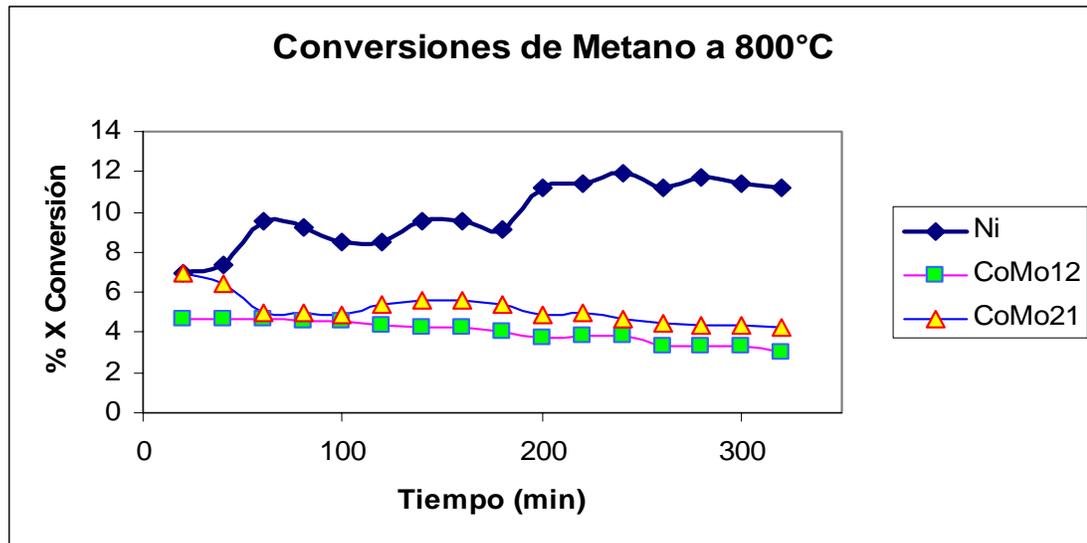


Figura 5.37 Conversión de metano a 800°C, con una concentración al 20% y con un flujo de 125 ml/min

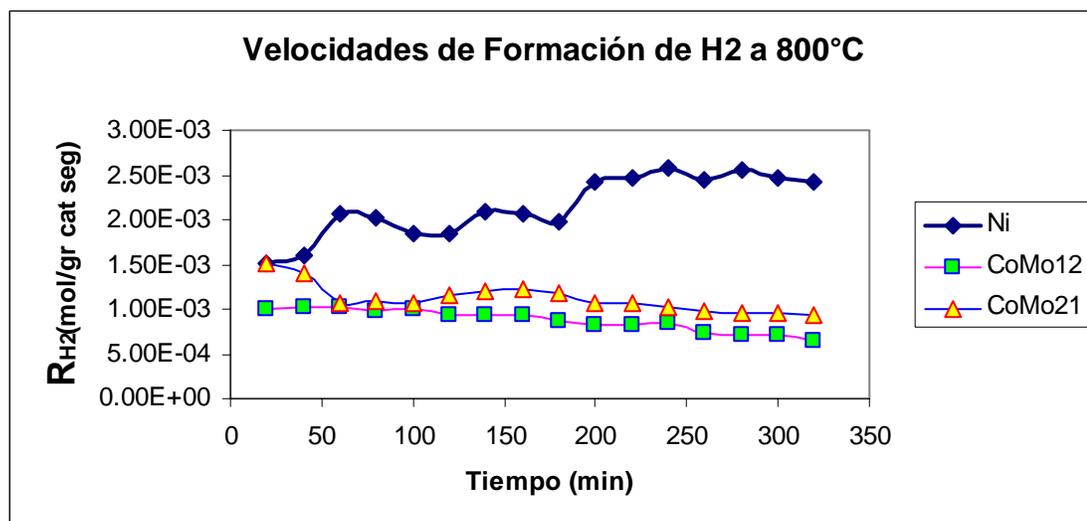


Figura 5.38 velocidades de formación de hidrógeno a 800°C

En el artículo publicado por Zhang²¹, se utilizó metano como medio de reacción donde la conversión que se alcanzó fue del 35% en un catalizador de níquel en condiciones similares y al

cabo de 200 minutos de reacción el catalizador se desactivó por completo. Por otro lado M.A Ermakova²⁵ también utilizó un catalizador con 90% de níquel y temperaturas de reacción de 500°C y 550°C, al 20% de metano, y con un tiempo de reacción de 50 horas y 84 horas obtiene conversiones del 18% y 8% respectivamente también este catalizador se desactivó completamente.

Para este trabajo de tesis, los catalizadores de níquel que se llevaron a una temperatura de reacción de 650°C, con el 5% de metano y 2 horas de reacción, alcanzaron conversiones del 3.5%. Para los catalizadores que se llevaron a una temperatura de reacción de 800°C, al 20% de metano y 5 horas de reacción, se alcanzó un 12% de conversión. Por lo que si se comparan los resultados de los artículos de Amidiris y Ermakova, con los resultados obtenidos en este trabajo de tesis, algunas ventajas obtenidas en esta investigación son: los catalizadores siguen activos al cabo de 5 horas, con 5% de alimentación de metano se obtiene conversión y lo más importante, hay producción de nanotubos (resultados que se muestran más adelante).

Finalmente la mayor conversión fue para el catalizador de níquel tanto para el que se llevó a 650°C como para el de 800°C, esto se puede atribuir a que el níquel es más activo que los catalizadores bimetalicos, para la descomposición de metano, por lo tanto la velocidad de formación de hidrógeno resultó mayor para el catalizador de níquel, mientras que para los catalizadores bimetalicos, sus conversiones son menores. Lo anterior es cierto aún tomando en cuenta que la alimentación fue distinta para cada temperatura de reacción. También debe considerarse que la afinidad que tienen los catalizadores bimetalicos con el metano es menor, pero con la capacidad de producir nanotubos de carbón.

Ermakova y col.^{25,26} mencionan que a diferencia de otros hidrocarburos, el metano sin diluir no convierte más del 40% a presión ambiental y temperaturas superiores a los 600°C, mientras la termodinámica dice que la conversión puede lograr hasta el 60%.

5.5 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION

Dentro de las herramientas para la caracterización de los catalizadores, la microscopía electrónica de transmisión (TEM) es fundamental para poder observar los nanotubos de carbón, objetivo de este trabajo de tesis.

Para corroborar que la formación de los nanotubos estaba presente en los catalizadores, se utilizó microscopía electrónica, usando un microscopio electrónico de transmisión (EM- 910 Carl- Zeiss con un detector EDS energy dispersive spectra Noran).

Se observó en las micrografías que los nanotubos crecen sobre el soporte, a veces suelen crecer individualmente; formar racimos y en general tienen la tendencia a formar estructuras caprichosas.

Al inicio de este trabajo de investigación se probaron otros materiales como: $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni-Mo}/\text{SiO}_2$; los cuales se calcinaron también a 650°C y 800°C . Los resultados para estos materiales no fueron satisfactorios, ya que la formación de nanotubos fue muy escasa y en algunos ni siquiera hubo formación de nanotubos de carbón, figura 5.39. Esta micrografía cuya muestra es de un catalizador de $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ esta bien contrastada, se observa diferencia de contrastes, si tomamos como punto de referencia la zona 1, la zona 2 es un contraste fuerte. Las zonas oscuras (zona 3) indican una parte gruesa de la muestra y no se observa formación de algún nanotubo; otras micrografías de $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Co/SiO_2 , $\text{Ni-Mo}/\text{SiO}_2$ se muestran en el Apéndice C.

A partir de las figuras 5.40- 5.63 se observa la formación de nanotubos en catalizadores de níquel, y CoMo soportados en sílice. Algunos de estos nanotubos son de punta cerrada o punta abierta. Estas figuras muestran contrastes débiles y fuertes, asociados a la partícula metálica, a la piel (borde) y al canal del nanotubo. También se ven nanotubos con cierta curvatura y formas llamadas tipo bambú.

Catalizador sin formación de nanotubos

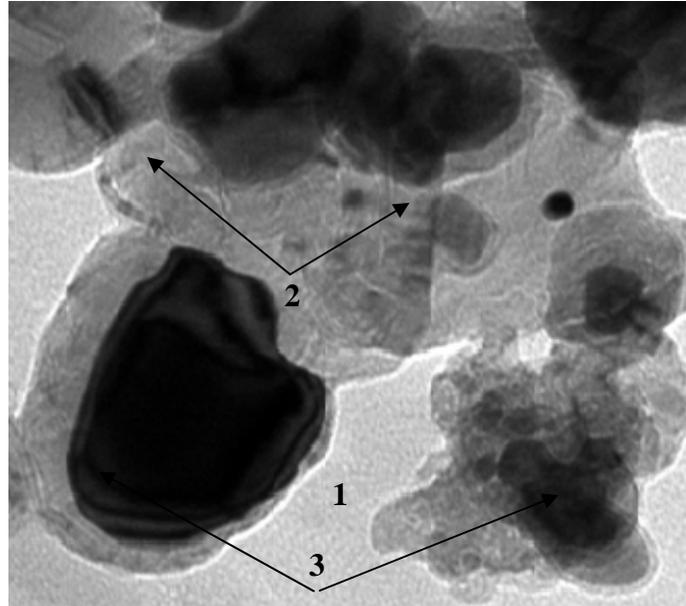


Figura 5.39 Es una imagen de MET de un catalizador de Co/Al₂O₃ con temperatura de reacción a 650°C, se observa diferencias de contrastes (zona 1,2), la zona 2 es un contraste fuerte respecto a la zona 1 y la zona 3 es una zona oscura que es una parte gruesa de la muestra.

5.5.1 Catalizadores de Ni/SiO₂ con temperatura de reacción de 650°C

En las figuras 5.40-5.44 se muestran los catalizadores de Ni/SiO₂ sometidos a una temperatura de reacción de 650°C, con un tiempo de reacción de 2hrs, un flujo de 207 ml/min y una concentración de metano al 5%. En la figura 5.40 de acuerdo al artículo publicado por Harris⁴⁴ es un racimo de nanotubos, la imagen tiene buen contraste, podemos diferenciar perfectamente la forma de los nanotubos (zona1), se presentan zonas oscuras, donde presumiblemente se encuentran partículas metálicas (zona2).

En la figura 5.41 la imagen es de campo claro, primero se observan dos nanotubos: el nanotubo A cuyo diámetro promedio es de 21.8 nm y una longitud de 181.8 nm, el tubo B tiene un diámetro promedio de 9nm con una longitud de 109 nm. Se observan diferencias de contrastes fuertes y débiles, por que se puede diferenciar las zonas delgadas de las gruesas, tomando como referencia la zona 1, la zona 2 indica el canal de ambas estructuras que muestran un contraste débil. En la zona 4 se supone que se trata de gránulos gruesos de la muestra por lo que se observa una zona oscura. Alrededor de dicho granulo la zona 5 es más delgada y tiene un contraste fuerte respecto a la zona 1. La zona 3 de la estructura de carbón es de punta abierta con un contraste fuerte, respecto a la zona 2 que es el canal del nanotubo y tiene un contraste débil.

En la figura 5.42 la imagen es de campo claro, la zona 1 nos indica el canal del nanotubo con un contraste más débil que el borde indicado por la flecha 2, el círculo (número 4) indica que este nanotubo es de punta abierta debido a que muestra un contraste fuerte respecto a la zona 1. Este nanotubo tiene un diámetro promedio de 19.7 nm y una longitud de 333 nm. También se observa un segundo nanotubo más pequeño con un diámetro promedio de 12 nm y longitud de 60.6 nm, la flecha 3 señala el canal de dicho nanotubo de contraste débil respecto al del borde del nanotubo que es un contraste fuerte. Y el círculo (número 5) muestra que esta estructura es de punta cerrada y esto se distingue por la diferencia de contraste fuerte que existe en la punta respecto al borde del nanotubo y al canal.

La figura 5.43 es una imagen de campo claro, la longitud del tubo es de 608.7 nm. La flecha 1 muestra el canal hueco con un contraste débil respecto al borde del nanotubo que tiene un contraste fuerte (zona 2). Respecto a la zona 3 al parecer existe amontonamiento de nanotubos que hace

gruesa a la muestra y presenta una zona oscura. En la zona 4 el contraste es débil y se observa la piel (borde) del nanotubo.

En la figura 5.44 la partícula tiene de un diámetro promedio de 28 nm, un diámetro promedio exterior de 54 nm y longitud de nanotubo de 254 nm. Puede verse en la zona del círculo una estructura de punta cerrada donde se observa que la piel (borde) muestra un contraste débil respecto al de la partícula que tiene un contraste fuerte, además esta partícula es la base del inicio de la formación del nanotubo. También se ve la diferencia de contrastes en la zona 1 y 3. Respecto a la zona 1 se muestra el borde del nanotubo y se observa un contraste fuerte respecto a la zona 3, que corresponde al canal hueco y se observa un contraste débil. En la zona 2 es una parte gruesa de la muestra que se ve como una zona oscura.

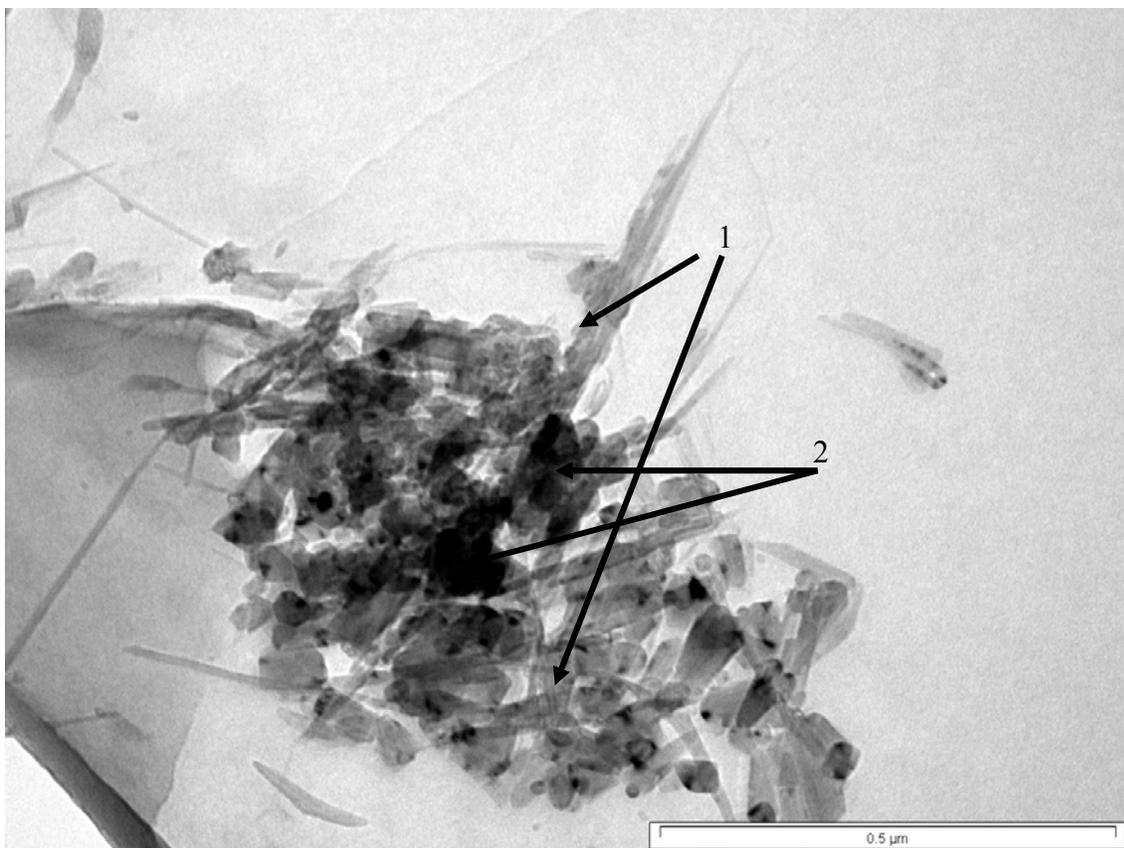


Figura 5.40 Es una imagen de MET de un catalizador de Ni/SiO₂ sometido a una temperatura de reacción de 650°C, con un tiempo de reacción de 2hrs, un flujo de 207 ml/min y una concentración de metano al 5%. Se observa zonas oscuras (zona 2), así como nanotubos que llegan a formar un racimo (zona 1).

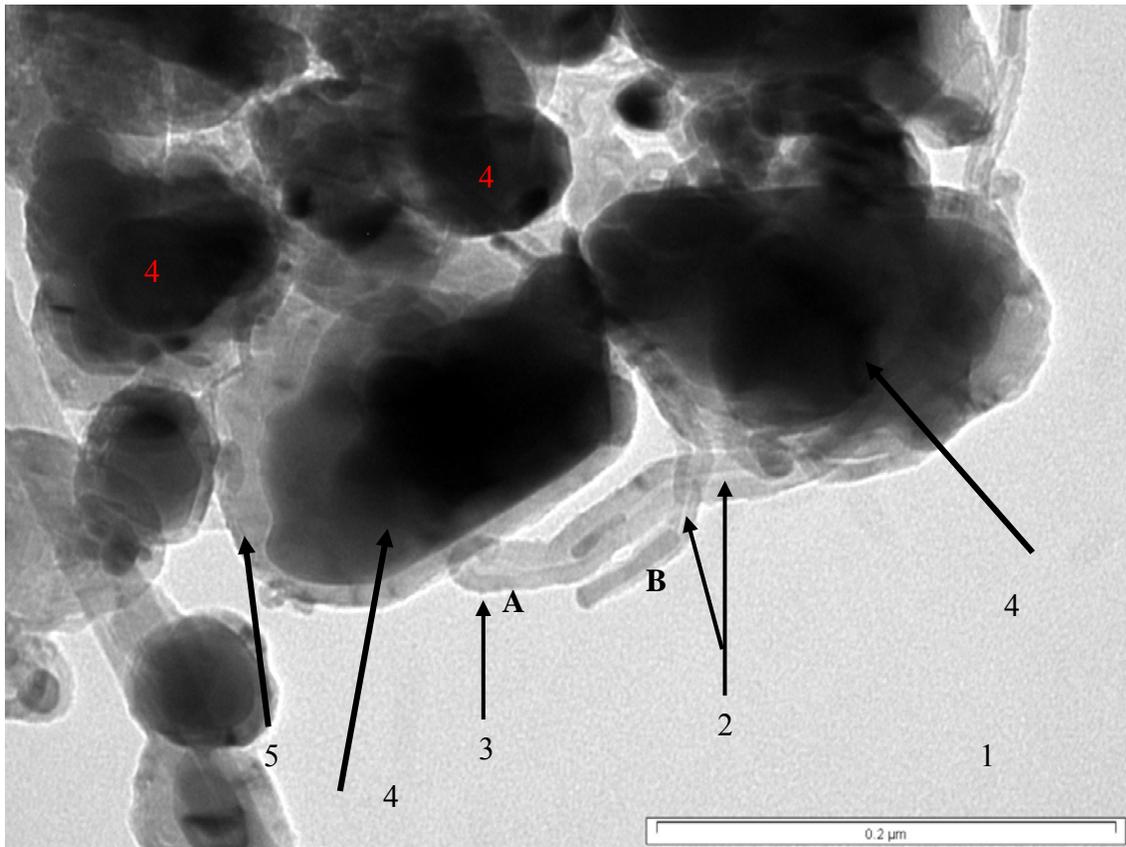


Figura 5.41 Esta imagen es de un catalizador de Ni/SiO₂ sometido a una temperatura de reacción de 650°C, con un tiempo de reacción de 2hrs, un flujo de 207 ml/min y una concentración de metano al 5%.

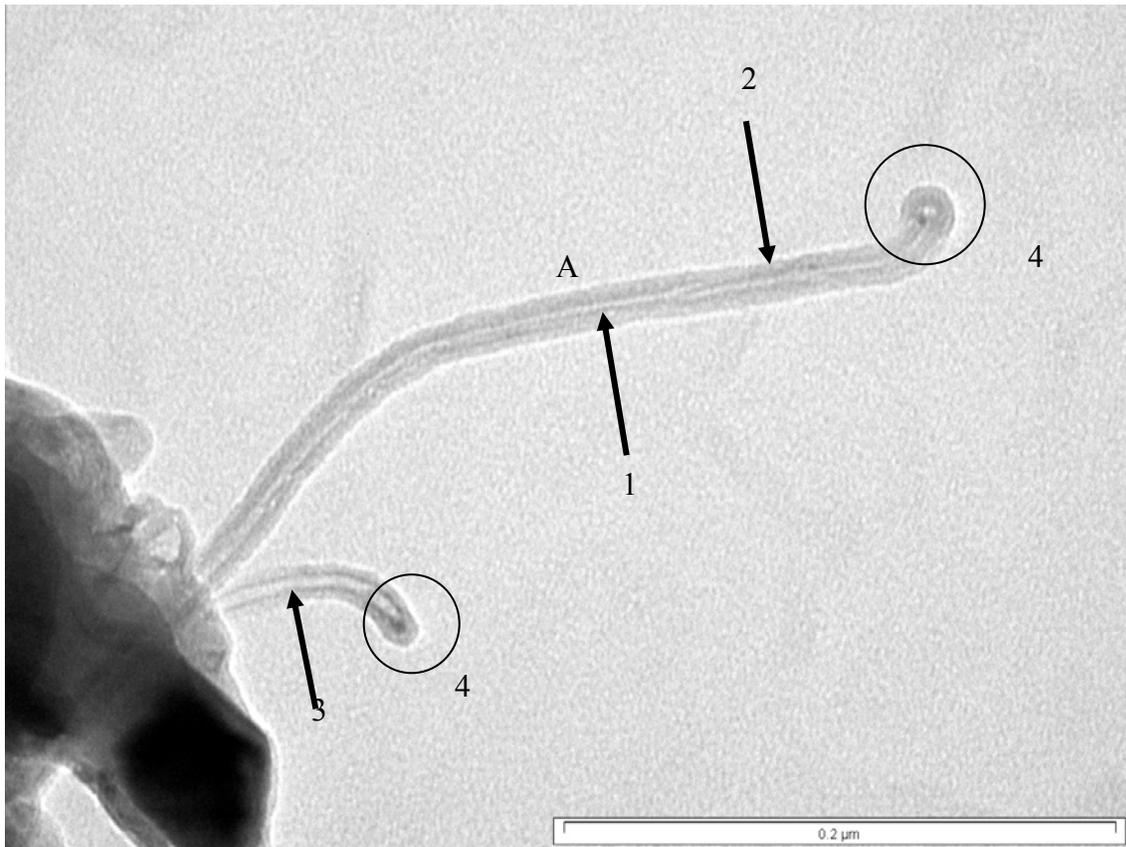


Figura 5.42 Esta imagen es de un catalizador de Ni/SiO₂ sometido a una temperatura de reacción de 650°C, con un tiempo de reacción de 2hrs, un flujo de 207 ml/min y una concentración de metano al 5%.

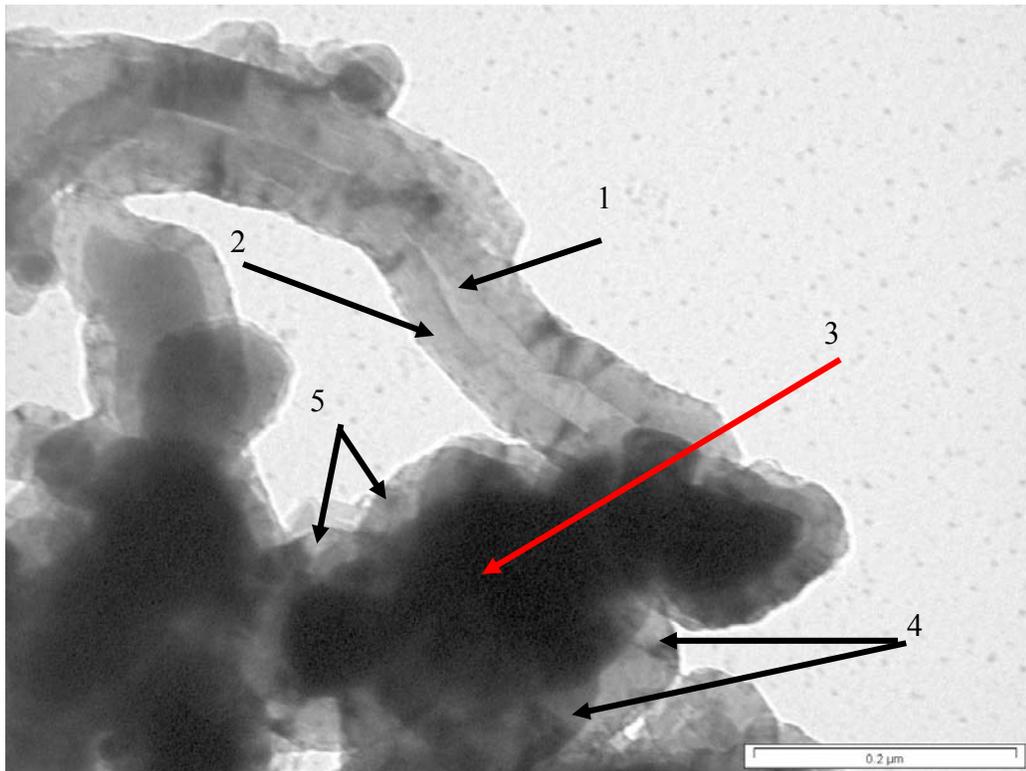


Figura 5.43 Esta imagen es de campo claro de un catalizador de Ni/SiO₂ sometido a una temperatura de reacción de 650°C, con un tiempo de reacción de 2 hrs, un flujo de 207 ml/min y una concentración de metano al 5%.

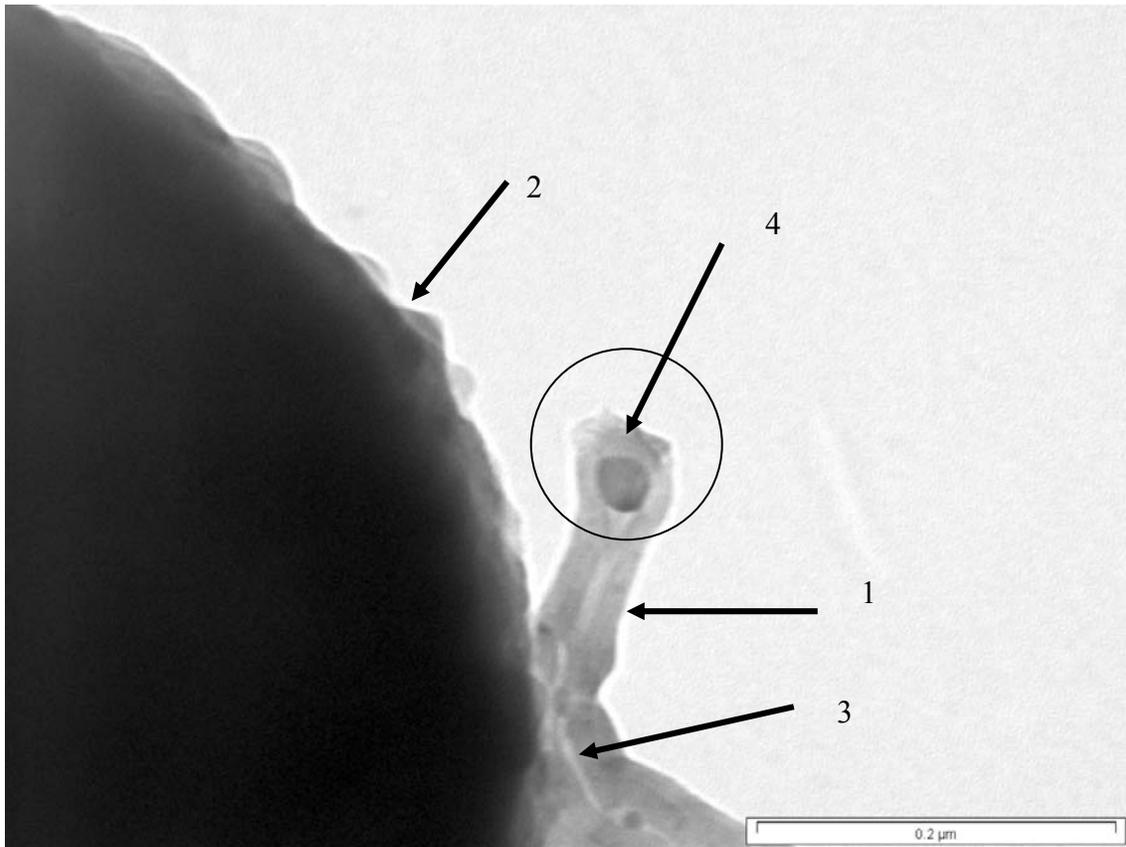


Figura 5.44. Esta imagen es de un catalizador de Ni/SiO₂ sometido a una temperatura de reacción de 650°C, con un tiempo de reacción de 2 hrs, un flujo de 207 ml/min y una concentración de metano al 5%.

5.5.2 Catalizadores de Ni/SiO₂ con temperatura de reacción de 800°C

En las figuras 5.45-5.49 se muestran las imágenes de los catalizadores de Ni/SiO₂ sometidos a una temperatura de reacción de 800°C, con un tiempo de reacción de 5 hrs, un flujo de 105 ml/min y una concentración de metano al 20 %.

En la figura 5.45 se observan dos nanotubos: el nanotubo A que tiene un diámetro de 21 nm y una longitud de 1000nm y el nanotubo B que es más pequeño y tiene forma de rizo.

La zona 1 nos señala el borde que tiene un contraste débil, la zona 2 nos indica el canal hueco, la zona 3 puede ser un grano de muestra de espesor grueso con un contraste fuerte. En la zona de los círculos para ambos nanotubos observamos que son nanotubos de punta cerrada por el contraste fuerte de la partícula.

En la figura 5.46 en el círculo se puede observar la partícula catalítica que es la base para la formación de los nanotubos, también se ve que es de punta cerrada y se observa que la partícula está cubierta por la piel de carbón. Dicha estructura tiene un diámetro promedio exterior de 52 nm y un diámetro promedio de partícula de 23 nm. En el borde (zona 1) se observa contraste débil y es la película de carbón, que está rodeando a otras partículas (zona 2), en estas partículas el contraste es fuerte respecto a la piel de carbón (zona 1).

En la figura 5.47 el nanotubo es de punta cerrada y tiene un diámetro promedio de 68.8 nm y una longitud de 949.5nm. Se observa que el nanotubo tiene un ligero doblamiento, en la parte final se observan partículas de níquel que al parecer son el inicio de otra estructura de carbón y estas presentan contraste fuerte (zona 1). En la zona 2 se observan los bordes y se ve un contraste débil, respecto a la zona 4 donde el contraste es fuerte. En esta zona se encuentra una partícula que es donde se inicia la formación del nanotubo y se observa la forma de una cabeza de martillo. También se ve un contraste débil en la zona 3 que es el canal del nanotubo y es algo característico de estas estructuras, pero a diferencia de la zona 5 esta indica que el canal no está hueco, se supone que son partes del metal que se quedaron atrapadas en el momento de formarse el nanotubo y este presenta un contraste fuerte respecto a la zona 3.

En la figura 5.48 el nanotubo tiene una longitud de 772 nm. La zona 1 nos señala la partícula metálica que es donde se inicia la formación de la estructura de carbón presentando esta partícula un contraste fuerte. En la zona de los círculos se presenta otra zona donde también se muestra partículas que señalan contraste fuerte. De acuerdo a la literatura a este tipo de nanotubo se le

conoce como tipo bambú. Los bordes de esta estructura (zona 2) tienen un contraste fuerte, respecto al canal hueco de la zona 3 que es de contraste débil.

En la figura 5.49 el nanotubo es de punta cerrada presentando una ligera curvatura, también presentan ciertas ondulaciones y es acompañado de un segundo nanotubo (B), mostrándose sólo el cuerpo de este (zona1) y presenta un contraste débil respecto al de la partícula que es de contraste fuerte. En la zona del círculo se observa un contraste fuerte y es la partícula cubierta por la piel (borde) del nanotubo. La zona 2 señala el borde con un contraste fuerte respecto al de la zona 3, que corresponde al canal hueco del nanotubo que presenta un contraste débil. Respecto a la zona 4 se señalan otras partículas con un contraste fuerte.

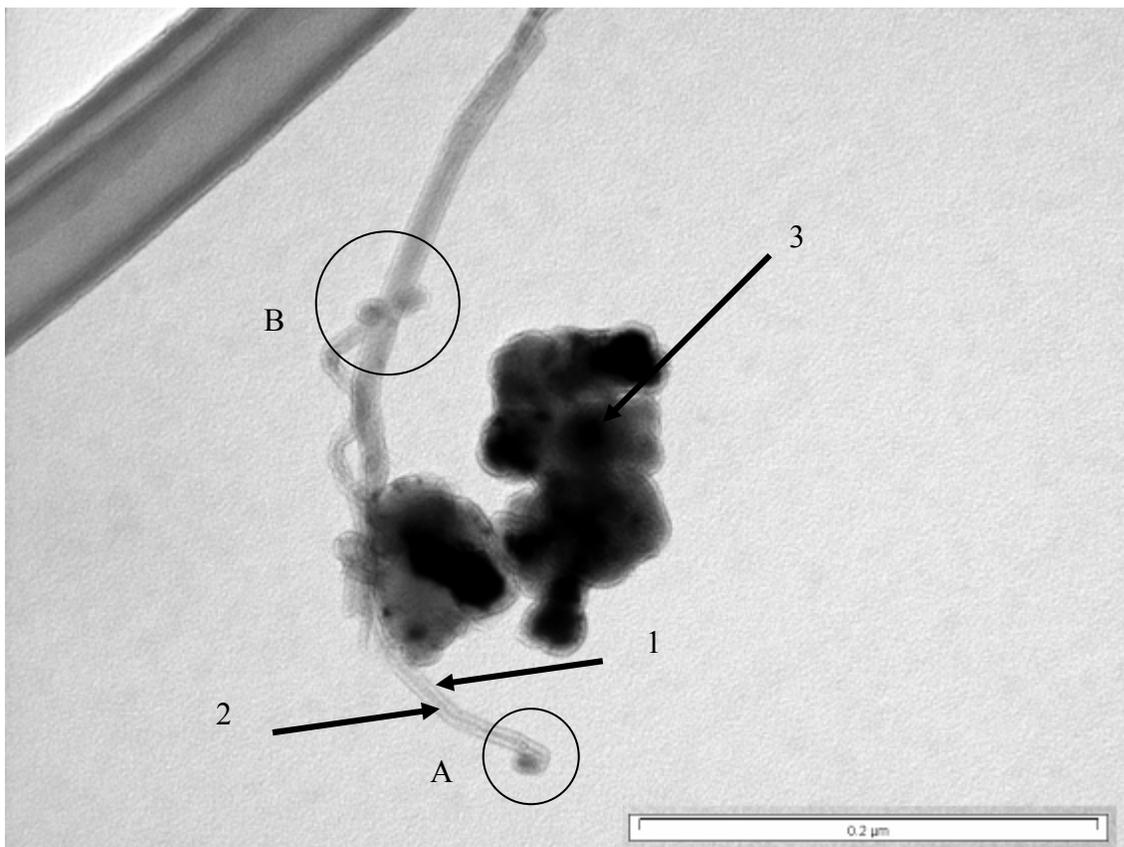


Figura 5.45 Esta imagen es de un catalizador de Ni/SiO₂ sometido a una temperatura de reacción de 800°C, con un tiempo de reacción de 5 hrs, un flujo de 105 ml/min y una concentración de metano al 20 %. En la zona de los círculos para ambos nanotubos (A, B) observamos que son nanotubos de punta cerrada.

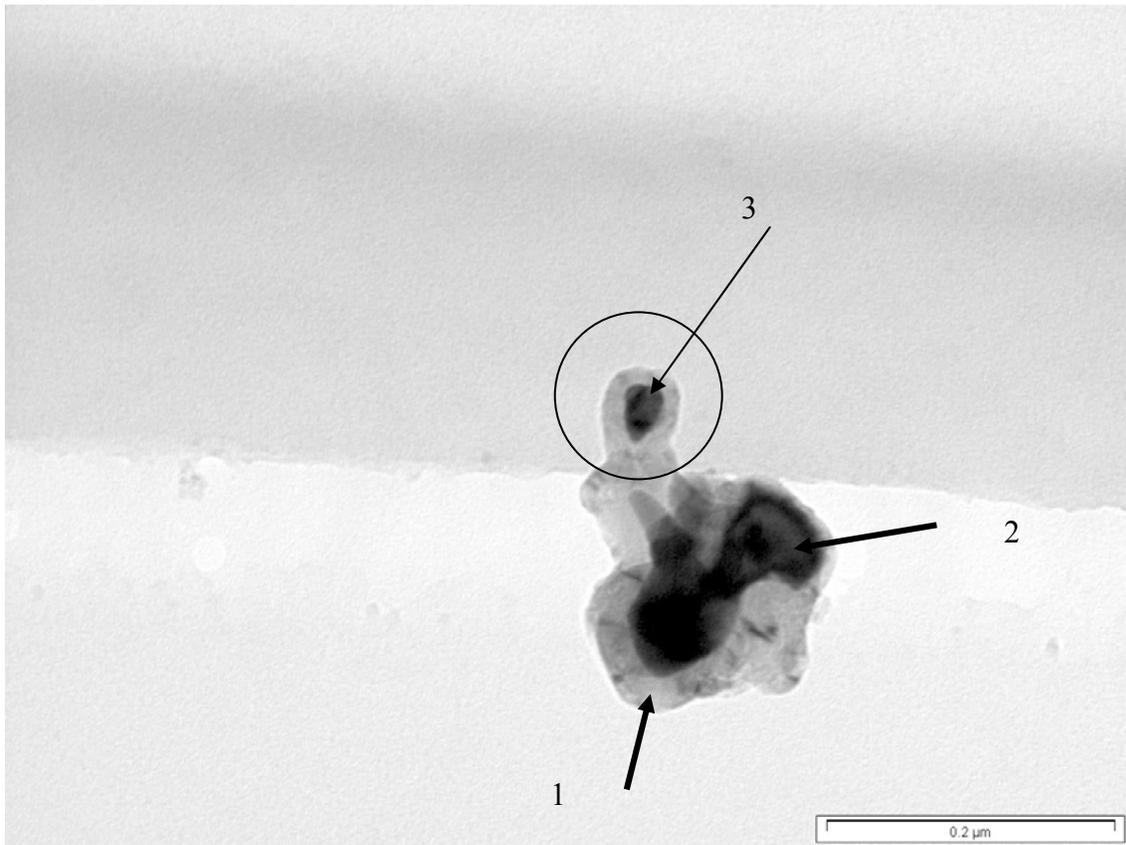


Figura 5.46 Esta imagen es de un catalizador de Ni/SiO₂ sometido a una temperatura de reacción de 800°C, con un tiempo de reacción de 5 hrs, un flujo de 105 ml/min y una concentración de metano al 20 %. En el círculo se puede observar la partícula catalítica que es donde se inicia la formación de los nanotubos.

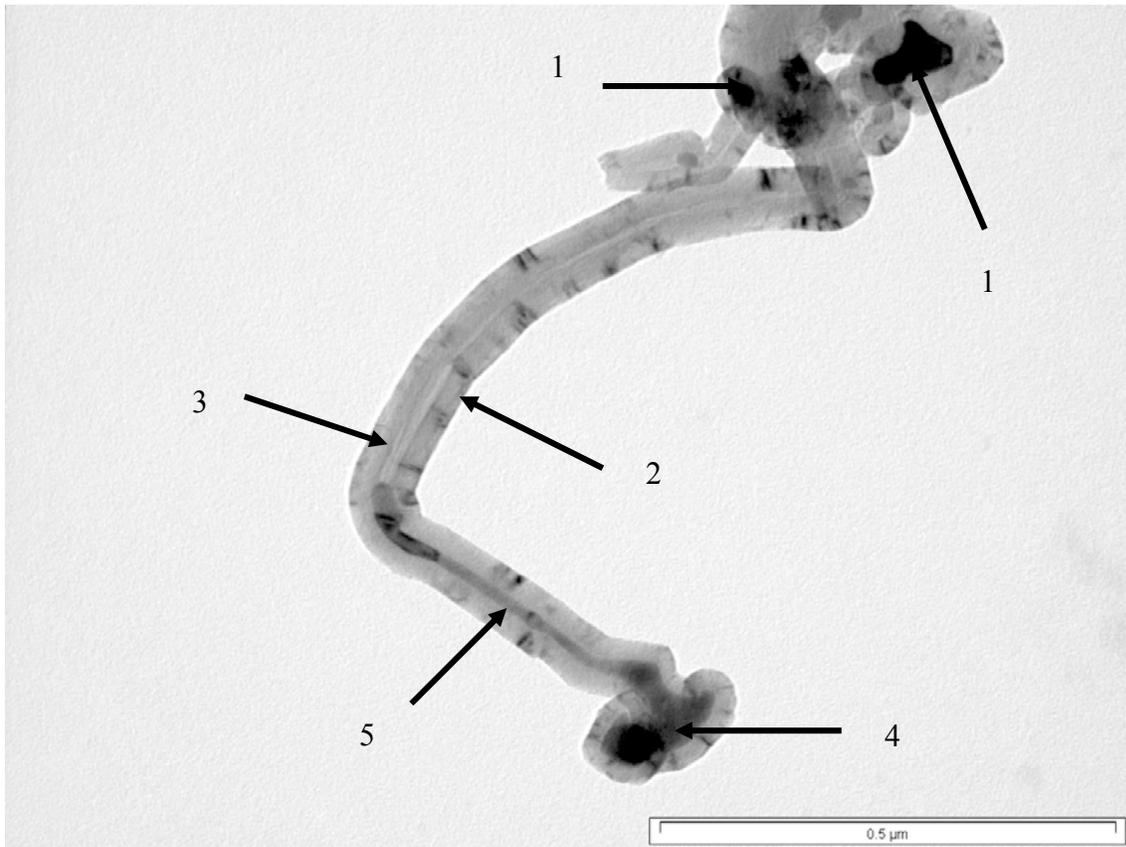


Figura 5.47 Esta imagen es de un catalizador de Ni/SiO₂ sometido a una temperatura de reacción de 800°C, con un tiempo de reacción de 5 hrs, un flujo de 105 ml/min y una concentración de metano al 20 %.

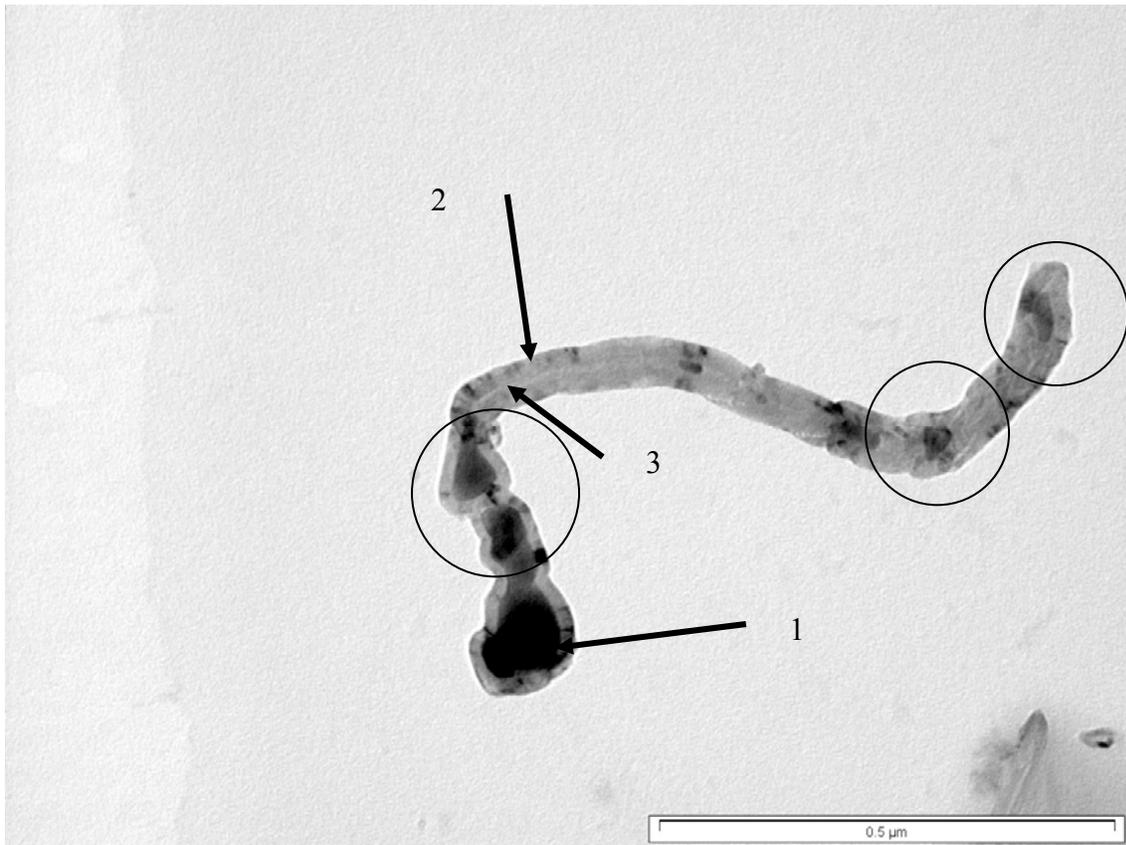


Figura 5.48 Esta imagen es de un catalizador de Ni/SiO₂ sometido a una temperatura de reacción de 800°C, con un tiempo de reacción de 5 hrs, un flujo de 105 ml/min y una concentración de metano al 20 %.

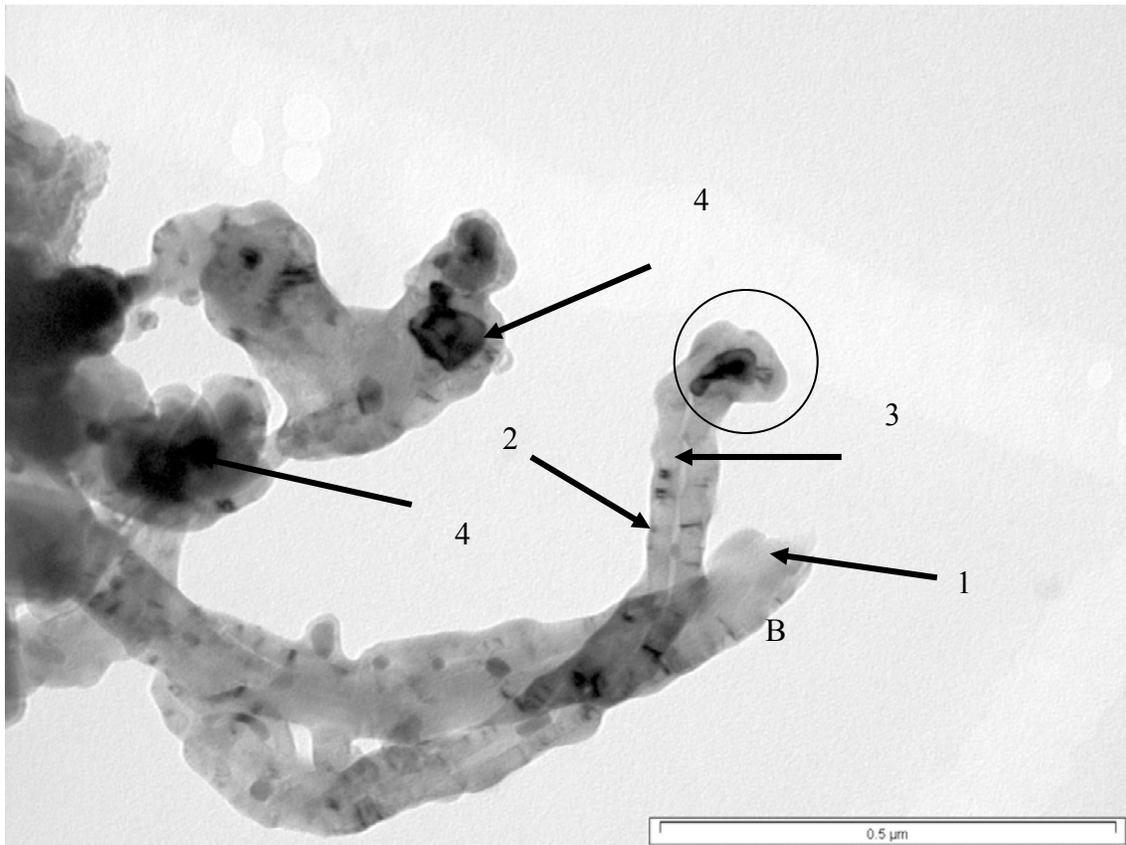


Figura 5.49 Esta imagen es de un catalizador de Ni/SiO₂ sometido a una temperatura de reacción de 800°C, con un tiempo de reacción de 5 hrs, un flujo de 105 ml/min y una concentración de metano al 20 %.

5.5.3 Catalizadores Co-Mo/SiO₂ con temperatura de reacción de 650°C

En las figuras 5.50-5.59 se muestran las imágenes de los catalizadores de Co-Mo 1:2/SiO₂ sometidos a una temperatura de reacción de 650°C, con un tiempo de reacción de 2 hrs, un flujo de 207 ml/min y una concentración de metano al 5 %.

En la figura 5.50 es una imagen de campo claro, presentando zonas delgadas y gruesas, este nanotubo sale del soporte de SiO₂ y es de punta abierta ya que se observa un contraste débil. La zona 1 señala el borde del nanotubo que muestra un contraste fuerte, la zona 2 señala el canal hueco donde se observa un contraste débil respecto al borde, la zona 3 nos muestra una zona oscura por ser más gruesa la muestra que en otras zonas del mismo soporte de SiO₂. Este nanotubo tiene un diámetro de 5.5nm y longitud de 145.5nm

En las figuras 5.51 y 5.52, de acuerdo al artículo publicado por Harris⁴⁴ en esta muestra se nota que es una típica contaminación de carbonaceos y además con carbón pobremente grafitizado. Sin embargo, presentan nanotubos (zona 2) y nano partículas, esto se observa en la zona de contraste fuerte.

En la figura 5.53 se observa como un racimo de nanotubos y partículas. La zona 1 y 2 señala la formación de nanotubos con contraste débil respecto a la zona 3, esta zona muestra un contraste fuerte porque el espesor es mayor que en el del resto de la muestra.

En la figura 5.54 es una imagen de campo claro, de acuerdo al artículo de Harris⁴⁴ esta imagen ilustra un racimo de nanotubos y nanopartículas, se observa un contraste fuerte en el centro y contraste débil (flecha 2).

En la figura 5.55 de acuerdo al artículo publicado por Harris⁴⁴ esta es una típica contaminación de carbonaceos que se ve como si se enrollara una película. Además se ve una zona 1 de contraste fuerte y una zona 2 de contraste débil. Este tipo de estructura se les llama tipo trapo (rag structure).

En las figuras 5.56-5.59 se muestran las imágenes de los catalizadores de Co-Mo 2:1/SiO₂ sometidos una temperatura de reacción de 650°C, con un tiempo de reacción de 5 hrs, un flujo de 207 mil/min y una concentración de metano al 5 %.

En la figura 5.56 es una imagen de campo claro, este nanotubo presenta cierta curvatura y es de punta cerrada (zona del círculo) con un diámetro promedio de partícula de 17.8 nm, un diámetro exterior promedio de 35.7 nm y una longitud de 761 nm, esta partícula es de contraste fuerte respecto al borde y al canal. Se señala en la flecha 1 el canal hueco de la estructura, se observa un

contraste más débil que en el borde de dicho nanotubo (flecha 2), la flecha 3, indica un contraste fuerte y este puede ser un grano de espesor grueso de la muestra.

En la figura 5.57 este nanotubo es de punta cerrada y tiene un diámetro de partícula promedio de 23.5 nm y con un diámetro promedio de tubo de 47 nm con una longitud de 2029 nm, además se observa en la zona 1, el borde del nanotubo que presenta contraste débil respecto al de la partícula, donde se señala un contraste fuerte (zona 2), la zona 3 nos indica el canal del nanotubo y tiene un contraste débil respecto a la zona 2.

En la figura 5.58 se puede observar la diferencia de contrastes, en el extremo derecho (5) hay contrastes más fuertes así como en el ángulo superior izquierdo que señala el soporte de SiO₂. Se observan nanotubos de carbón A y B, donde las puntas de estas estructuras no se ven, pero se aprecia el cuerpo de estos como si estuvieran colgando. Además se presenta un contraste fuerte en los bordes (zonas 2, 4). En la zona 3 se señala el canal hueco del nanotubo con un contraste débil. El nanotubo A tiene un diámetro promedio de 37.5 nm y el nanotubo B un diámetro promedio de 59.5 nm.

En la figura 5.59 se observa que hay un aglomerado del soporte de SiO₂ con diferencias de contrastes débiles (zona 1) y fuertes (zona 2) y esto se debe a que en ciertas zonas el espesor del soporte es más grueso (zona oscura) que en otras zonas de espesores más delgados (contraste débil). La zona 3 nos señala el borde del nanotubo que es un contraste fuerte respecto al canal hueco (zona 4) pero de contraste débil respecto a la zona 2. Se puede observar que los nanotubos crecieron entre el soporte de SiO₂ (flecha 3).

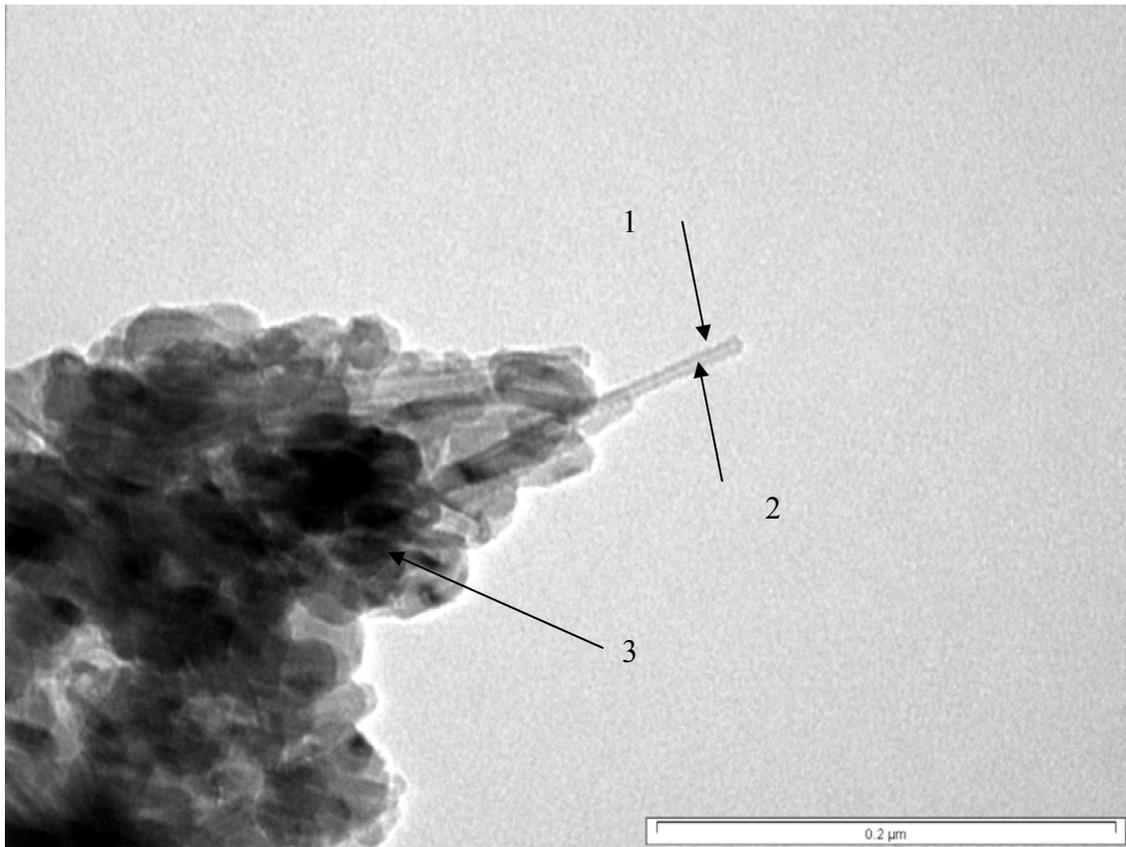


Figura 5.50 Esta imagen es de un catalizador de Co-Mo 1:2/SiO₂ sometido a una temperatura de reacción de 650°C, con un tiempo de reacción de 2 hrs, un flujo de 207 mil/min y una concentración de metano al 5 %.

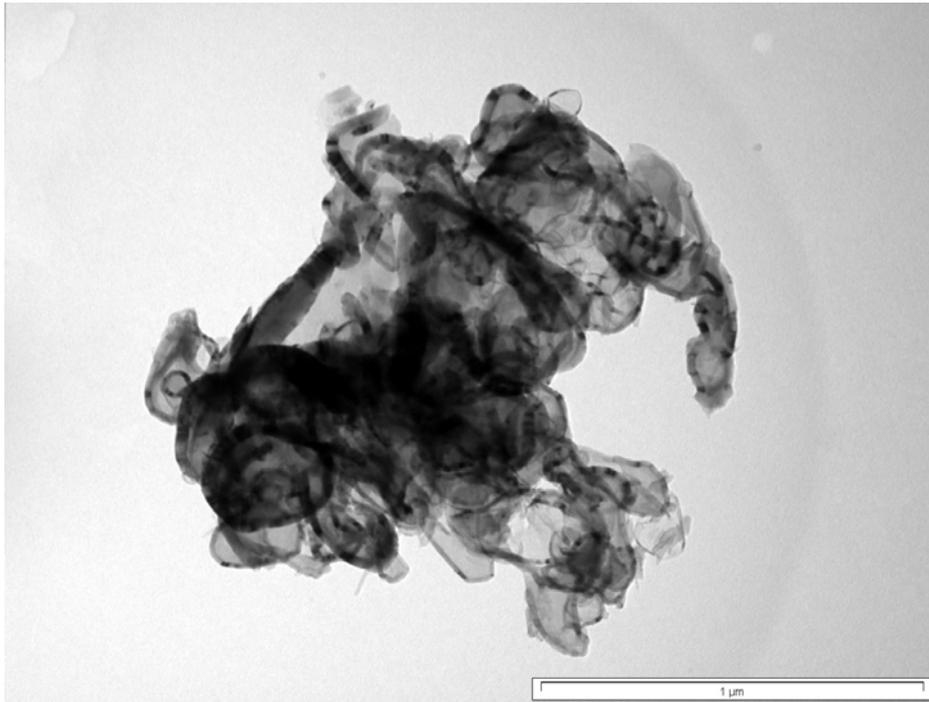


Figura 5.51

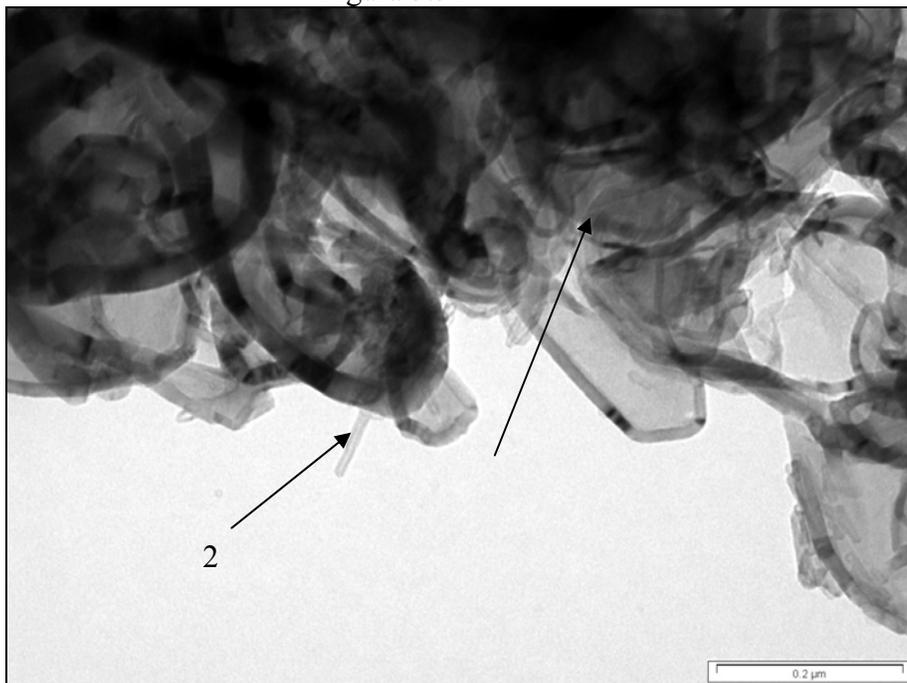


Figura 5.52

En las figuras 5.51 y 5.52, son imágenes de un catalizador de Co-Mo 1:2/SiO₂ sometido a una temperatura de reacción de 650°C, con un tiempo de reacción de 2 hrs, un flujo de 207 mil/min y una concentración de metano al 5 %. Esta es una típica contaminación de carbonaceos y además es carbón pobremente grafitizado. Sin embargo, presentan nanotubos (zona 2) y nano partículas, esto se observa en la zona de contraste fuerte.

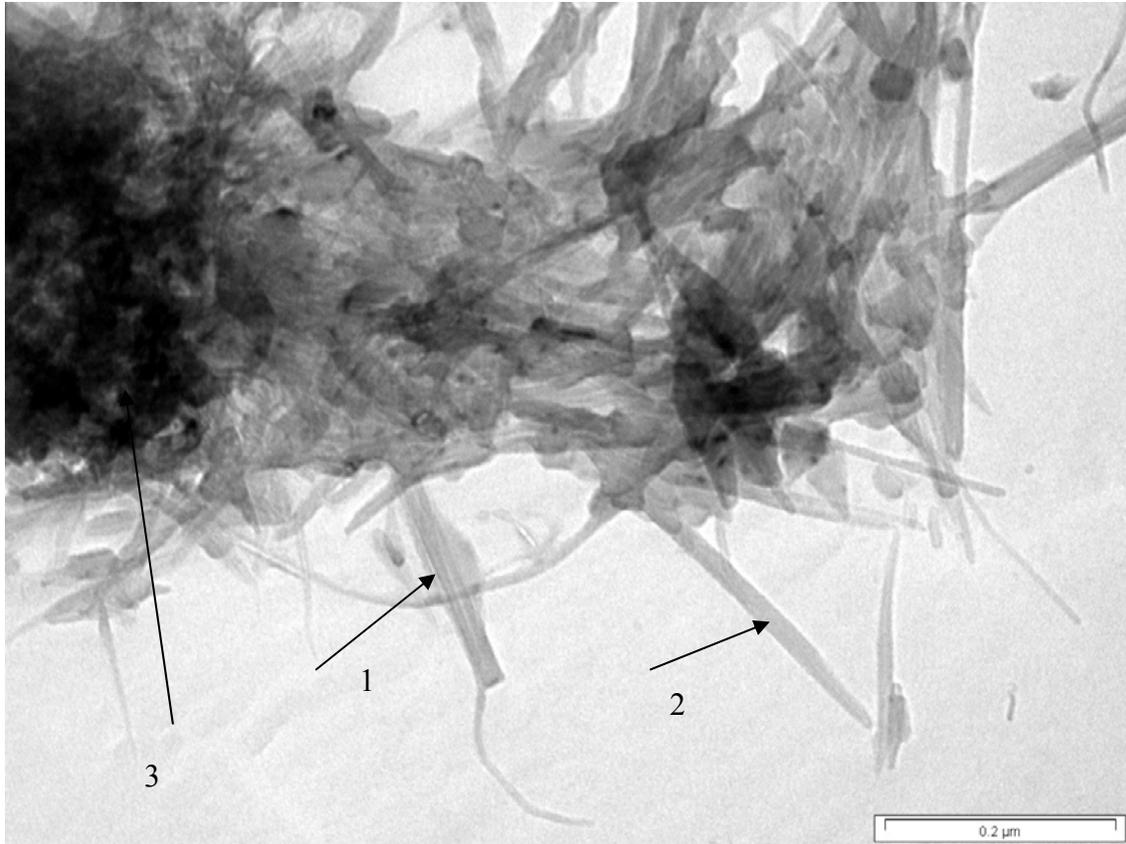


Figura 5.53 Esta imagen es de un catalizador de Co-Mo 1:2/SiO₂ sometido a una temperatura de reacción de 650°C, con un tiempo de reacción de 2 hrs, un flujo de 207 mil/min y una concentración de metano al 5 %. Se observa como un racimo de nanotubos y partículas zona 1 y zona 2

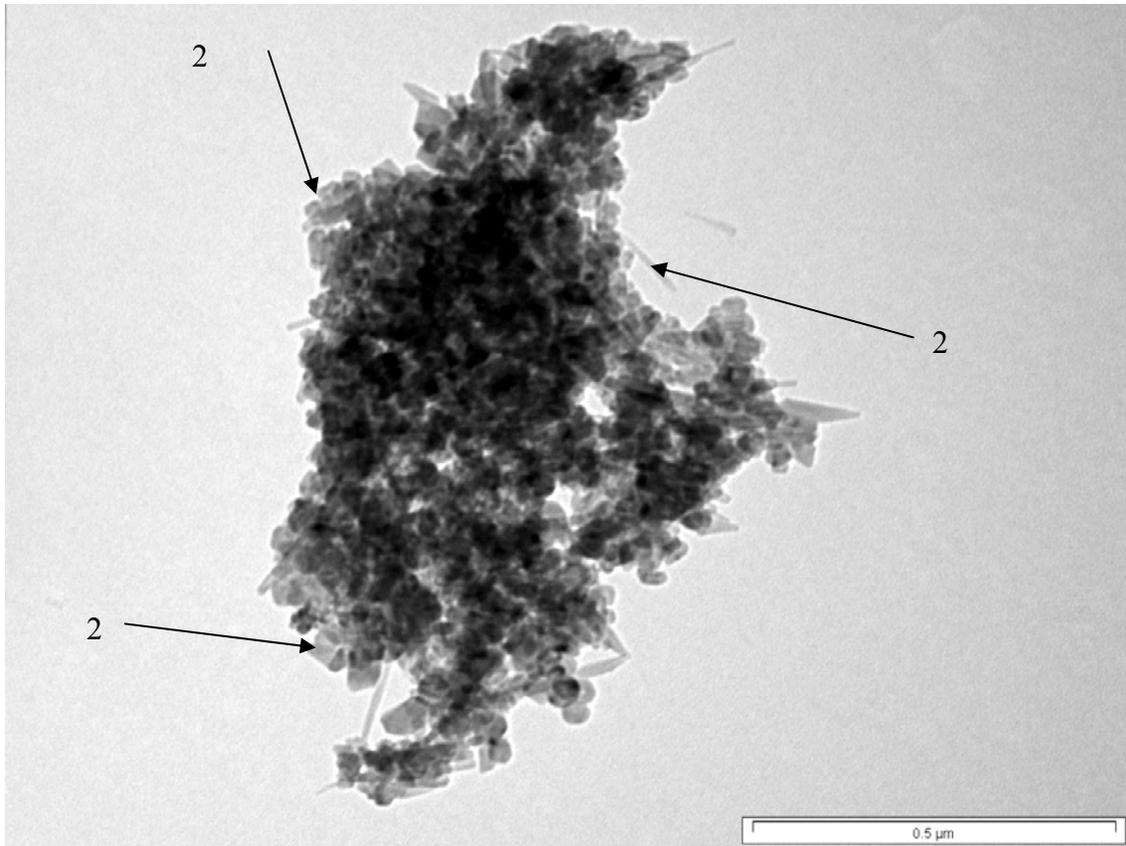


Figura 5.54 Esta imagen es de un catalizador de Co-Mo 1:2/SiO₂ sometido a una temperatura de reacción de 650°C, con un tiempo de reacción de 2 hrs, un flujo de 207 mil/min y una concentración de metano al 5 %. Es una imagen de campo claro, esta imagen ilustra un racimo de nanotubos y nanopartículas débil (flecha 2).

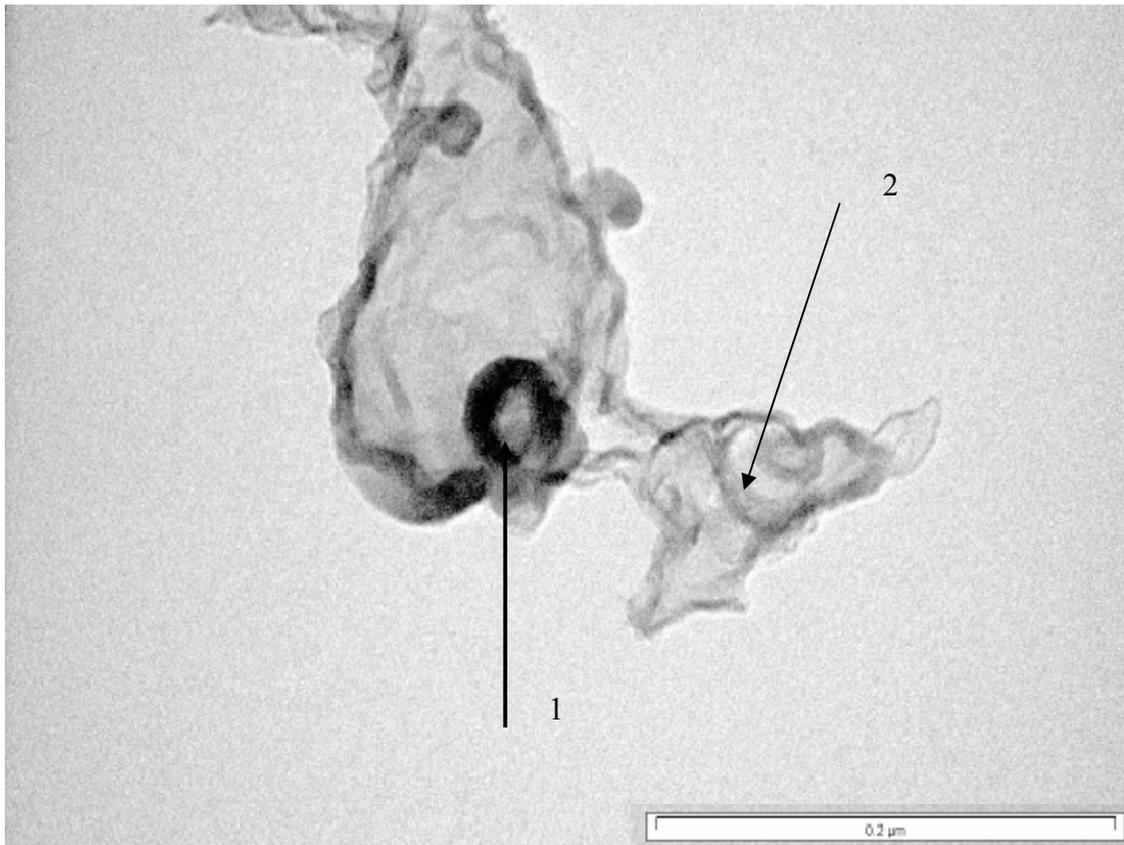


Figura 5.55 Esta imagen es de un catalizador de Co-Mo 1:2/SiO₂ sometido a una temperatura de reacción de 650°C, con un tiempo de reacción de 2 hrs, un flujo de 207 mil/min y una concentración de metano al 5 %. Esta es una típica contaminación de carbonaceos que se ve como si se enrollara una película (zona 1, 2). Este tipo de estructura se les llama tipo trapo (rag structure).

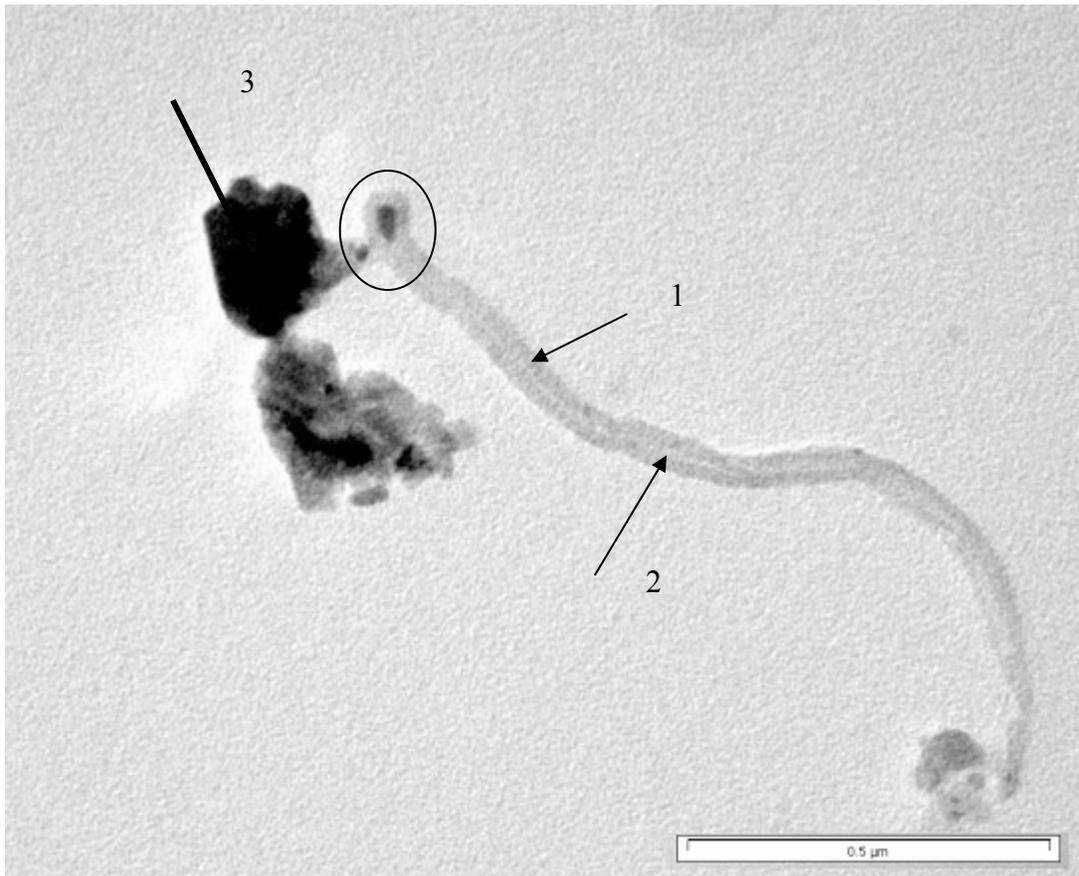


Figura 5.56 Esta imagen es de un catalizador de Co-Mo 2:1/SiO₂ sometido a una temperatura de reacción de 650°C, con un tiempo de reacción de 2 hrs, un flujo de 207 ml/min y una concentración de metano al 5 %.

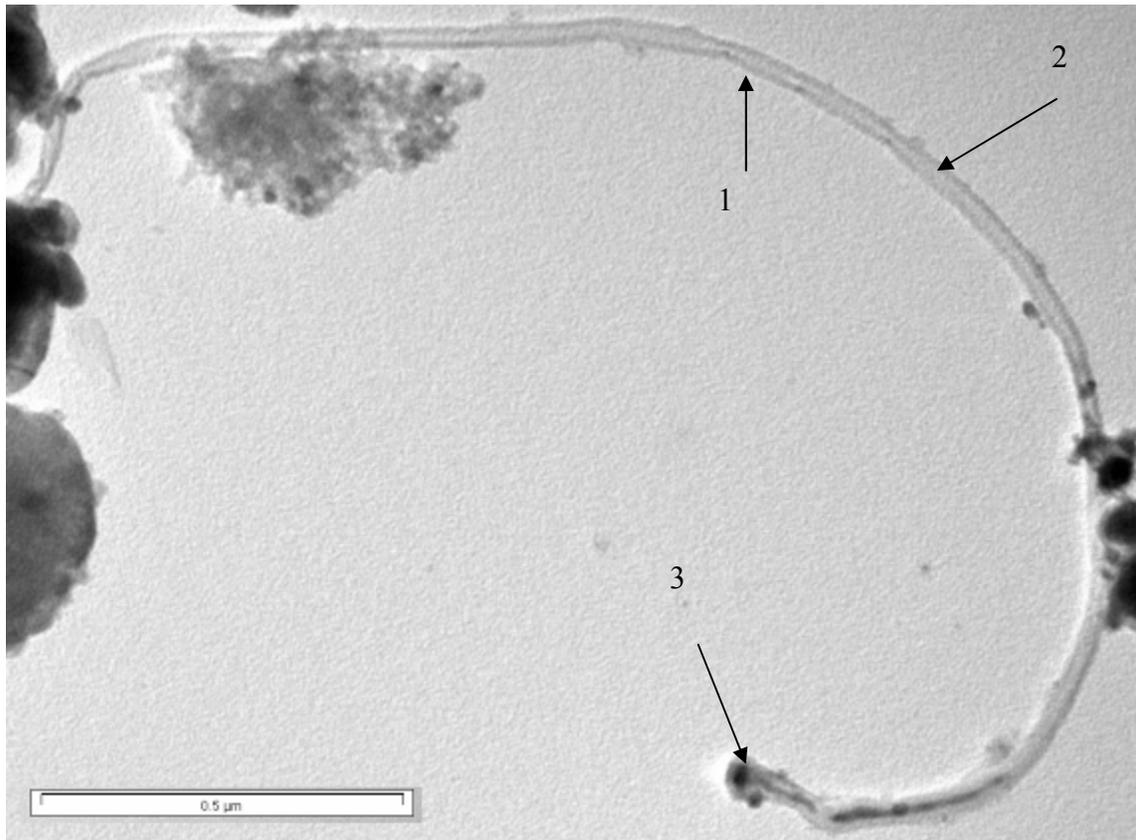


Figura 5.57 Esta imagen es de un catalizador de Co-Mo 2:1/SiO₂ sometido a una temperatura de reacción de 650°C, con un tiempo de reacción de 2 hrs, un flujo de 207 mil/min y una concentración de metano al 5 %. Este nanotubo es de punta cerrada y tiene un diámetro de partícula promedio de 23.5 nm y con un diámetro promedio de tubo de 47 nm con una longitud de 2029 nm, además se observa en la zona 1 el borde exterior del nanotubo, la zona 2 nos indica el canal del nanotubo, la zona 3 señala la partícula metálica.

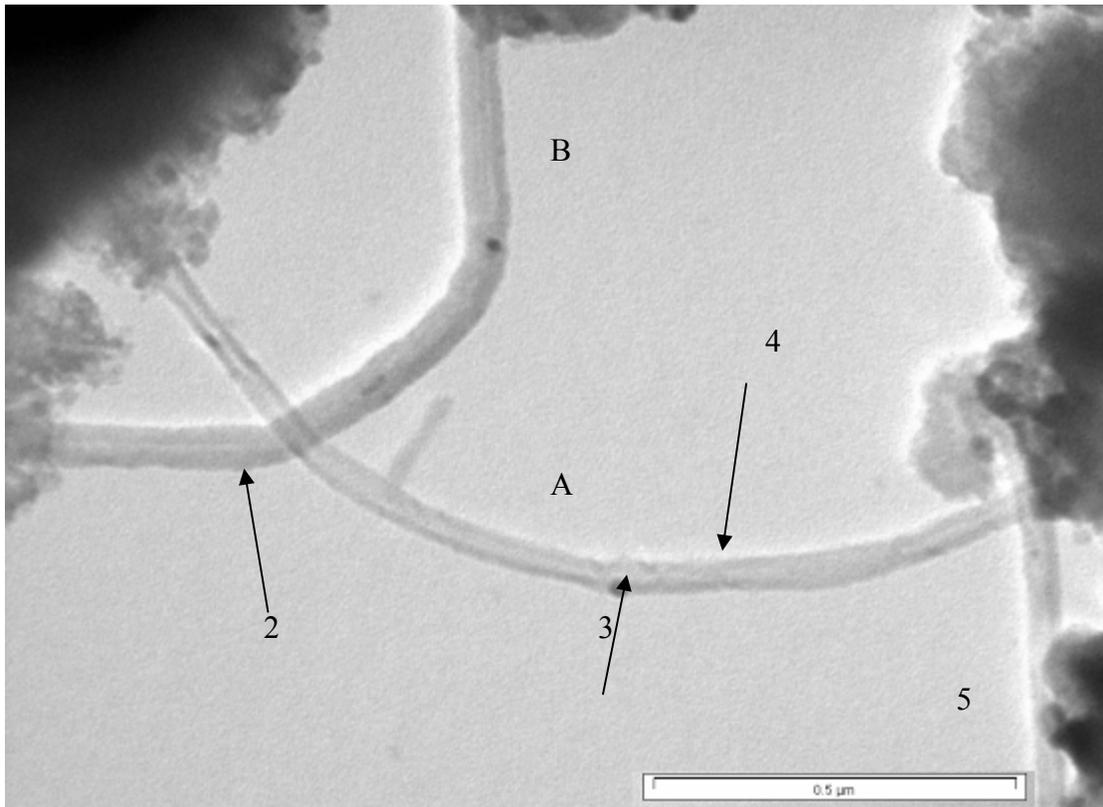


Figura 5.58 Esta imagen es de un catalizador de Co-Mo 2:1/SiO₂ sometido a una temperatura de reacción de 650°C, con un tiempo de reacción de 2 hrs, un flujo de 207 mil/min y una concentración de metano al 5 %.

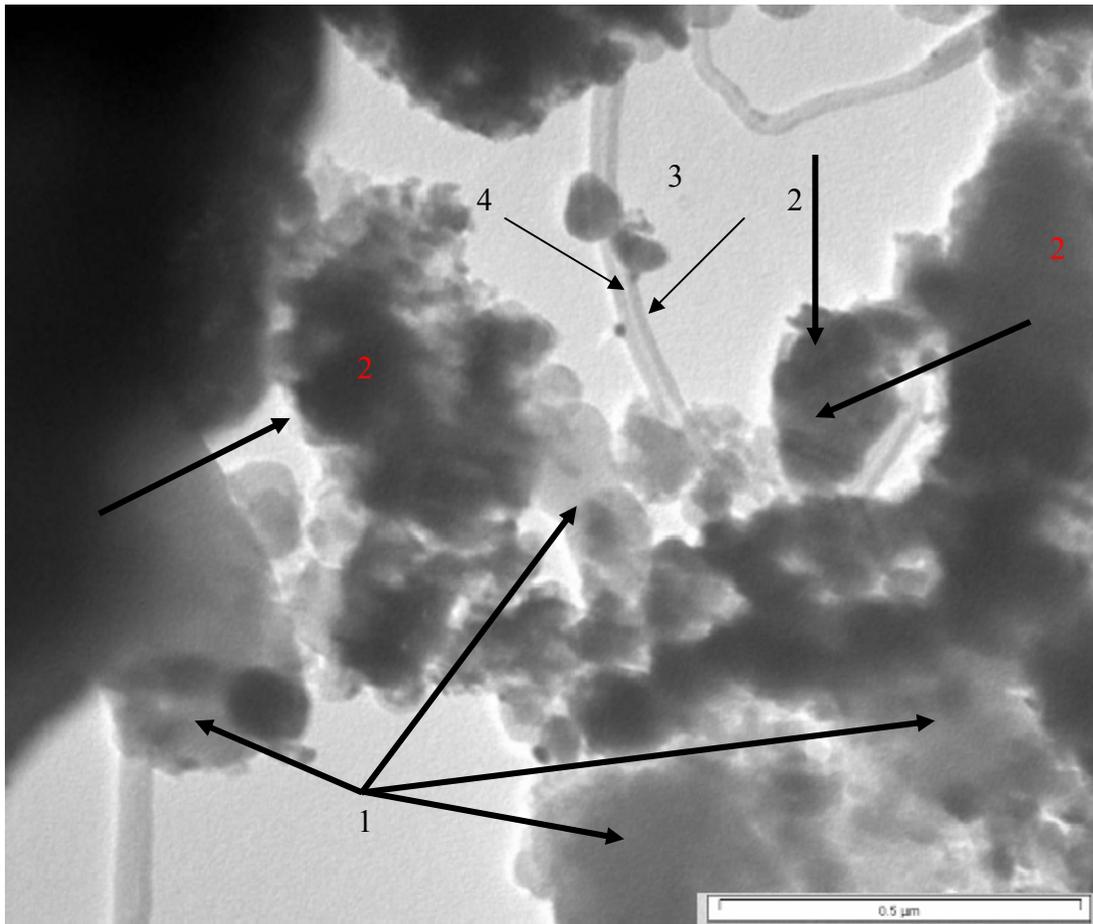


Figura 5.59 Esta imagen es de un catalizador de Co-Mo 2:1/SiO₂ sometido a una temperatura de reacción de 650°C, con un tiempo de reacción de 2 hrs, un flujo de 207 mil/min y una concentración de metano al 5 %. Se observa que hay un aglomerado del soporte de SiO₂ zona 1 y zona 2 y esto se debe a que en ciertas zonas el espesor del soporte es más grueso (zona oscura) que en otras zonas de espesores más delgados. La flecha 3 nos señala el borde del nanotubo, la flecha 4 el canal hueco. Se puede observar que los nanotubos crecieron entre el soporte de SiO₂ (flecha 3).

5.5.4 Catalizadores Co-Mo/SiO₂ con temperatura de reacción de 800°C

En la figura 5.60 el nanotubo tiene un diámetro promedio de partícula de 59nm y longitud de 681.8 nm, además se observa cierta curvatura. En la zona del círculo se observa que la partícula tiene contraste fuerte respecto al borde (zona 2) que presenta contraste débil. La flecha 3 señala el canal de esta estructura que tiene un contraste débil, respecto al borde que tiene un contraste fuerte.

En las Figuras 5.61-5.63 se ven las imágenes de los catalizadores de Co-Mo 2:1/SiO₂ sometido a una temperatura de reacción de 800°C, con un tiempo de reacción de 5 hrs, un flujo de 105 mil/min y una concentración de metano al 20 %.

En la figura 5.61 el nanotubo es de punta cerrada, tiene un diámetro promedio de 85.7nm, la zona 1 nos indica la partícula que presenta un contraste fuerte, la flecha 2 tiene un contraste más débil indicándonos el canal hueco del nanotubo, además este nanotubo presenta curvatura y al parecer son dos nanotubos. El nanotubo A esta encima del tubo B y se ve como si fuera uno solo.

En la figura 5.62 el nanotubo presenta zonas de contraste fuerte (zona 1) que son partículas de forma alargada y en la zona del círculo se observa un nanotubo de punta cerrada y de acuerdo a la literatura es una estructura tipo bambú. El diámetro promedio de la partícula del inicio (círculo) del nanotubo es de 31.7 nm y su longitud de 785.7 nm. También se observan otras partículas dispersadas en la zona 2.

En la figura 5.63 el nanotubo es de punta cerrada cuyo diámetro promedio de partícula es de 81.8 nm y su longitud de 340 nm. La zona 1 es la partícula metálica que es la base del nanotubo y tiene forma de un embudo, donde se observa un contraste fuerte. El borde del tubo es de contraste débil (zona 3) y la zona 2 nos señala que el canal tiene un contraste débil respecto al borde del nanotubo que muestra un contraste fuerte.

En las tablas 9 y 10 se muestran las características más importantes de la formación de los nanotubos que se obtuvieron de los catalizadores de estudio.

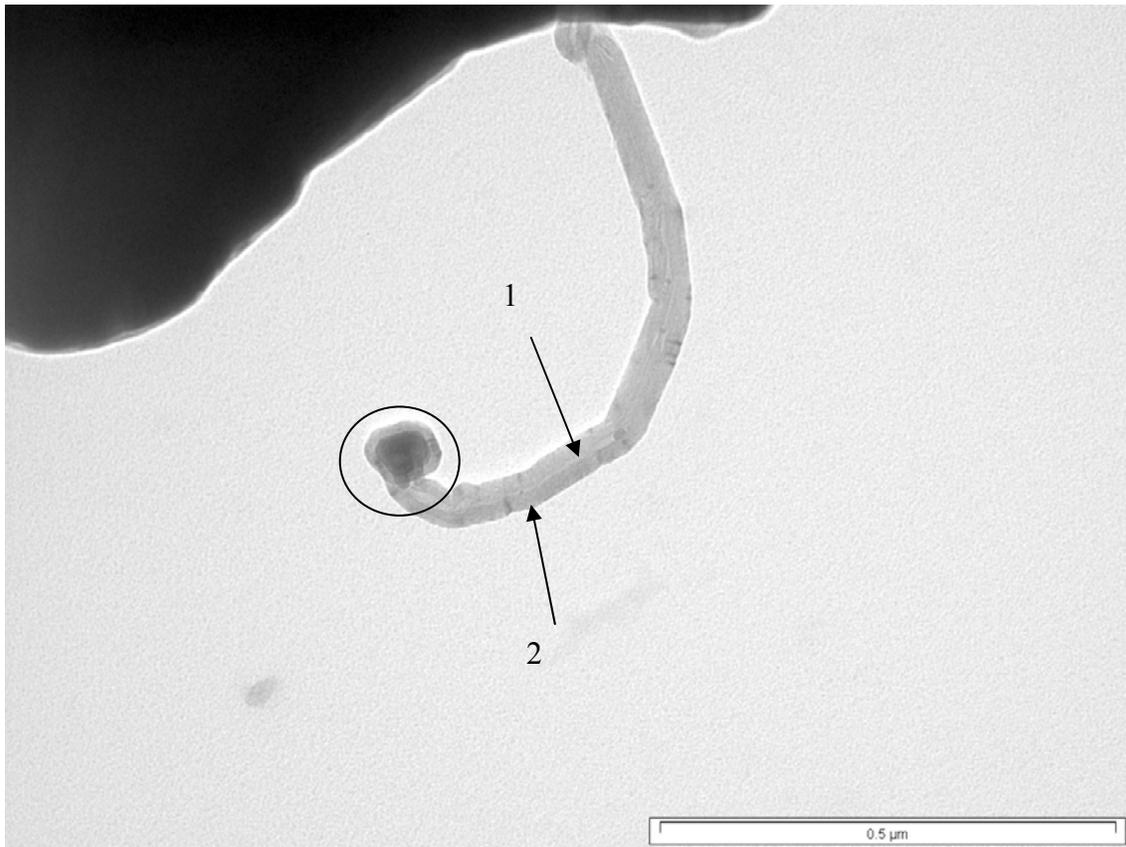


Figura 5.60 Esta imagen es de un catalizador de Co-Mo 1:2/SiO₂ sometido a una temperatura de reacción de 800°C, con un tiempo de reacción de 5 hrs, un flujo de 105 ml/min y una concentración de metano al 20 %. Este nanotubo tiene un diámetro de partícula promedio de 59nm y longitud de 681.8 nm, además se observa cierta curvatura. En la zona del círculo se observa una partícula. La flecha 2 indica el borde del tubo, la flecha 3 señala el canal de esta estructura

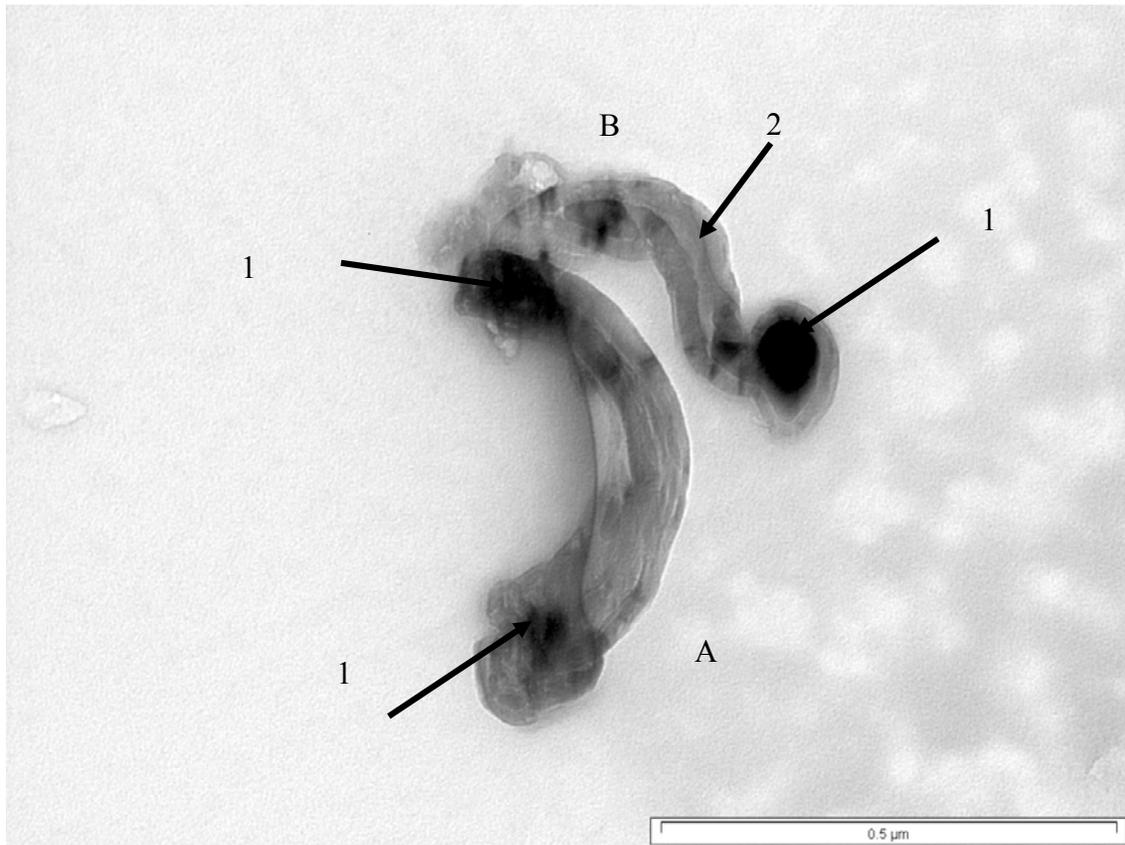


Figura 5.61 Esta imagen es de un catalizador de Co-Mo 2:1/SiO₂ sometido a una temperatura de reacción de 800°C, con un tiempo de reacción de 5 hrs, un flujo de 105 ml/min y una concentración de metano al 20 %. Este nanotubo es de punta cerrada, tiene un diámetro promedio de 85.7nm, la zona 1 nos indica la partícula, la flecha 2 esta indicándonos el canal hueco del nanotubo, además este nanotubo presenta curvatura y al parecer son dos nanotubos.

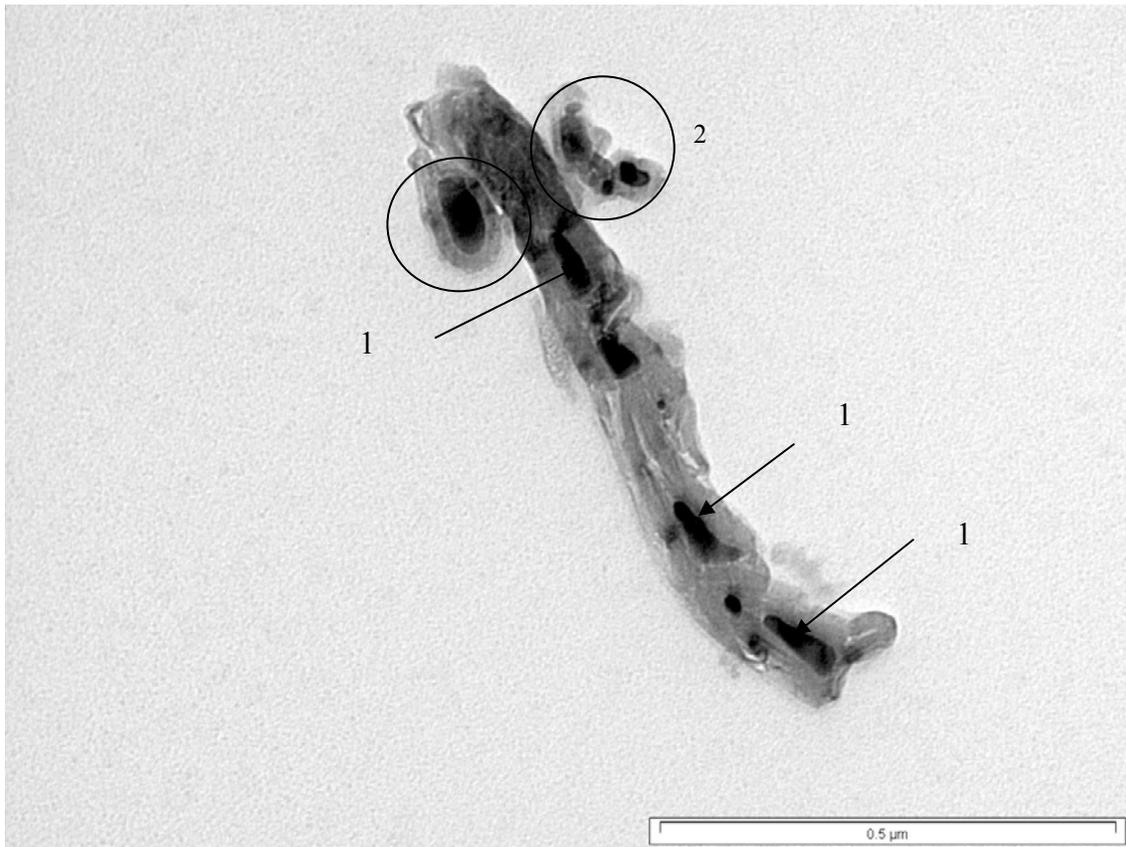


Figura 5.62 Esta imagen es de un catalizador de Co-Mo 2:1/SiO₂ sometido a una temperatura de reacción de 800°C, con un tiempo de reacción de 5 hrs, un flujo de 105 ml/min y una concentración de metano al 20 %. Este nanotubo presenta partículas de forma alargada flecha 1 y en la zona del círculo se observa un nanotubo de punta cerrada y es una estructura tipo bambú. El diámetro promedio de la partícula de la base del nanotubo es de 31.7 nm y su longitud de 785.7 nm. También se observan otras partículas dispersadas en la zona 2

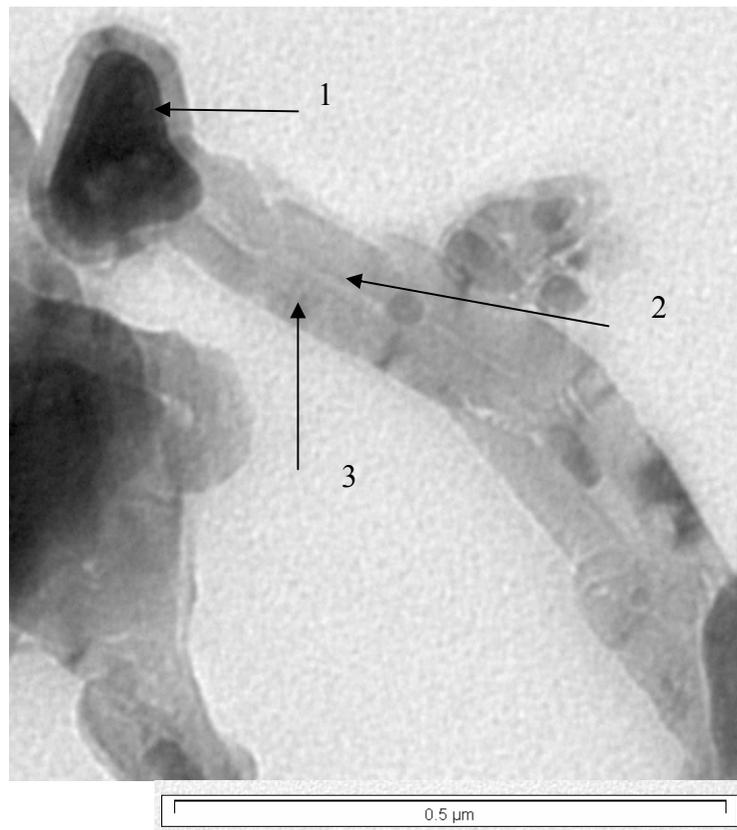


Figura 5.63 Esta imagen es de un catalizador de Co-Mo 2:1/SiO₂ sometido a una temperatura de reacción de 800°C, con un tiempo de reacción de 5 hrs, un flujo de 105 mil/min y una concentración de metano al 20 %.

Discusión de Resultados

Se obtuvieron micrografías de campo claro donde se observaron diferencias de contrastes fuertes y débiles estos se pueden diferenciar por las zonas gruesas de las delgadas. Además se encontraron tipos de nanotubos: punta abierta, punta cerrada, nanotubos no rectos, en forma de rizo, bambu, racimos, y cabeza de martillo, estos tipos de nanotubos encontrados en las micrografías se formaron aleatoriamente, mencionando que la búsqueda de estas estructuras de carbón fue exhausta.

La formación del nanotubo consta de iniciación, propagación y terminación, la partícula metálica es la base (semilla) donde se forma esta estructura de carbón. En las micrografías se menciona que la partícula metálica es de contraste fuerte respecto al cuerpo del tubo que es de contraste débil.

La producción de nanotubos de carbón fue mayor para los catalizadores de níquel, después para el catalizador bimetalicos con relación Co-Mo 2:1 y finalmente para el catalizador Co-Mo 1:2 esto se observo para ambas temperaturas de reacción a 650°C y 800°C. El aumento de la temperatura de reacción influyó en el aumento del diámetro de la partícula, este aumento es causado por el efecto de sinterizado que sucede a elevadas temperaturas, por lo que a la temperatura de reacción de 800°C se obtuvieron diámetros mayores desde 59 nm a 85.7 nm mientras que para la reacción de 650°C los diámetros fueron de 21.8 nm a 59.5 nm.

Tabla 9 Formación de nanotubos a 650°C

Catalizador	Presencia de nanotubos	Tipos de nanotubos	Diámetros obtenidos	Longitud obtenida
Ni/SiO ₂	Hay presencia de formación de nanotubos	Punta abierta, punta cerrada, racimos de nanotubos	21.8-54 nm	60.6-333 nm
Co-Mo1:2/SiO ₂	Poca presencia de nanotubos	Tipo trapo, punta abierta, contaminación de carbonaceos	5.5 nm	145.5
Co-Mo 2:1/SiO ₂	Hay presencia de formación de nanotubos	Punta abierta, punta cerrada	35.7-59.5 nm	761-2029 nm

Tabla 10 Formación de nanotubos a 800°C

Catalizador	Presencia de nanotubos	Tipos de nanotubos	Diámetros obtenidos	Longitud obtenida
Ni/SiO ₂	Hay presencia de formación de nanotubos	Punta cerrada, tipo bambú	21-68.8 nm	1000 nm
Co-Mo1:2/SiO ₂	Poca presencia de nanotubos	Punta cerrada	59 nm	681.8 nm
Co-Mo 2:1/SiO ₂	Hay presencia de formación de nanotubos	Punta cerrada, bambú	31.7-85.7 nm	785.7 nm

5.5.5 Patrones de difracción

Una vez que se verificó la formación de nanotubos fue necesario tomar patrones de difracción de los nanotubos, esto con la finalidad de saber si el material era cristalino u amorfo. Los patrones de difracción se realizarn en un microscopio electronico de transmisión

Los materiales que se pueden considerar como sólidos generalmente pueden ser divididos en dos categorías amorfas y cristalinas. En las sustancias amorfas, los átomos o moléculas pueden estar fuertemente ligados uno a otro, pero hay muy poca o ninguna regularidad o periodicidad en la forma en la cual los átomos están arreglados en el espacio. Por otra parte, las sustancias cristalinas, están caracterizadas por una periodicidad perfecta o casi perfecta de la estructura atómica, esta regularidad de la estructura nos provee de una representación conceptual simple de un cristal, por lo que los sólidos cristalinos son mejor entendidos físicamente que los sólidos amorfos.

El patrón de difracción consiste del conjunto de haces, el transmitido y los difractados, que son enfocados en el plano focal de la lente objetiva y se observan en la pantalla fluorescente o en una placa fotográfica, esto cuando se maneja en modo de difracción y bajo ciertas orientaciones de la muestra con respecto al haz. En el caso de una muestra monocristalina dichos haces se observan en la pantalla como manchas claras (puntos) sobre un fondo oscuro, mientras para los policristalinos se observan anillos⁴⁵. Como ya se menciona para saber si el material era amorfo o cristalino se calcularon las distancias interplanares, en la tabla 11 se muestran las distancias obtenidas, en el apéndice D se muestran las ecuaciones que se emplearon para obtener estas distancias interplanares.

Patrón de difracción del nanotubo obtenido del catalizador de Níquel a reacción de 650°C

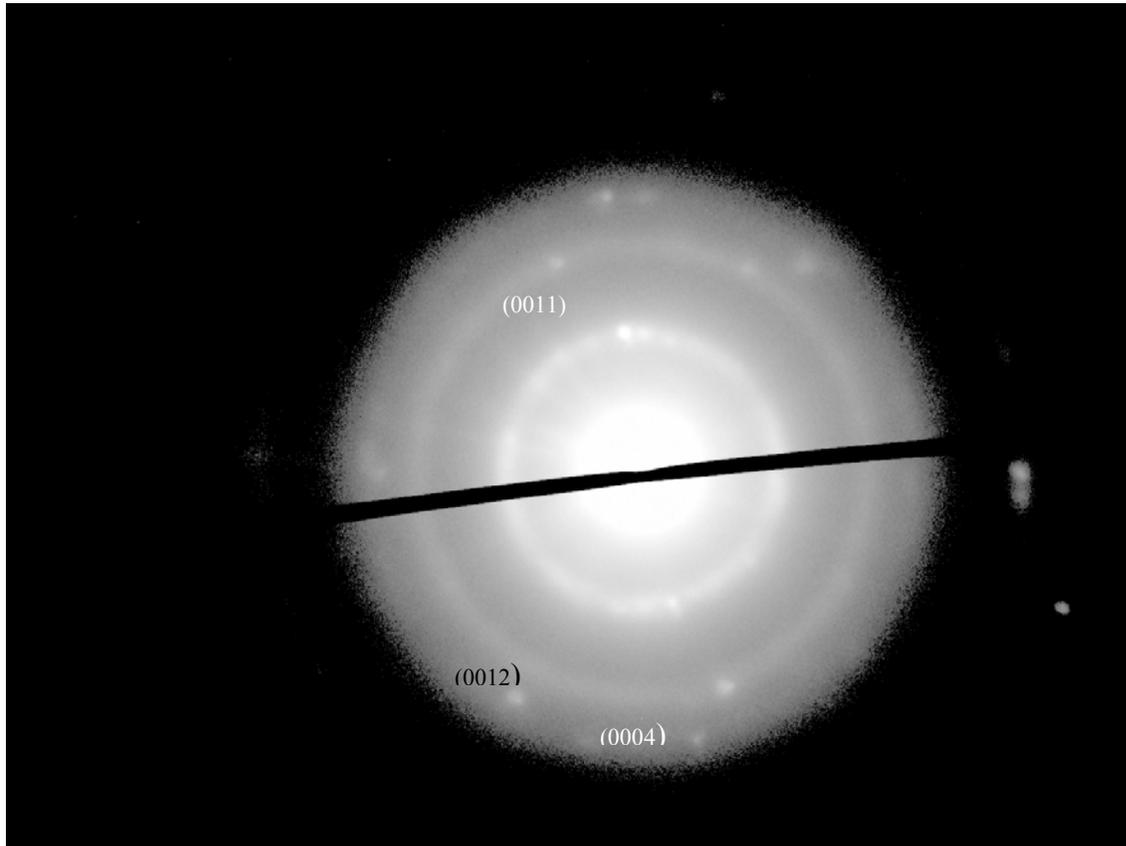


Figura 5.64 Patrón de difracción de un nanotubo obtenido del catalizador de níquel sometido a reacción de 650°C. Los planos encontrados son:(0011), (0012), (0004) que corresponden al grafito. Se observa que el patrón es una mezcla de patrones de puntos (muestra monocristalina) y patrón de anillos (muestra policristalina).

Patrón de difracción del nanotubo obtenido del catalizador de Níquel a 800°C

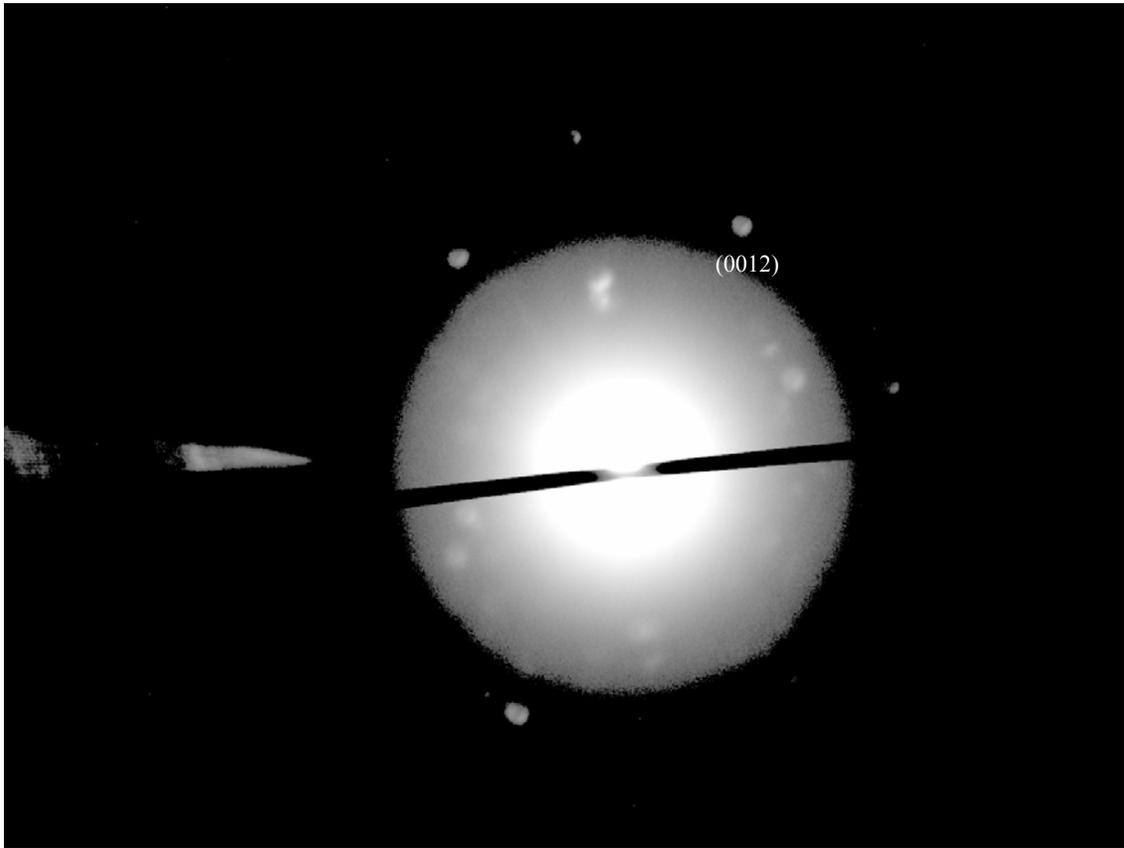


Figura 5.65 Patrón de difracción de un nanotubo obtenido del catalizador de níquel sometido a reacción de 800°C, los planos encontrados son: (0012) que corresponden al grafito. En este patrón no hubo suficiente muestra para que se formaran todos los anillos y también debido a las condiciones de operación del CCD, no se formaron bien los anillos.

Patrón de difracción del nanotubo obtenido del catalizador de Co-Mo1:2 a 650°C

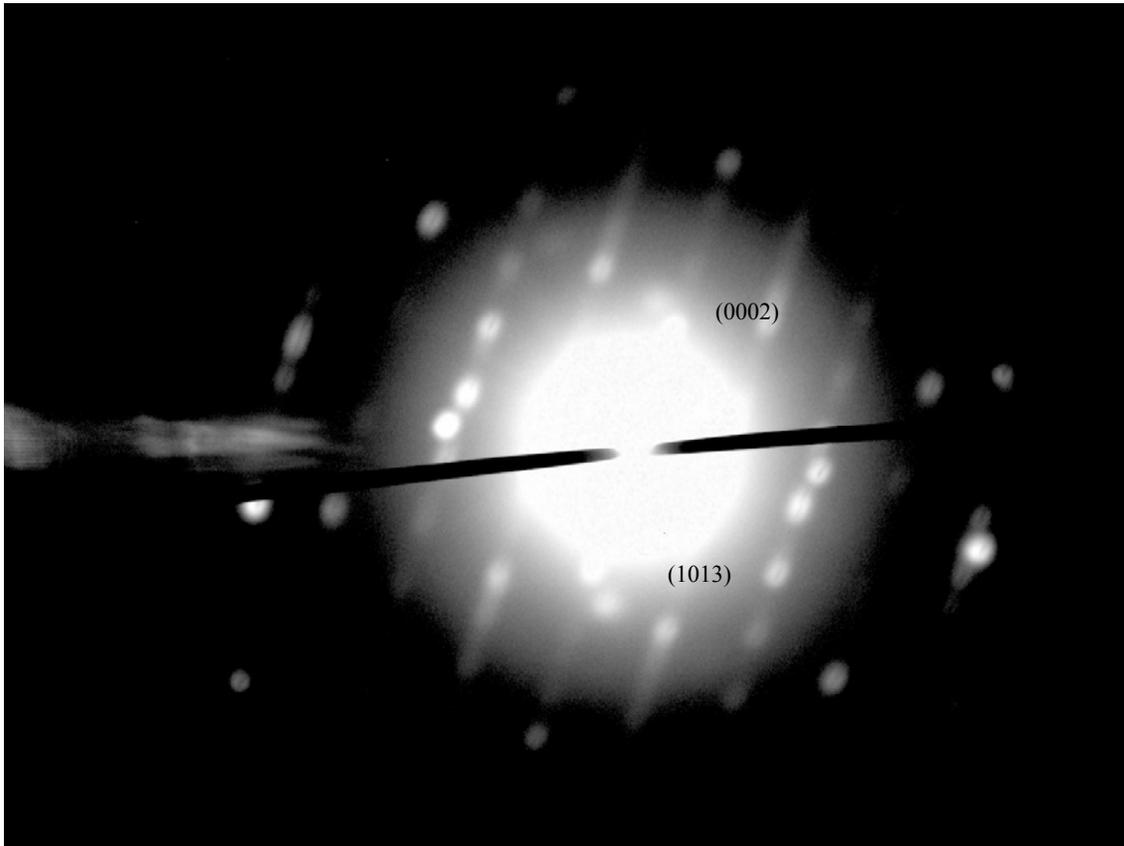


Figura 5.66 Patrón de difracción de un nanotubo del catalizador Co-Mo 1:2 sometido a una reacción de 650°C, los planos encontrados son (0002), (1013) que corresponden al grafito. En este patrón también se observa que los puntos son grandes, debido a las condiciones de operación del microscopio, por lo que no pudieron hacerse más finos, también se observa una zona de streaks (rayas) que es una zona de defectos.

Patrón de difracción del nanotubo obtenido del catalizador de CoMo 1:2 a 800°C

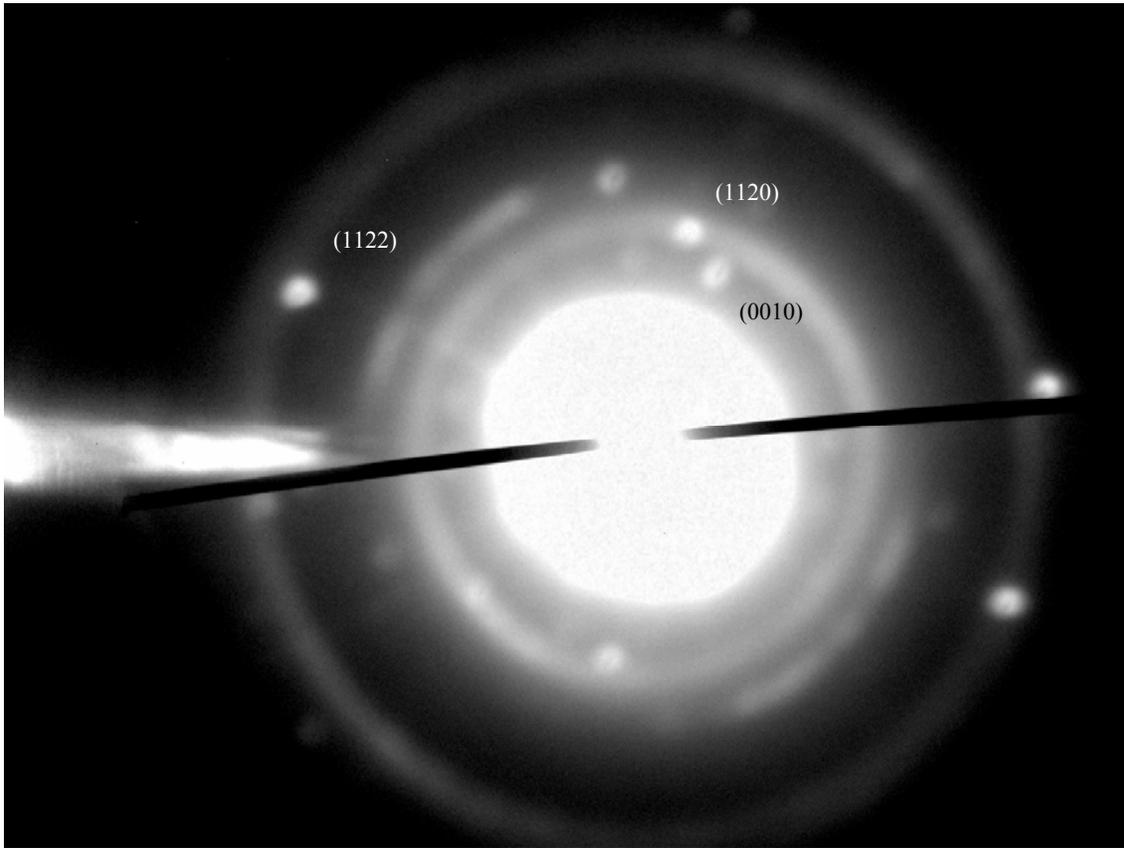


Figura 5.67 Patrón de difracción de un nanotubo del catalizador Co-Mo 1:2 sometido a una reacción de 800°C, los planos encontrados son: (0010), (1120), (1122) que corresponden al grafito. Se observa una mezcla de patrón de anillos y patrón de puntos, los puntos son anchos por las condiciones de operación del microscopio

Patrón de difracción del nanotubo obtenido del catalizador de CoMo 2:1 a 800°C

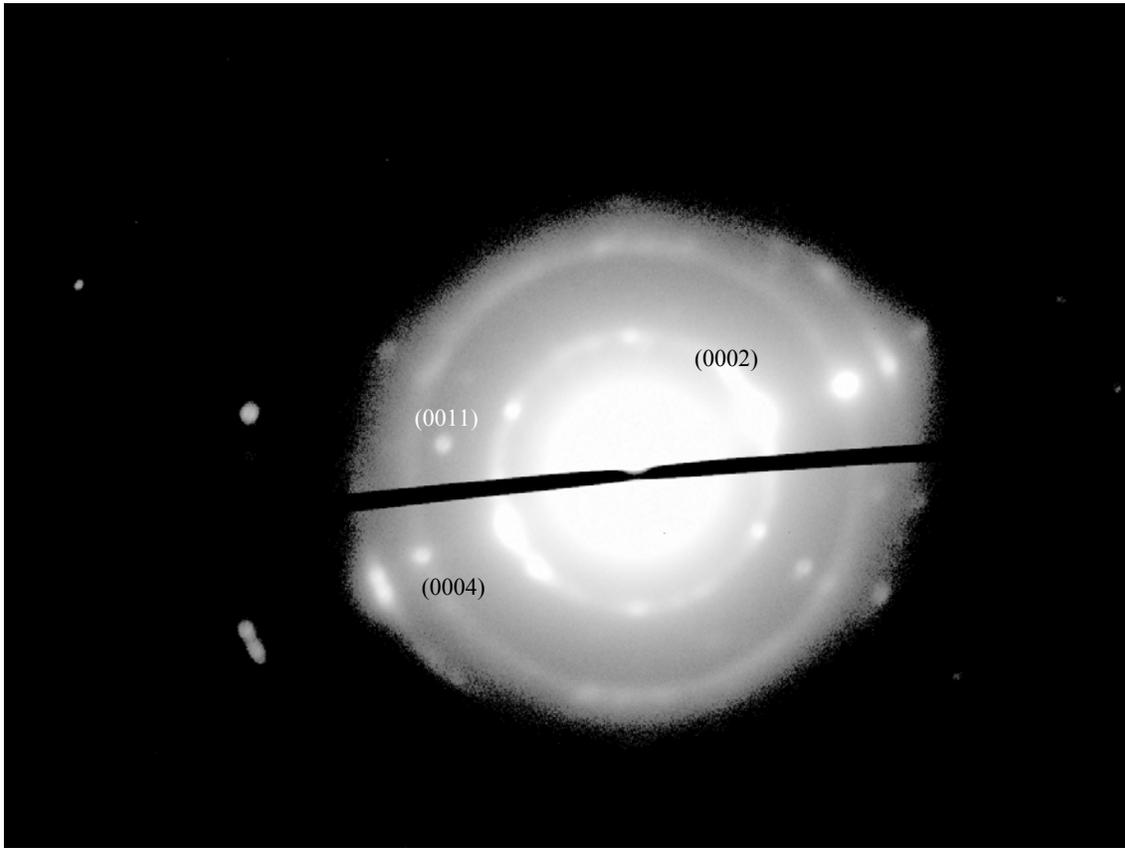


Figura 5.68 Patrón de difracción de un nanotubo, los planos encontrados son (0002), (0011), (0004) que corresponden al grafito. Se observa una mezcla de patrón de anillos y patrón de puntos, los puntos son anchos por las condiciones de operación del microscopio

Tabla 11 planos que corresponden al grafito

Muestra del catalizador de		Ni/SiO ₂ cuya reacción fue a 650 °C	Ni/SiO ₂ cuya reacción fue a 800 °C	CoMo 1:2/SiO ₂ cuya reacción fue a 650 °C	CoMo 1:2/SiO ₂ cuya reacción fue a 800 °C	CoMo 2:1/SiO ₂ cuya reacción fue a 800 °C
h i k l	d (espacio interplanar reportado que corresponde al grafito) Å	d (espacio interplanar calculado que corresponde al grafito) Å	d (espacio interplanar calculado que corresponde al grafito) Å	d (espacio interplanar calculado que corresponde al grafito) Å	d (espacio interplanar calculado que corresponde al grafito) Å	d (espacio interplanar calculado que corresponde al grafito) Å
0002	3.354			d ₁ =3.44±0.0350		d ₁ =3.39±0.0350
0010	2.131				d ₁ =2.13±0.0010	
0011	2.031	d ₂ =2.06±0.0037				d ₂ =2.06±0.0009
0012	1.799	d ₃ =1.8±0.0028	d ₃ =1.8±0.0028			
0004	1.677	d ₄ =1.68±0.0026				d ₃ =1.69±0.0006
1013	1.534			d ₂ =1.53±0.0005		
1120	1.231				d ₂ =1.21±0.0003	
1122	1.155				d ₃ =1.18±0.0003	
0006	1.118					

Se observa en la tabla 11 que para las muestras analizadas algunos planos (hkl) no están presentes una posibilidad es que las capas de los nanotubos puedan no estar colocadas como un ordenamiento grafitico⁴⁶.

De acuerdo con los planos encontrados de los patrones de difracción los nanotubos resultaron cristalinos y las distancias interplanares obtenidas corresponden al grafito. Los cálculos de las incertidumbres que se describen en el apéndice D, y se observa que se tiene un error de medición menor del 5%.

5.6 Análisis Termogravimétrico Nanotubos de Carbón

Esta técnica se utilizó para observar la combustión de los nanotubos con flujo de aire de 50cc/min con una rampa de 10°C/min. Cuando la reacción con oxígeno ocurre, se especula⁴⁷ que el lugar de iniciación de esta oxidación es al final del nanotubo (punta del nanotubo), y como se sabe, existe en dicho lugar la formación de pentágonos de átomos de carbón que son los que cubren la punta del nanotubo. Sin embargo, no todos los sitios de la capa externa del nanotubo y partículas de metal son accesibles al oxígeno, por lo que es probable que un gran número de capas de carbón en los nanotubos y partículas no sean fáciles de oxidar.

Ajayan e Iijima han reportado⁴⁷ que la parte que cubre los nanotubos exteriormente e interiormente son atacados y destruidos durante el calentamiento en aire a 400°C.

En la grafica 5.69, se observa el TGA con una pérdida de peso del 10%, iniciando a 150°C, posteriormente, en la grafica del DTA, se observan dos procesos exotérmicos, uno a 420°C que se le atribuye a material no grafitico y el otro a la combustión de los nanotubos.

En las figuras 5.70 y 5.71 se observa en el TGA un aumento de peso donde sucede lo siguiente:

Los catalizadores Co-Mo al estar en presencia del gas de reacción de metano, que es un gas reductor, especies de molibdeno y cobalto pueden seguir siendo reducidas durante la reacción de formación de los nanotubos. Las especies reducidas de molibdeno y cobalto pueden reoxidarse de ahí que se observa para el TGA un aumento de peso desde 200°C a 450°C, esto atribuible a la reoxidación de cobalto así como a una fracción de las especies de molibdeno reducido, después de 450°C se observa una pérdida de peso que se debe a la oxidación de los nanotubos de carbón que se formaron durante la reacción, se observa en el DTA una señal exotérmica muy amplia y la amplitud de esta señal es atribuible a que estos cambios (la reoxidación de cobalto y molibdeno y la oxidación del carbón) se efectúa de manera simultanea.

Para la figura 5.70 se observa que la pérdida total en peso es del 9% (tabla 13), siendo la pérdida de peso principal arriba de 800°C, esta pérdida de peso no es debida a la oxidación de nanotubos, ya que estos se descomponen entre 400°C y 600°C. El resultado de este TGA revela poca formación de nanotubos de carbón, debido a que en el intervalo de 400°C a 600°C se observa muy poca pérdida de peso. Esto también se corrobora en los resultados de microscopia electrónica de transmisión donde se observa pequeña cantidad de formación de nanotubos para este material.

Finalmente para los catalizadores que fueron llevados a 800°C se observa en las graficas (5.72, 5.73, 5.74) los siguientes cambios: un proceso exotérmico donde la descomposición de los nanotubos se alcanza a los 600°C, en la figura 5.73 se observan dos picos exotérmicos, el primero a 550°C que se atribuye a material no grafitico y el segundo pico a 620°C se le atribuye a la combustión de los nanotubos ^{47,48}.

Para el TGA del catalizador Co-Mo 2:1, cuya reacción es a 800°C la pérdida de peso fue de 55%, para el catalizador Co-Mo 1:2 la pérdida de peso fue de 35% y para el catalizador de níquel fue de 15% (tabla 13). Como se observa, la mayor pérdida de peso es para el catalizador Co-Mo 2:1, suponemos que esto se debe a que los nanotubos en esta muestra seleccionada son más gruesos y esto concuerda con los resultados en TEM. En la tabla doce se muestran las temperaturas máximas de material no grafitico y combustión de los nanotubos

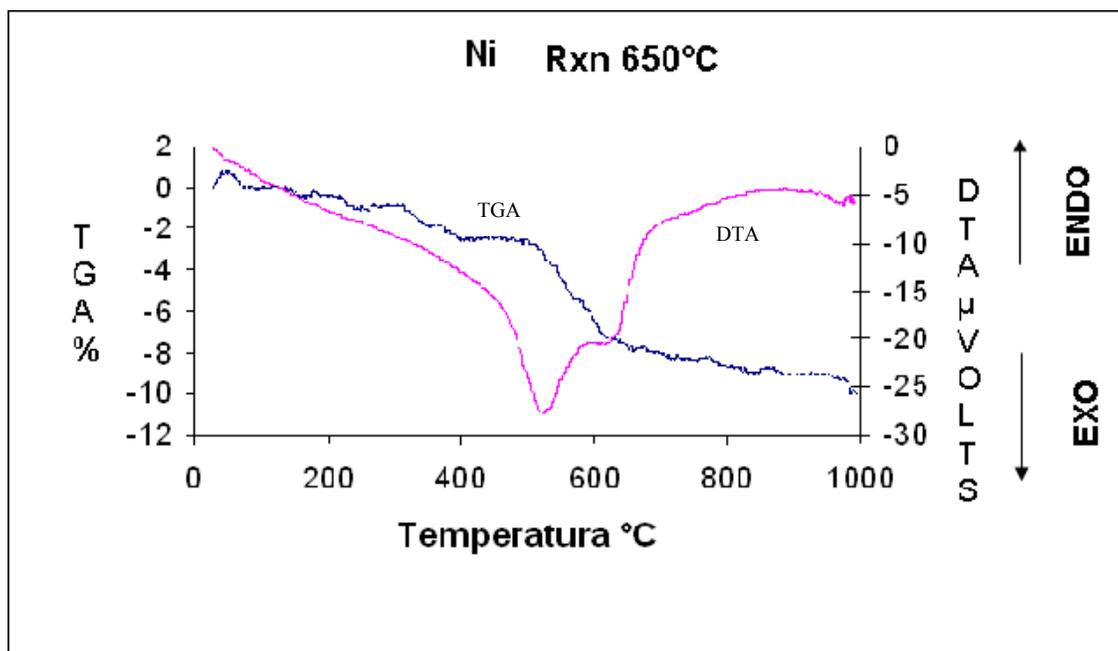


Figura 5.69 TGA-DTA del catalizador de níquel después de reacción a 650°C

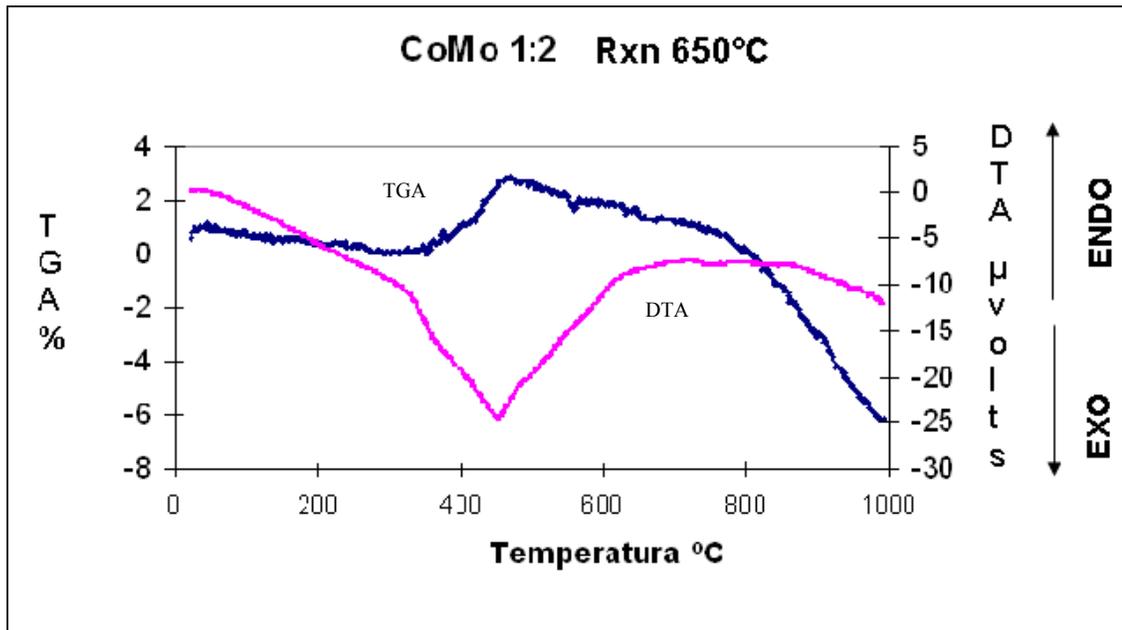


Figura 5.70 TGA-DTA del catalizador de Co-Mo1:2 después de reacción a 650°C

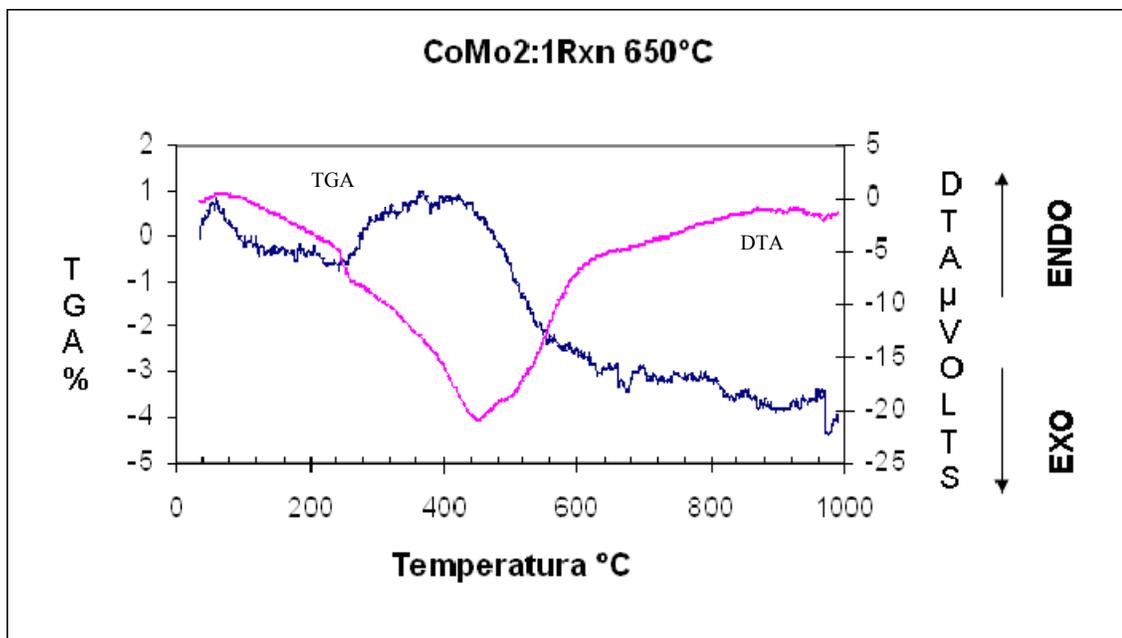


Figura 5.71 TGA-DTA del catalizador de Co-Mo 2:1 después de reacción a 650°C

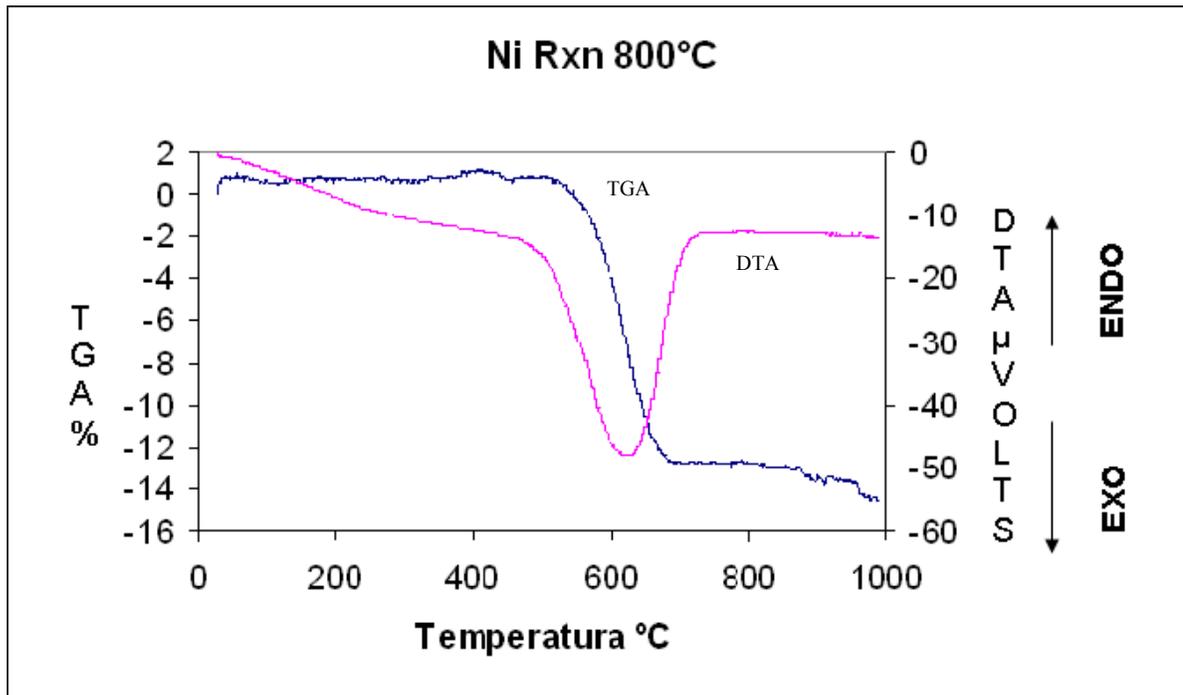


Figura 5.72 TGA-DTA del catalizador de níquel después de reacción a 800°C

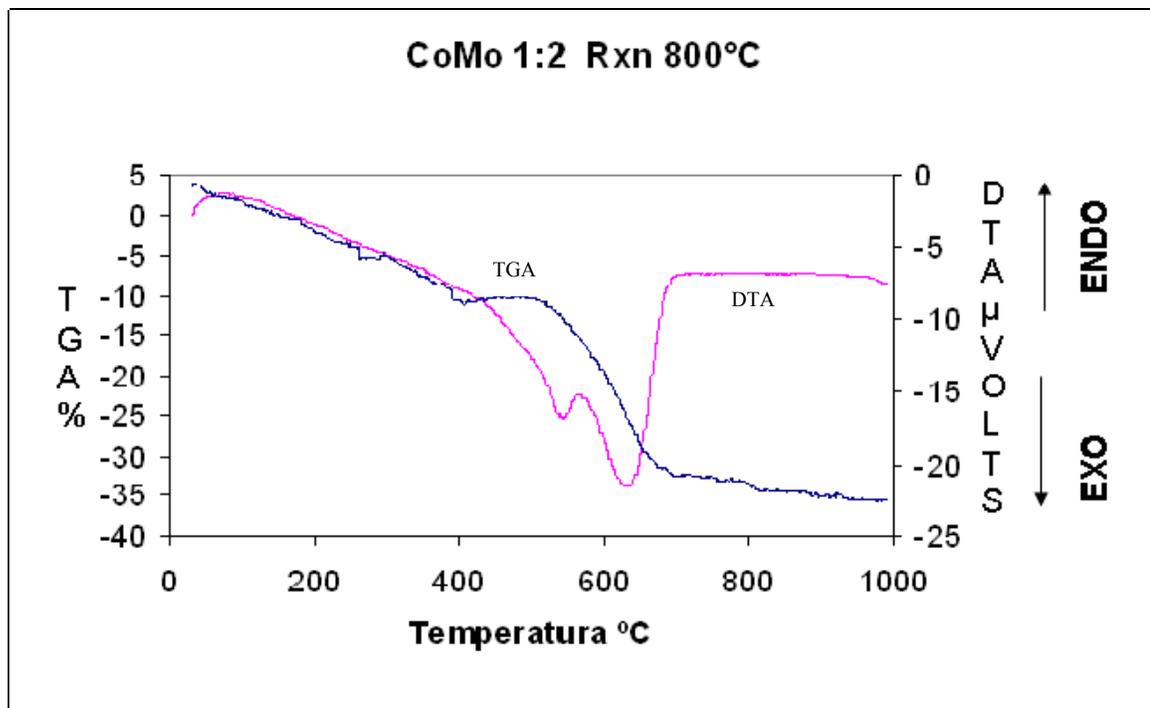


Figura 5.73 TGA-DTA del catalizador de Co-Mo1:2 después de reacción a 800°C

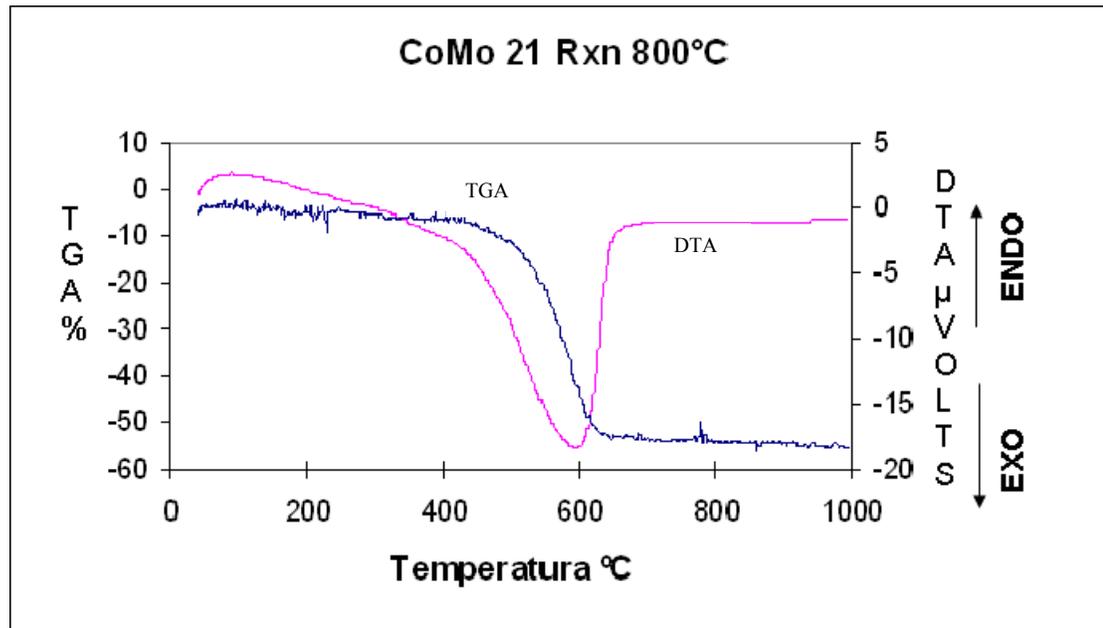


Figura 5.74 TGA-DTA del catalizador de Co-Mo₂:1 después de reacción a 800°C

En los catalizadores Co-Mo que se llevaron a 650°C de reacción se observó un aumento de peso, algo que no sucedió en los catalizadores cuya reacción fue a 800°C, por lo que el aumento de la temperatura de reacción a 800°C, evita que especies de molibdeno y cobalto reducidas se reoxiden al momento de realizarse el análisis termogravimétrico.

Tabla 12 Temperaturas máximas de los picos exotérmicos del material no grafitico y combustión de los nanotubos.

Catalizador sometido a reacción 650°C	Temperatura donde aparece la señal exotérmica que indica donde se obtuvo el material no grafitico °C	Temperatura donde aparece la señal exotérmica que indica donde ocurre la combustión de los nanotubos °C	Catalizador sometido a reacción 800°C	Temperatura donde aparece la señal exotérmica que indica donde se obtuvo el material no grafitico °C	Temperatura donde aparece la señal exotérmica que indica donde ocurre la combustión de los nanotubos °C
Ni/SiO ₂	540	650	Ni/SiO ₂	-----	630
Co-Mo1:2/SiO ₂	450	-----	Co-Mo1:2/SiO ₂	550	620
Co-Mo 2:1/SiO ₂	450	-----	Co-Mo 2:1/SiO ₂	-----	600

Tabla 13 Pérdida de peso en los catalizadores que se sometieron a reacción

Catalizador cuya reacción fue 650°C	% de pérdida de peso	Catalizador cuya reacción fue a 800°C	% de pérdida de peso
Ni/SiO ₂	10	Ni/SiO ₂	15
Co-Mo1:2/SiO ₂	9	Co-Mo1:2/SiO ₂	35
Co-Mo 2:1/SiO ₂	5	Co-Mo 2:1/SiO ₂	55

Capítulo VI Discusión de Resultados y Conclusiones

Discusión de resultados:

Para los catalizadores Co-Mo, se realizó RTP de los precursores de cobalto solo y molibdeno solo por separado, con el fin de diferenciar y comparar las señales presentes en los catalizadores bimetalicos. Se observó que las especies de los catalizadores de cobalto se redujeron a menos de 500°C, mientras que las especies de molibdeno fueron arriba de 600°C, resultados similares fueron reportados por Herrera y col.⁴⁸ (tabla 5 Apéndice B), de esta manera se pudo identificar la correspondencia de cada señal en las figuras 5.27 y 5.28. En los catalizadores con carga de cobalto del 9.08%, se presenta la separación de las señales, se supone que quedan especies de cobalto libres, es decir que no están interactuando con el molibdeno (tabla 6 Apéndice B). Si comparamos con los catalizadores bimetalicos con carga del 12.61% de molibdeno (figuras 5.25 y 5.26) estos sólo presentan un pico, se supone que la reducción con una sola señal se debe a la interacción de óxido de molibdeno con el óxido de cobalto, lo cual inhibe la reducción de las especies de cobalto, en este caso todo el cobalto presente está en interacción con Mo(+6), por lo que se hizo XRD para observar esta especie.

Por otro lado se comprobó por medio de difracción de rayos-x, que existe níquel metálico después de la reducción (figura 5.30). Así mismo en el catalizador bimetalico (figura 5.34) se observa la fase de molibdato de cobalto, molibdito de cobalto, molibdeno metálico y Mo₄O₁₁, fases que se encuentran presentes (después de reducción) para la formación de los nanotubos. En publicaciones de Resasco y col.³⁰ reportan sólo la presencia del molibdato de cobalto y molibdeno metálico, fases presentes para formar nanotubos.

En el difractograma (figura 5.33) se observa que el catalizador Co-Mo 1:2 reducido a 800°C se detecta la especie Mo₄O₁₁, especie que surge con temperaturas de reducción mayores o iguales a 800°C (Apéndice B). En el difractograma (figura 5.34) se observa la presencia de la especie de molibdito de cobalto fase que no se menciona en las publicaciones por Resasco y col.³⁰

Para las temperaturas de reacción de 650°C y 800°C las conversiones resultaron más altas para el catalizador de níquel, después para el catalizador Co-Mo 2:1 y por último el catalizador de Co-Mo 1:2 manteniendose constantes estas conversiones después de dos y cinco horas respectivamente.

Al inicio de este trabajo de investigación, los catalizadores que se llevaron a reacción de 800°C y bajo las mismas condiciones que los catalizadores que se llevaron a 650°C, no presentaron

formación de nanotubos, se encontró que la no formación se debió a un flujo muy alto de gas de metano, aunado a esto, a la baja concentración en la alimentación del 5% de metano y a la temperatura de reacción de 800°C a la que fue sometido.

Por lo tanto se concluye que la no formación del nanotubo se debió a que el tiempo de residencia en el reactor no fue suficiente (Apéndice C).

Tomando en consideración los comportamientos anteriores, se optó por cambiar las condiciones de flujo y la concentración de metano (flujo de alimentación = 125 ml/min, 20% metano).

Después de cambiar las condiciones de flujo y concentración de metano, la formación de los nanotubos resultó favorable para los catalizadores en ambas temperaturas de reacción (650°C y 800°C).

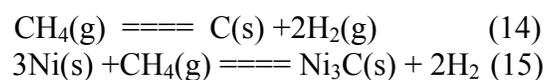
Como ya se mencionó, la formación de los nanotubos consta de iniciación, propagación y terminación, a continuación se muestra lo que está sucediendo cuando se está llevando a cabo la reacción de descomposición de metano en los catalizadores bajo estudio.

En la figura 5.75 y 5.77 se muestra como se realiza la formación del nanotubo de carbón en los catalizadores de níquel y cobalto-molibdeno respectivamente, se presentan las reacciones que intervienen en la formación de las estructuras de carbón, así como una imagen de cómo se encuentra la partícula metálica sobre el soporte en el momento en que se lleva la reacción de descomposición de metano.

Reacción para el catalizador de níquel

Para llevar a cabo la reacción en el catalizador de níquel, es necesario obtener la partícula metálica de níquel. Se realizó la reducción in-situ del catalizador, logrando con esto que la partícula metálica de níquel estuviera presente. En el momento en que ésta se pone en contacto con el carbón obtenido del craqueo del metano, se inicia la formación del nanotubo.

Para este catalizador de níquel, las siguientes reacciones se llevan a cabo tal como se muestra en las reacciones 14 y 15, estas reacciones son propuestas por Bokx¹⁴, suponemos que de acuerdo a lo que propone este autor es lo que sucede en el sistema de reacción estudiado en esta tesis.



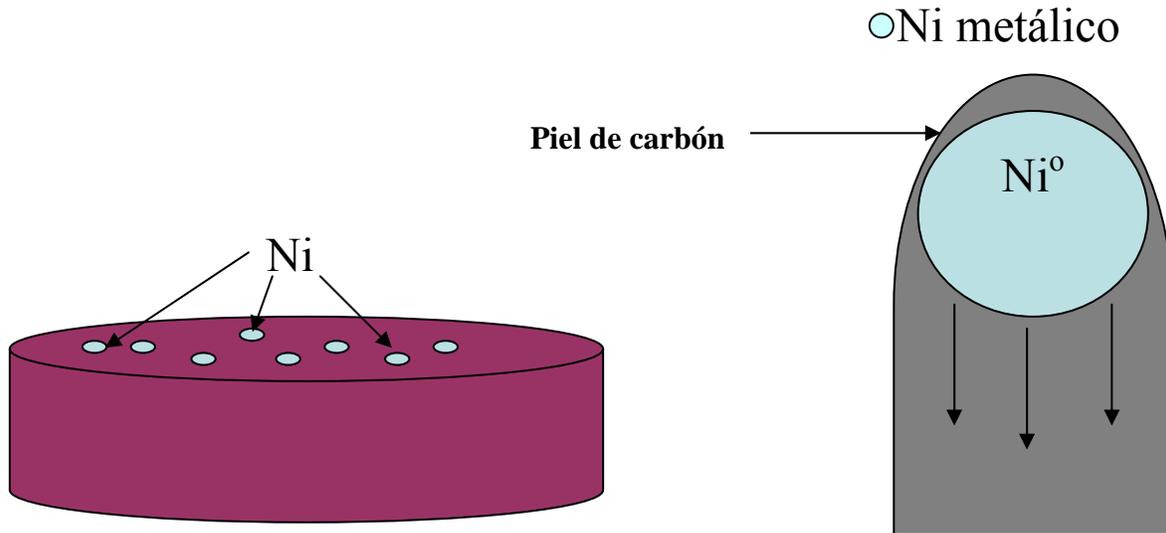
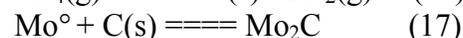
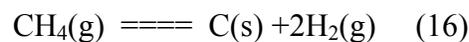


Figura 5.75 Partícula metálica del níquel sobre el soporte en el momento que se lleva la reacción.

En la figura 5.75 se muestran dos dibujos, del lado izquierdo, se muestra cómo se encuentra el catalizador en el momento que se somete a reacción, los puntos grises representan las partículas metálicas obtenidas de la reducción y que se pueden observar sobre el soporte, del lado derecho, se observa como se va formando el nanotubo, las flechas indican la dirección del crecimiento de las capas de carbono²⁷.

Reacción para el catalizador Co-Mo

Para el caso del catalizador CoMo, las fases que están presentes después de la reducción son: CoMoO_4 , CoMoO_3 , Mo° y Mo_4O_{11} (determinadas por XRD), por lo que al momento que sucede la descomposición del metano, el carbono que resulta reacciona con el molibdeno, tanto el que está como molibdeno metálico, como el que se encuentra como molibdato de cobalto, es decir, se forma carburo de molibdeno e inicia la formación del nanotubo, estas reacciones son propuestas por Bokx¹⁴, por lo que para este trabajo se toman como referencia y suponemos que estas reacciones están sucediendo en nuestro sistema de reacción^{30,42}.



Interacción del cobalto con el molibdeno para formar nanotubos

Como ya se ha mencionado, los métodos de arco de descarga y ablación láser, son métodos usados para producir una alta cantidad de nanotubos de pared sencilla.

La descomposición catalítica de metano contiene moléculas que son una promesa técnica para los procesos relativamente a bajos costos. Sin embargo los investigadores que han utilizado este método, no han logrado obtener altas producciones de nanotubos de pared sencilla.

Lograr una buena producción de nanotubos de carbón de pared múltiple y de pared sencilla, implica la habilidad de controlar la formación de una u otra forma de nanotubo de carbón, esto se logra con el cambio de formulaciones del catalizador, así como las condiciones de operación tales como: temperatura y del tiempo de reacción.

La figura 5.76 ilustra cómo se encuentra el catalizador Co-Mo antes de la reacción, también se indican las diferentes formas de cómo el cobalto está interactuando con el molibdeno en forma de CoMoO_4 .

La idea de que el cobalto esté como molibdato de cobalto, es para evitar que se formen grandes grupos de la fase de no interacción Co_3O_4 ya que esta fase en exceso produce fibras de carbón y formas de carbón no deseadas.

Cuando la reacción comienza el gas de reacción convierte las especies de óxido de molibdeno, las de molibdato de cobalto y las de molibdato de cobalto en carburo de molibdeno. Esta ruptura entre la interacción del Co y el Mo da como resultado la liberación del Co metálico en la forma de pequeños grupos, los cuales son responsables de la producción de los nanotubos figura 5.77, estas especies estarán en contacto con el carbón que se obtiene de la descomposición del metano, e interactúan con las fases mencionadas para formar carburo de molibdeno, las flechas nos indican la dirección del crecimiento de las capas de carbón dependiendo de la temperatura de operación el diámetro puede variar ^{18,29,42}.

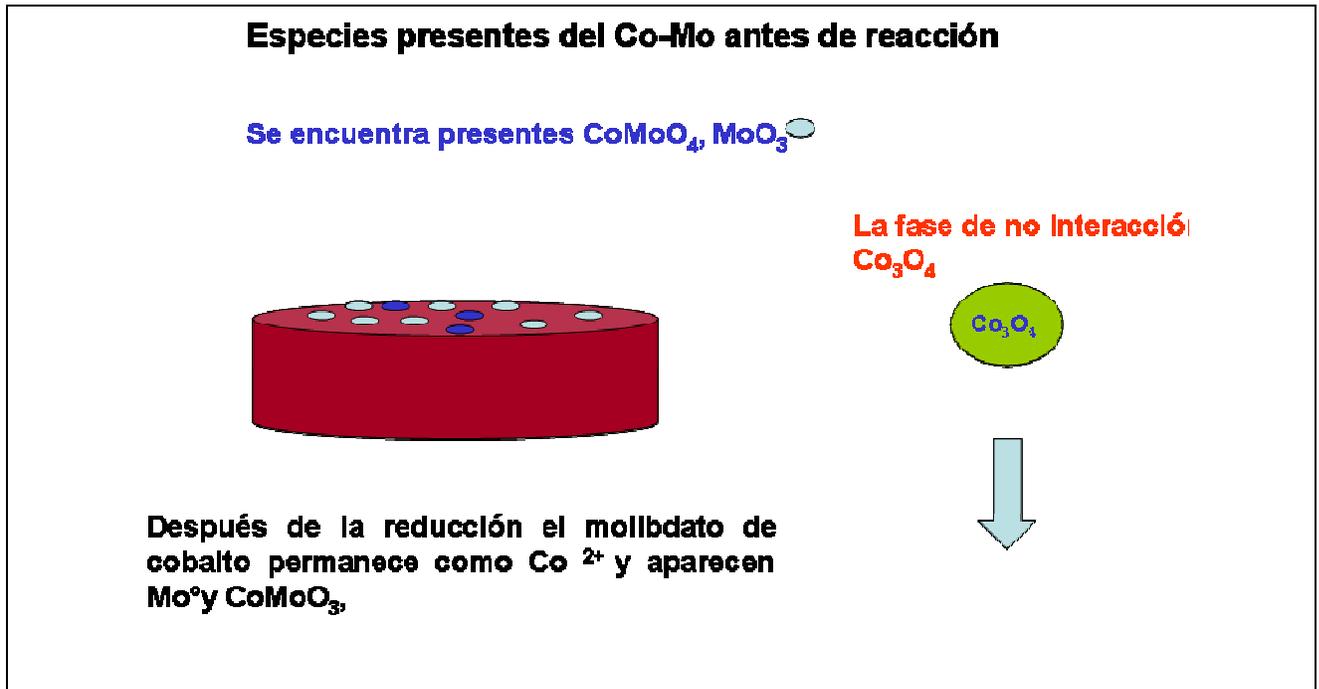


Figura 5.76 Se observa como se encuentran las fases antes de reacción y de cómo por un lado el cobalto esta como CoMoO_4 y del lado derecho se observa el exceso de cobalto que no es estabilizado por el molibdeno, produce fibras y formas no grafíticas³⁰.



Figura 5.77 Componentes del catalizador bimetalico en el momento de la reacción, se observa el estado del catalizador durante la reacción, el molibdeno se convierte en carburo mientras el cobalto en estado metálico es la base para formar nanotubos³⁰.

Después de que se sometieron a reacción los catalizadores y al realizar la búsqueda de los nanotubos de carbón por MET se encontró que la formación de estas estructuras de carbón se presentan de diferentes formas.

En la figura 5.51 y 5.65 se observa un nanotubo tipo bambú, en estas estructuras se observan partículas incrustadas a lo largo del cuerpo del nanotubo, que forman pequeñas separaciones del cuerpo observándose como si estas fueran el inicio de otro nanotubo, es por eso que se le llamaron nanotubos tipo “bambú”, así también se observan nanotubos en forma de espiral (figura 5.62). Otras características de estas estructuras de carbón que se observaron en las micrografías, son nanotubos de punta abierta (figuras 5.45, 5.53, 5.56) y punta cerrada (figuras 5.47, 5.60, 5.61, 5.48). Los cambios de diámetros y longitudes se atribuyen al tiempo y a la temperatura de reacción sin dejar de mencionar que estas estructuras de carbón son caprichosas.

Para la reacción que se llevó a cabo a una temperatura de 650°C, los diámetros que se obtuvieron variaron de 21.8nm a 59.5nm, pero se apreció un aumento de estos diámetros cuando se realizó la reacción a 800°C, estos diámetros fueron de 21nm a 86 nm (tabla 9).

La formación de los nanotubos resultó satisfactoria para los catalizadores de níquel, esto se atribuye a que el níquel es muy activo para la formación de estas estructuras de carbón, también se observó que los dos catalizadores bimetalicos más selectivos para la formación de los nanotubos fueron los catalizadores con carga metálica de 9.08% de cobalto y 7.39% de molibdeno.

La presencia de las fases de molibdato de cobalto, molibdato de cobalto y molibdeno metálico funcionan para la formación de estas estructuras de carbón, a diferencia del catalizador donde la presencia de la fase Mo_4O_{11} no ayudó a la formación de nanotubos.

Finalmente la obtención de los nanotubos para los catalizadores bimetalicos de Co-Mo 2:1, fue mayor que para los catalizadores Co-Mo 1:2.

Posteriormente se realizó la indexación de los patrones de difracción con la finalidad de observar si los nanotubos son cristalinos u amorfos resultando en este caso son cristalinos y cuyos planos encontrados corresponden al grafito que tiene arreglo hexagonal.

Se observó que los patrones de difracción en el caso del níquel cuya reacción se llevo a 650°C presentaron una mezcla de patrón con puntos y patrón de anillos resultando una muestra monocristalina y policristalina respectivamente, para el catalizador de níquel con reacción a 800°C

no hubo suficiente muestra para que se formaran todos los anillos y mencionando que también las condiciones de operación del microscopio y del CCD repercutieron.

En los catalizadores de Co-Mo 1:2 cuya reacción fue a 650°C se presentaron puntos grandes que son una zona de defectos (zona de streaks), en los catalizadores Co-Mo 2:1 a la misma temperatura de reacción se observaron patrones de puntos anchos y patrones de anillos, los puntos anchos y la zona de defectos se deben a las condiciones de operación del microscopio, algo similar ocurre en el catalizador Co-Mo 1:2 con reacción a 800°C.

Finalmente en los TGA y DTA de catalizadores con nanotubos de carbón, la mayor pérdida de peso se presentó para los catalizadores cuya temperatura de reacción fue a 800°C, el catalizador de Co-Mo 2:1 perdió el 55%, para el catalizador de Co-Mo 1:2 la pérdida de peso estuvo en 35% y en el caso del catalizador de níquel la pérdida de peso fue del 15%.

En el caso de los catalizadores con temperatura de reacción de 650°C, (figuras 5.73 y 5.74), se observó que en el intervalo de 200°C a 400°C hay un aumento de peso del 2% para el catalizador Co-Mo 1:2 y para el catalizador Co-Mo 2:1 hay un aumento de peso del 1%, valores muy pequeños pero reproducibles. Este aumento de peso se atribuye a la reoxidación de algunas especies de molibdeno que fueron reducidas durante la reacción, recordando que el molibdeno presenta estados de oxidación múltiple.

Conclusiones:

Se logró que la descomposición de metano en los catalizadores monometalicos (Ni/ SiO₂, bimetalicos (Co-Mo 1:2/SiO₂, CoMo2:1/SiO₂) funcionara para la formación de nanotubos de carbón ya que ha sido poco utilizado este medio de reacción.

El llevar a temperaturas de reducción igual a 800°C, genera una fase de estructura ortorrómbica que corresponde al tipo purpurita Mo₄O₁₁ (catalizador CoMo 1:2).

En el catalizador Co-Mo 1:2 calcinado a 800°C, suponemos que la presencia de la especie Mo₄O₁₁ influyó negativamente en la producción de nanotubos, pero la formación de estructuras de carbón en este catalizador se puede atribuir a que hay grupos de molibdato de cobalto que contribuyeron a esta formación.

No sólo se obtuvieron las fases reportadas por Resasco y col (CoMo₄ y Mo^o) fases que se especula deben encontrarse para la formación de nanotubos, si no que además apareció una tercera fase el CoMoO₃ fase que también funciona para la formación de estas estructuras de carbón.

No todas las condiciones de operación pueden resultar favorables para la formación de nanotubos por lo que no podemos asegurar que estas condiciones que se emplearon en este trabajo de investigación son las únicas para formar estas estructuras de carbón.

Se observó que el diámetro de estas estructuras así como su longitud variaron de acuerdo a la temperatura de reacción y al tiempo de reacción respectivamente, ya que el tiempo de reacción contribuye en el crecimiento de estas estructuras de carbón.

Para los catalizadores cuya temperatura de reacción fue 650°C los diámetros fueron de 21.8-59.3 nm, sin embargo para los catalizadores cuya temperatura de reacción fue 800°C el diámetro fue de 59-86 nm. Este aumento en el diámetro de las partículas es provocado por el efecto de sinterizado que es debido al aumento de temperatura, lo cual tambien ocasiona que el diámetro del nanotubo aumente.

Se observaron diferentes tipos de nanotubos: punta abierta, punta cerrada, bambú, espiral.

Los nanotubos resultaron cristalinos con distancias interplanares que corresponden al grafito.

Los catalizadores de Ni y Co-Mo 2:1 para las temperaturas de reacción de 650 °C y 800°C fueron los más aptos para la formación de los nanotubos en el sistema de descomposición de metano para este trabajo de tesis.

Beneficios y aportaciones

La formación de nanotubos proviene de una fuente abundante de carbón como el metano (CH_4) y se obtiene H_2 como subproducto con valor agregado.

Optimizar la manera de obtener solo una forma de estructuras de carbón bajo condiciones específicas de operación.

Se comprobó que los catalizadores bimetálicos Co-Mo funcionan en la formación de nanotubos de carbón utilizando metano como gas de reacción.

Retos a futuro

- Metodología de preparación de catalizadores.- Modificar las relaciones atómicas de los catalizadores bimetálicos Co-Mo.
- Elección de condiciones de operación.- Explorar intervalos de temperatura, flujo de alimentación, concentración de metano y tiempo de reacción.
- Emplear microscopia de alta resolución para determinar que tipos de nanotubos se forman: pared sencilla o pared de multicapas.

Para saber qué está sucediendo con las señales exotérmicas y endotérmicas en el intervalo de 700°C a 800°C , será necesario realizar experimentos más detallados sobre esta región de temperatura, en investigaciones posteriores, sólo se puede especular que son transformaciones cristalinas del óxido de molibdeno.

REFERENCIAS

- (1) A.Garrit Ruiz, "Nanotechnology II, nanotubes of carbon" Chemical physics letters 77, (2000), 3385.
- (2) www.euroresidentes.com
- (3) www.bioteecnologica.com/nanotecnologica/directorio.htm
- (4) www.genciencia.com/ ingeniería molecular
- (5) H.Dai, Carbon Nanotubes: Synthesis, Integration, and Properties, Acc.Chem.Res 202,35,1035-1044
- (6) A. Steinfeld, V. Kirillov, G. Kuvshinov, Y. Mogilnykh, "Production of filaments carbon and hydrogen by thermal catalytic cracking of methane", Chem.Eng.Sci 52, (1997), 3599.
- (7) J.E. Herrera, L. Balzano, F. Pompeo, and D.E. Resasco, Raman characterization of single-walled nanotubes of various diameters obtained by catalytic disproportionation of CO, J. of Nanoscience and Nanotechnology 203, vol3, No1 1-6.
- (8) R.Aiello, J.E. Fiscus, H. C. Loye, "Hydrogen production via the direct cracking of methane over Ni/SiO₂: catalyst deactivation and regeneration", Appl. Catal. A. 192, (2000), 227.
- (9) www.seed.slb.com/es/watch/fullerenes.htm
- (10) B.K. Kenneth Teo, Ch. Singh, M.Chowalla, W. I. Milne, Catalytic síntesis of carbon nanotube and nanofibers, Encyclopedia nanoscience and nanotechnology pag 1-22 año.
- (11) J.F Harris, Carbon nanotubes and related structures, Ed. Cambridge University Press 1999.
- (12) K. P. De Jong and J.W. Gues, Carbon Nanofibers: Catalytic synthesis and applications, Catal. Rev. Sci. Eng 43 (4), 481-510.
- (13) E. Boellaard, P.K de Bokx, A.J.H.M Kock, The formation of filamentous carbon on iron and nickel, J. Catal 96, 481-490, 1985.
- (14) P.K de Bokx, A.J.H.M Kock, E.Boellard, The formation of filamentous carbon on iron and nickel catalysts, J. Catal (I Thermodynamics) 96, (1985), 454-467.
- (15) S. Iijima, Structural flexibility of carbon nanotubes, J.Chem.Phys 104 (5), february 1996.
- (16) T.George Ros, Rhodium complexes and particles on carbon nanofibres: surface chemistry of carbon nanofibres and catalytic properties of supported rhodium species 2002 - Tekst - Proefschrift Universiteit Utrecht.

- (17) P.M Ajayan. Nanotubes from carbon, Chem Rev. 1999, 99,1787-1799.
- (18) S. Amelinckx, X. B Zhang, D. Bernaerts, X. F. Zhang, V. Ivanov, J.B.Nagy, A formation mechanism for catalytically grown helix-shaped graphite nanotubes, Science Vol 265 29 July 1994.
- (19) K. Atkinson and S. Roth (Max-Planck Institute für Festkörperforschung), M. Hirscher (Max-Planck Institut für Metallforschung), and W. Grünwald (Robert Bosch GmbH), Carbon nanostructures: An efficient hydrogen storage medium for fuel cells? Germany pag 1-4.
- (20) Revista de la Academia Mexicana de Ciencias Nuevos Materiales del siglo XXI Ciencia vol 54. núm. 1 pag 30-52, enero-marzo 2003.
- (21) T. Zhang and M.D. Amidiris, Hydrogen production via the direct cracking of methane over Ni/SiO₂, Appl 167, (1998), 161-172.
- (22) J.N. Armor, "The multiple roles for catalysis in the production of H₂", Appl. Catal. 176, (1999), 159.
- (23) www.energiasostenible.net/almacenamiento_y_transporte_de_hidrog.htm
- (24) J.N. Armor, Hydrogen production via the direct cracking of methane over Ni/SiO₂ catalyst deactivation and regeneration, Appl. Catal. 176, (1999), 159-176.
- (25) M.A. Ermakova, D. Yu. Ermakov, G.G. Kuvshinov, and L.M. P New, Nickel catalysts for the formation of filamentous carbon in the reaction of methane decomposition, J. Catal 187,77-87(1999)
- (26) M.A. Ermakova, D. Yu. Ermakov, Andrey L. Chuvilin, and Gennady G. Kuskinov, Decomposition of methane over iron catalysts at the range of moderate temperatures: the influence of structure of the catalytic systems and the reaction conditions on the yield of carbon and morphology of carbon filaments, J. Catal 201,183-197, (2001).
- (27) J.E. Herrera, L. Balzano, A. Borgna, W. E. Alvarez and D. Resasco, Relationship between the structure/composition of Co-Mo catalysts and their ability to produce single-walled carbon nanotubes by CO disproportionation, J.Catal. 204, 129-145, (2001).
- (28) M.A. Ermakova, D. Yu Ermakov, G. Kuvshinov, Effective catalysts for direct cracking of methane to produce hydrogen and filamentous carbon Part I. Nickel catalysts, Applied Catalysis A:General 201 (2000) 61-70.

- (29) W.E. Álvarez, F. Pompeo, J.E. Herrera, L. Balzano, and D. E. Resasco, "Characterization of single walled carbon nanotubes (SWNTs) produced by CO disproportionation en Co-Mo catalysts", Chem Mater 14,(2002), 1853-1858.
- (30) D.E Resasco, W.E Alvarez, F Pompeo, L. Balzano, J.E Herrera, A scalable process for production of single-walled carbon nanotubos (SWNTs) by catalytic disproportionation of CO on a solid catalyst, J. of nanoparticle vol. 4, 2002, 131-136.
- (31) Manual Quantachrome Corporation, autosorb-1
- (32) J. Lojewski, W.Makowski, T.Tyszewski, R.Dziembaj, Active state of model cobalt foil catalyst studied by SEM, TPR/TPO, XPS and TG, Catal.Today 2001,69,409-418.
- (33) R. Murugan and H. Chang, Thermo-Raman investigations on thermal descomposition of $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, J. Chem, Soc, Dalton Trans 2001, 3125.
- (34) R. Murugan A. Ghule, Ch.Bbongale and H. Chang, Thermo-Raman investigations on structural transformations in hydrate MoO_3 , J. Mater.Chem, 2000,10, 2157-2162.
- (35) S. Ho and T. Chou, The role of Anion in the preparation of nickel catalyst detected by TPR and FTIR Spectra Ind.Eng. Chem. Res. 1995, 34, 2279-2284.
- (36) M.A.Reiche (CH-1), M.Maciejewski, A. Baiker, Characterization by temperature programmed reduction, Catalysis Today 56 (2000) 347.
- (37) N.g Kostova, A.A. Spojakina, Efect of gamma irradiation on the properties of molybdene-containing catalysts, J. Optoelectronics and Advanced Materials, Vol 7, No7 2005 p1347-1352.
- (38) Ressler, T.Timpe, O. Neisius, T. Find, J. Mestl, G. Dieterle, M. Schlögl, Reserach Area 3: Molybdates in C3 selective oxidation, J. Catal. (2000), 191, 75.
- (39) T.Xiao, P.E Andrew. York, H. Al-Megren, V. Williams,H.Tao Wang and Malcolm L.H. Green, Preparation and characterisation of bimetallic cobalt and molybdenum carbides, J. Catal, 100-109 (2001).
- (40)V.A de la Peña O'Shea, M.C Alvarez-Galvan, J.M Campos and J.L.G Fierro*, Strong dependence on pressure of the performance of a Co/SiO₂ catalyst in Fischer-Tropsch Slurry reactor syntesis, Catalysis letters 100,(2005),105
- (41) E.R Braithwaite, Molybdenum: An outline of its chemistry and uses.
- (42) J.E. Herrera and D.E. Resasco Role of Co-W, Interaction in the selective growth of single-walled carbon nanotubes from CO disproportionation, J.phys.Chem.B 2003, 107,3738-3746.

- (43) T. Ressler, R.E Jentoft, J. Wienold, M.M. Günter and O. Timpe, In situ XAS and XRD studies on the formation of Mo suboxides during reduction of MoO_3 , J. Phys. Chem 104,(2000),6630-6370.
- (44) P.J.F. Harris, Carbonaceous contaminants on support films for transmission electron microscopy Carbon 1 (2000) 000-000.
- (45) M. Ávalos Borja y A.Maldonado, Cristalografía tercer congreso nacional Ed. IFUNAM Noviembre 2001
- (46) I.M. Watt, The principles and practice of electron microscopy Ed. Cambridge University Press 1985,1989,1997.
- (47) M. Zhang, M.Yudasaka, A.Koshio, S. Iijima, Thermogravimetric analysis of single-wall carbon nanotubes ultrasonicated in monochlorobenzene, Chemical Physics Letters 364 (2002) 420-426.
- (48) V. Rives, Characterisation by thermal techniques, Catalysis Today 56 (2000) 357-359.

Apéndice A Diagramas de flujo para la preparación de los catalizadores

En este apéndice se muestran los diagramas de preparación de los catalizadores, las técnicas de caracterización que se emplearon, las condiciones de operación y los pasos que se realizaron para llevar a cabo la reacción.

Los diagramas 1 y 2 indican la forma en que se prepararon los catalizadores calcinados a 650°C y 800°C que precursores se utilizaron así como las cantidades necesarias para preparar las soluciones que se agregaron al soporte.

Posteriormente observamos en los diagramas 3 y 4 un resumen de las etapas iniciales, desde la preparación de 11 muestras que fueron llevadas a reacción y observadas por microscopia de transmisión, por esta técnica se observaron que solo 6 catalizadores fueron favorables. También los pasos que se siguieron para la obtención de los nanotubos de carbón, comenzando con la calcinación del soporte hasta la observación de estas estructuras de carbón.

Diagramas de flujo de preparación de los catalizadores a 650°C.

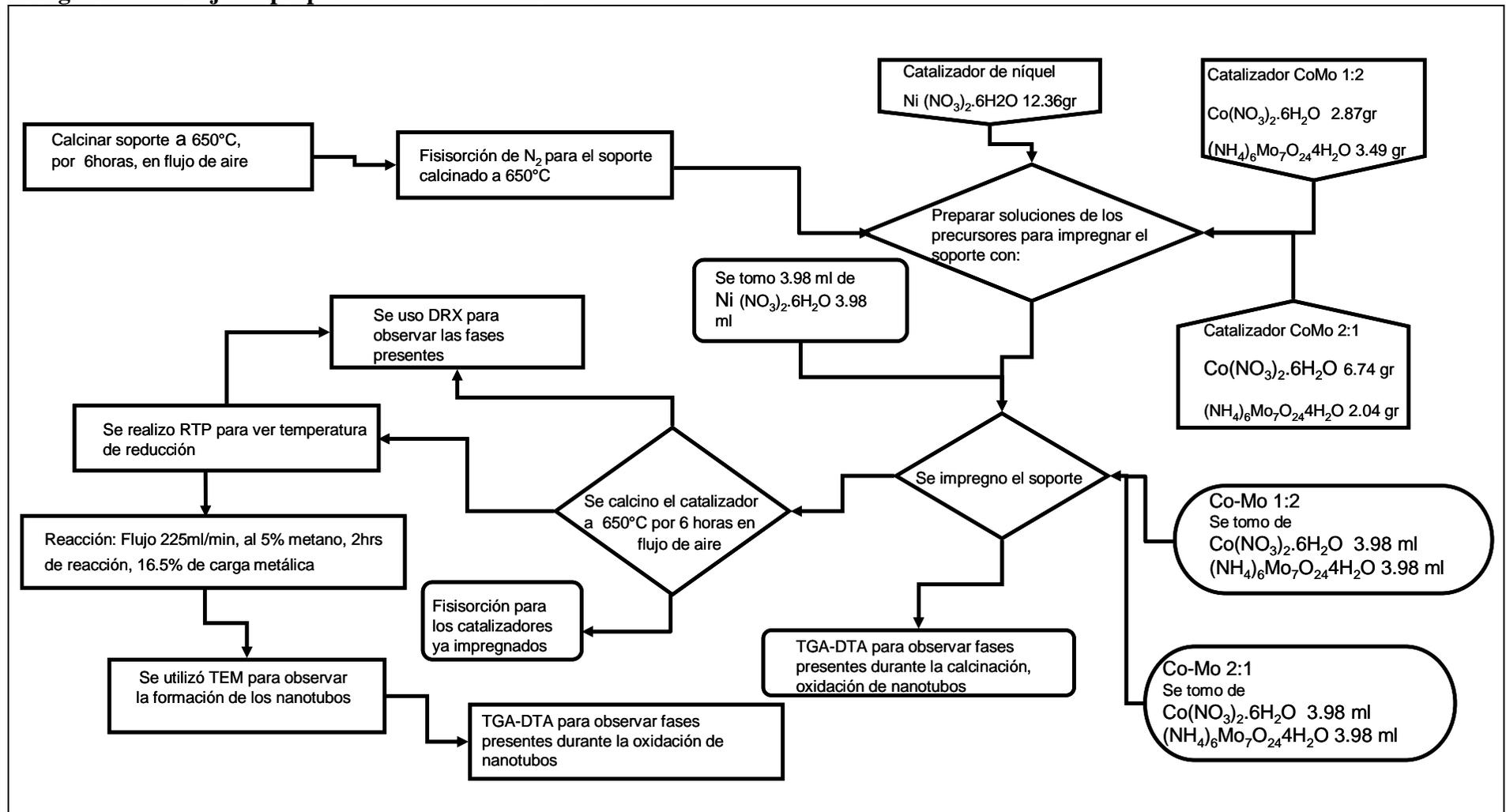


Diagrama de flujo de preparación de los catalizadores a 800°C

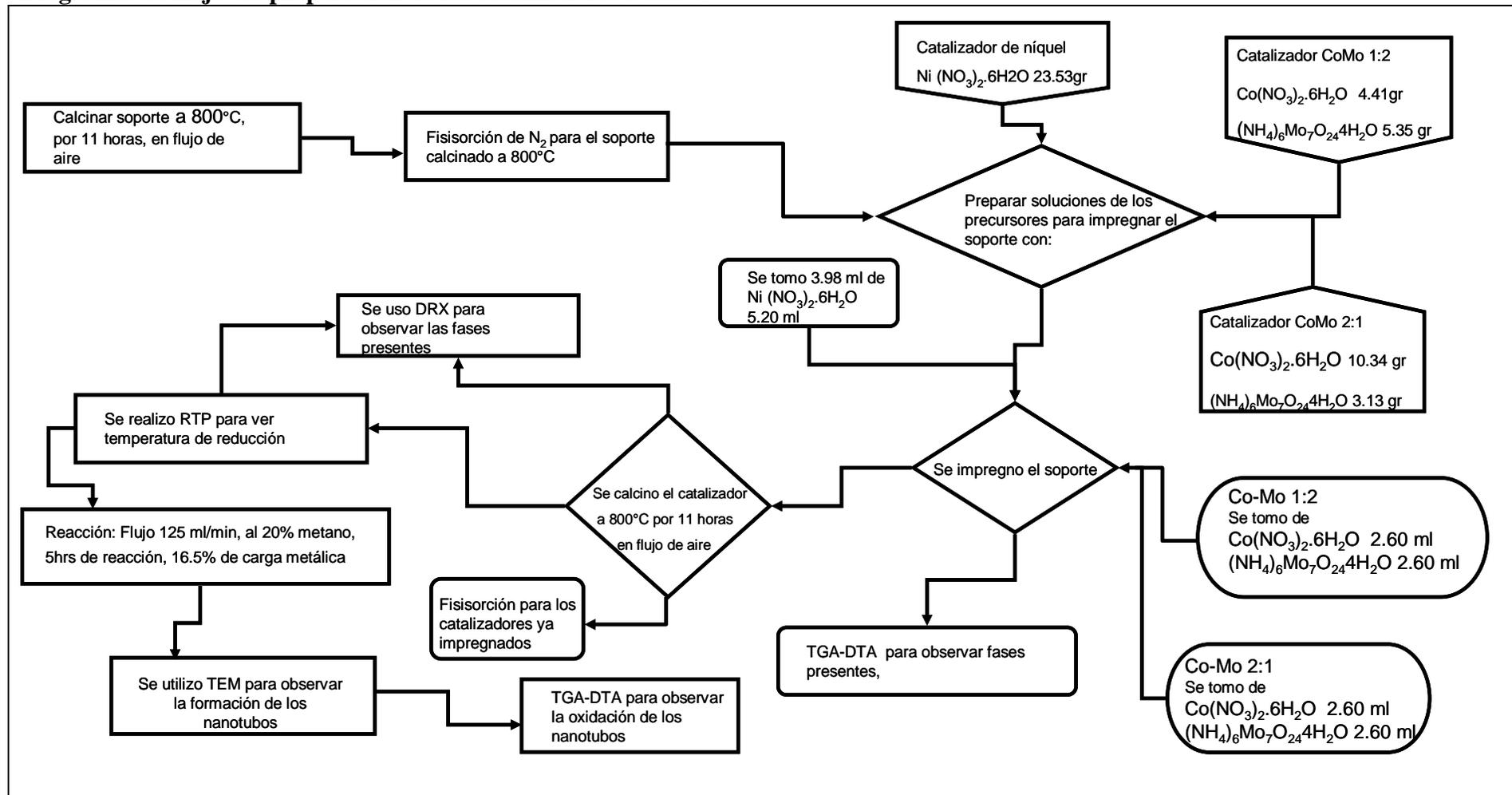


Diagrama de flujo para los catalizadores con temperatura de reacción a 650°C

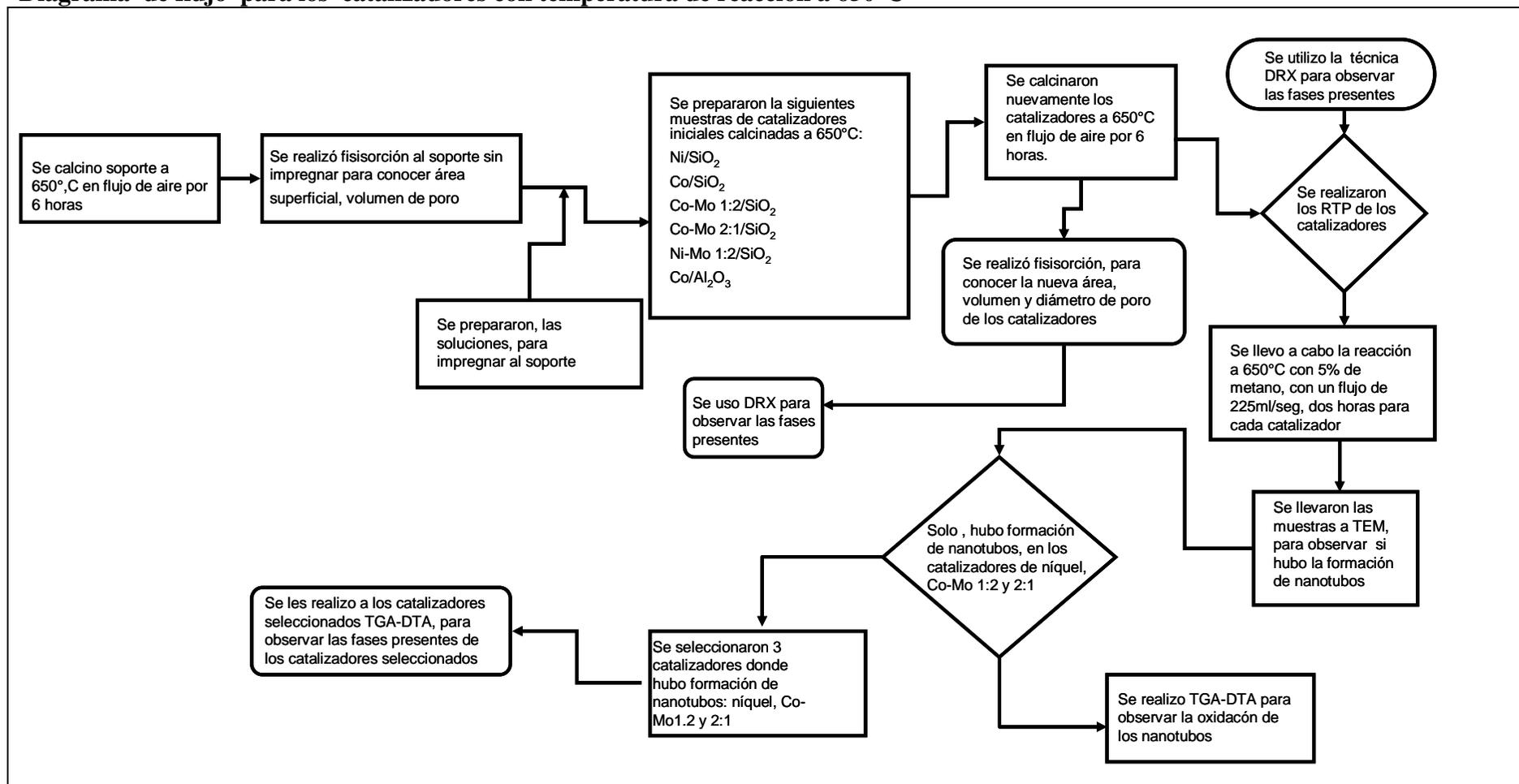
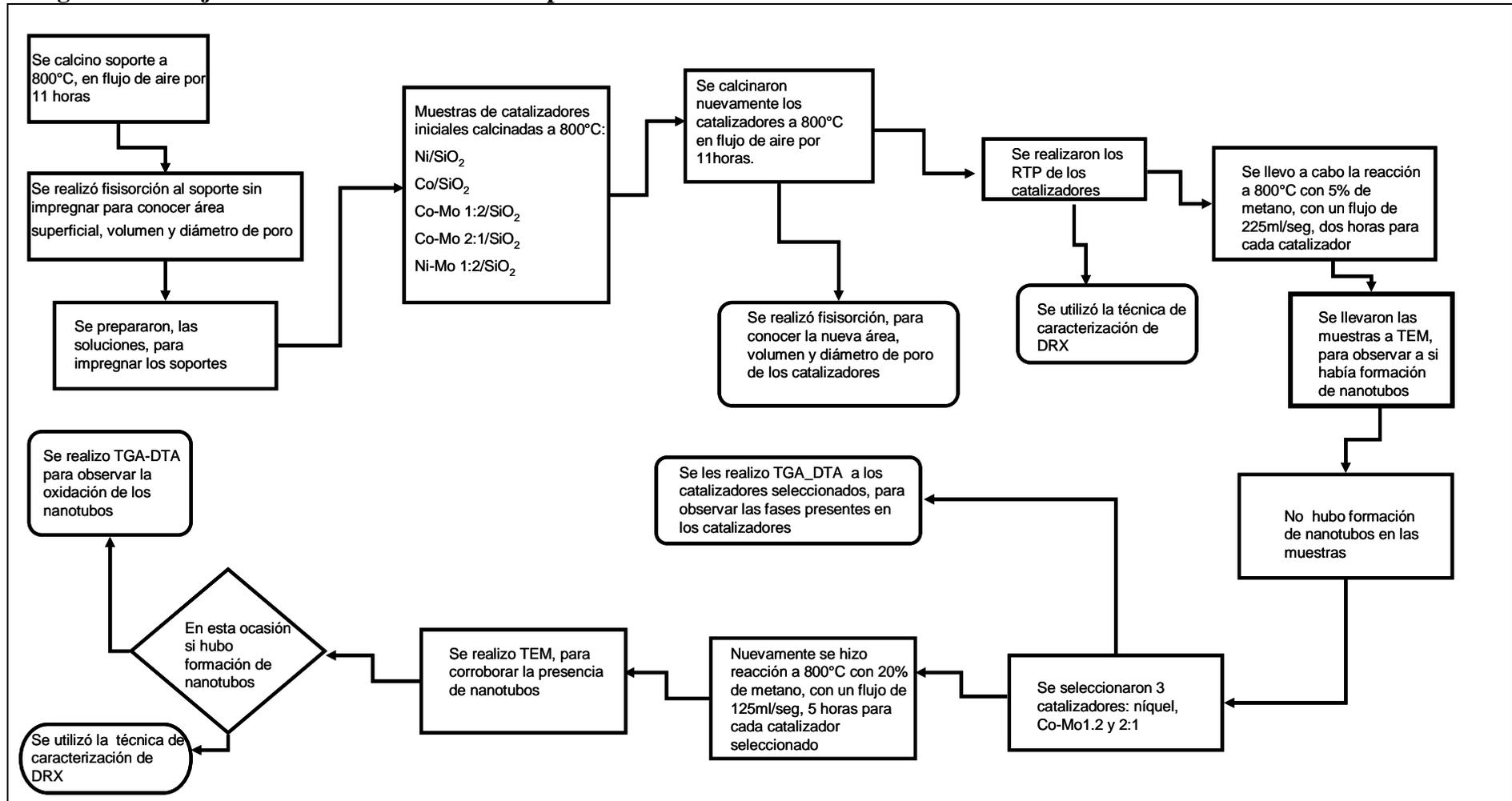


Diagrama de flujo de los catalizadores con temperatura de reacción a 800°C



Apéndice B Etapas de transformación del catalizador de níquel al someterse a calcinación y reducción, condiciones de preparación de los catalizadores, ruta de la descomposición del heptamolibdato de amonio, tablas de la señal máxima de reducción, obtención de la especie Mo₄O₁₁, calculo de conversiones.

A continuación se muestra la etapa de transformación que sufre el catalizador de níquel al someterse a calcinación y posteriormente a reducción^{45,46}. Cuando se somete a calcinación en la etapa 1 y 2 se observa la pérdida de agua y nitratos, hasta obtener oxido de níquel etapa 3 y posteriormente se lleva a cabo la reducción obteniendose el níquel metálico etapa 4

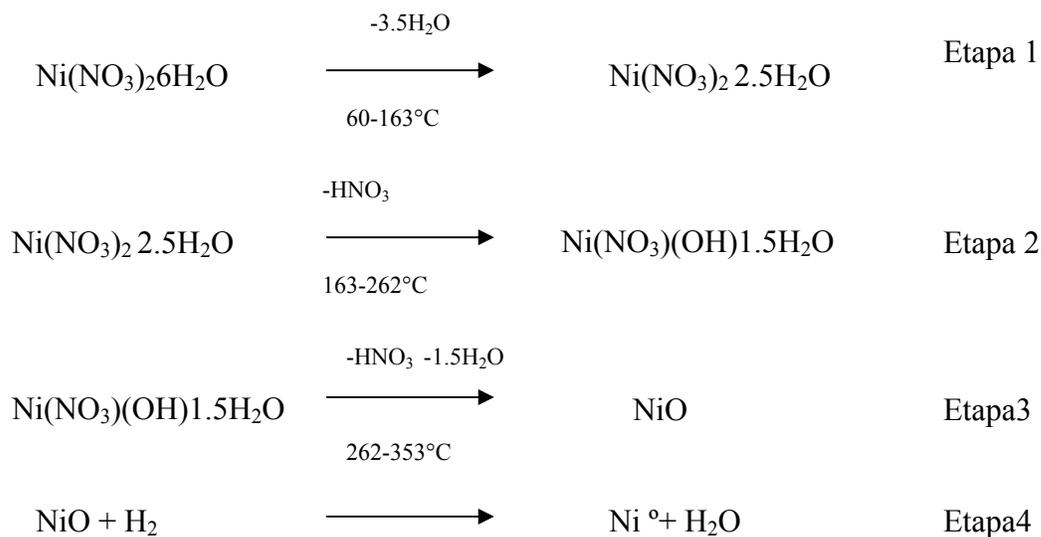
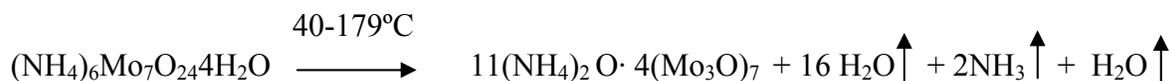


Tabla 3 Condiciones de preparación para los catalizadores

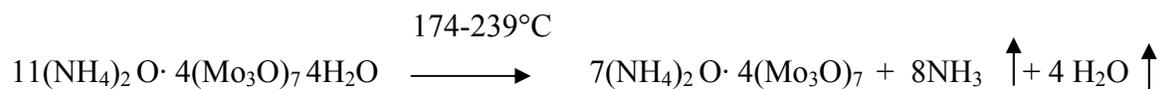
Catalizador	Temperatura de calcinación °C	Tiempo de calcinación (horas)	Cantidad de precursor preparado (gr)	Solución agregada (ml)	Volumen del matraz (ml)
Ni/SiO ₂	650°C	6	12.36	3.98	25
Ni/SiO ₂	800°C	11	23.5	5.20	25
Co/SiO ₂	650°C	6	2.87Co	3.98	
Co/SiO ₂	650°C	6	6.74 Co	3.98	10
Co/SiO ₂	800°C	6	4.41 Co	2.60	10
Co/SiO ₂	800°C	6	10.34Co	2.60	10
Mo/SiO ₂	650°C	11	3.49Mo		
Mo/SiO ₂	650°C	11	2.04 Mo	3.98	10
Mo/SiO ₂	800°C	11	5.35Mo	2.60	10
Mo/SiO ₂	800°C	11	3.13Mo	2.60	10
Co-Mo 1:2/SiO ₂	650°C	6	2.87 Co	3.98	10
			3.49 Mo	3.98	10
Co-Mo 2:1/SiO ₂	650°C	6	6.74 Co	3.98	10
			2.04 Mo	3.98	10
Co-Mo 1:2/SiO ₂	800°C	11	4.41 Co	2.60	10
			5.35 Mo	2.60	10
Co-Mo 2:1/SiO ₂	800°C	11	10.34Co	2.60	10
			3.13 Mo	2.60	10

Ruta propuesta por Ramaswany col.³³ en la descomposición del heptamolibadato de amonio.



En esta etapa se pierden dieciséis H₂O y un (NH₄)₂O = NH₃ + H₂O

Primer intermediario 11(NH₄)₂O · 4(Mo₃O)₇



En esta etapa se pierden cuatro (NH₄)₂O

Segundo intermediario 7(NH₄)₂O · 4(Mo₃O)₇



En esta etapa se pierden el resto de 7(NH₄)₂O

Finalmente se produce MoO₃

Tablas que muestran una comparación del máximo en la señal de reducción de los catalizadores de estudio en este trabajo de tesis, con los máximos en las señales de reducción reportadas.

Tabla 4 Temperatura máxima de reducción en los catalizadores de níquel

Catalizadores	Máximo en la señal de reducción °C obtenida	Referencia	Máximo en la señal de reducción °C reportada
Níquel (calcinado a 650°C)	450°C	Sheng-Chung y col.	400°C
Níquel (calcinado a 800°C)	450°C	Sheng-Chung y col.	400°C

Tabla 5 Temperatura máxima de reducción en los catalizadores de Co-Mo 1:2

Catalizadores	Máximo en la señal de reducción obtenida °C	Referencia	Máximo en la señal de reducción °C, reportada
Co-Mo1:2 (calcinado a 650°C)	700°C	Herrera y col	550°C-650°C
Cobalto	400°C	Herrera y col	360°C y 445°C
Molibdeno	1er pico 600°C 2° pico 800°C	Kostova y col	1er pico 590°C 2° pico 790°C
Co-Mo 1:2 (calcinado a 800°C)	800°C	Herrera y col.	550°C-650°C
Cobalto	400°C		360°C y 445°C
Molibdeno	800°C		600°C

Tabla 6 Temperatura máxima de reducción en los catalizadores de cómo 2:1

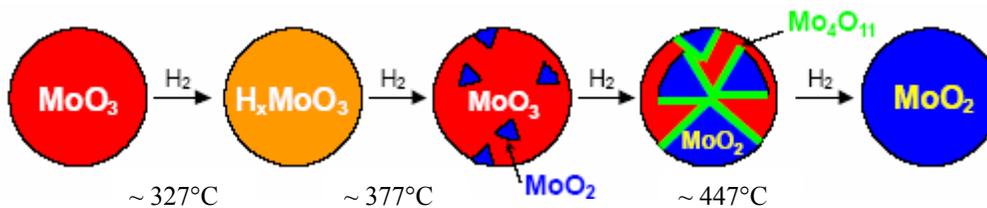
Catalizadores	Máximo en la señal de reducción obtenida °C	Referencia	Máximo en la señal de reducción °C, reportada
Co-Mo 2:1 (calcinado a 650°C)	1er pico cobalto 400°C 2° pico molibdeno 600°C	Herrera y col	550°C-650°C
Cobalto	400°C		360°C y 445°C
Molibdeno	700°C		600°C
Co-Mo 2:1 (calcinado a 800°C)	1er pico cobalto 400°C 2° pico molibdeno 600°C	Herrera y col.	550°C-650°C
Cobalto	400°C		360°C y 445°C
Molibdeno	600°C		620°C

Especie que se obtiene con temperaturas de reducción de 800°C Mo₄O₁₁

La producción del trióxido de molibdeno (MoO₃) usualmente tiene un número de fases intermediarias, el cual el primero fue descubierta en 1940 por Magnéli, estos dos grupos de materiales, ahora se llama principio de cristalografía de shear, este grupo solo es formado por altas temperaturas de reducción. Esta serie de fases presentan una formula general Mo_nO_{3n-1}. Estas son dos modificaciones de Mo₄O₁₁ que se presenta a altas temperaturas tienen una fase ortorrómbica γ y una fase monociclica η a bajas temperaturas.

Los productos son una mezcla de Mo₄O₁₁ y /o MoO₃ en forma ortorombica, además en presencia de hidrogeno se puede pasar del MoO₃ a MoO₂ y la posibilidad de formar el intermediario Mo₄O₁₁.

De acuerdo a Ressler y col. a temperaturas mayores de 425°C existe la formación del intermediario Mo₄O₁₁, sin embargo Mo₄O₁₁ no es un intermediario de la reducción de MoO₃ si no que comienza a formarse en paralelo con la formación MoO₃ y MoO₂ a temperaturas mayores de 450°C, presentando se además un crecimiento de nucleación ver figura



El siguiente difractograma muestra la aparición de la fase Mo₄O₁₁ cuando el catalizador se lleva a una temperatura de reducción de 800°C

Calculo de la conversión de metano y de la velocidad de formación del hidrógeno.

$$F_{CH_4} = Y_{CH_4} \frac{PG_{vol}}{RT}$$

$$G_{vol} = \text{flujo vol CH}_4 + \text{flujo vol He}$$

$$G_{vol} [=] \frac{cm^3}{seg}$$

$$(-r_{CH_4}) = \frac{F_{CH_4} X_{CH_4}}{Y_{CH_4}}$$

$$(-r_{CH_4}) [=] \frac{mol}{gr.catseg}$$

$$X_{CH_4} = \frac{\text{área de meta no que reacciona}}{\text{área de meta no puro}}$$

$$Y_{CH_4} = \frac{\text{Flujo vol CH}_4}{\text{Flujo vol CH}_4 + \text{flujo vol He}}$$

$$F_{CH_4} = \text{Flujo molar de metano en la alimentación al reactor mol/seg}$$

$$(-r_{H_2}) = 2(-r_{CH_4}) = \frac{F_{CH_4} X_{CH_4}}{Y_{CH_4}} * 2$$

$$(-r_{H_2}) [=] \frac{mol}{gr.catseg}$$

$$G_{vol} = 10.35 + 196.5 = 207 \frac{cm^3}{seg}$$

$$Y_{CH_4} = \frac{10.35}{10.35 + 196.65} = 0.05$$

$$F_{CH_4} = \frac{\left(\frac{580}{760}\right) atm * (10.35 + 196.5) cm^3 / seg}{82.5 atm cm^3 / mol K * 298 K} = 5.4304 \times 10^{-6} \text{ mol/seg}$$

$$(-r_{CH_4}) = \frac{5.4304 \times 10^{-6} \text{ mol/seg} * 6.99}{0.05 \text{ grcat}} = 7.60 \times 10^{-4} \frac{mol}{grcat * seg}$$

$$(-r_{H_2}) = 1.52 \times 10^{-3} \frac{mol}{grcat * seg}$$

Apéndice C Micrografías de las muestras $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Co/SiO_2 , $\text{Ni-Mo}/\text{SiO}_2$ donde no se observan la formación de nanotubos de carbón.

Se observó que el catalizador de cobalto soportado sobre sílice, llevado a las temperaturas de reacción de 650°C y 800°C , así como el soportado sobre alúmina, que fue llevado a temperatura de reacción de 650°C , no formaron estas estructuras de carbón. Estos comportamientos, tanto para el sílice y la alúmina se han mencionado por los autores Resasco y col³⁰, Álvarez y col²⁹

De acuerdo con la literatura es posible generar nanotubos de carbón en catalizadores Ni-Mo soportados, por lo que no se descarta que los catalizadores Ni-Mo preparados en este trabajo puedan generar nanotubos modificando las condiciones de reacción (flujo de alimentación y concentración de metano). Aquí se muestran las micrografías de los catalizadores de: $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Co/SiO_2 , $\text{Ni-Mo}/\text{SiO}_2$

En estos catalizadores no se formaron nanotubos de carbón.

En la figura 5.80 podemos distinguir 16 tonos de grises por lo que en esta micrografía se observa diferencia de contrastes, tomando como punto de referencia la zona 1, hay contraste fuerte (zona 2), la zona 2 nos señalan la morfología de la alúmina, además se observa un pequeño nanotubo que se asoma a través del catalizador. La zona oscura representa una parte gruesa de la muestra (zona3).

En la figura 5.81 la micrografía presenta buen contraste entre las diferentes áreas, observándose diferentes tonos de grises. También se observa que las partículas (zona1) tienen un perfil irregular, estas mismas partículas debido a su grosor aparecen como esferas oscuras y que no hay formación de nanotubos.

En la figura 5.82 se observan contrastes débiles y fuertes, la zona 2 que es el soporte presenta un contraste fuerte respecto a la zona 1 y la zona 2 representa una zona oscura donde la muestra es más gruesa, no se observan formación de nanotubos de carbón.

Co/Al₂O₃ Temperatura de reacción 650°C

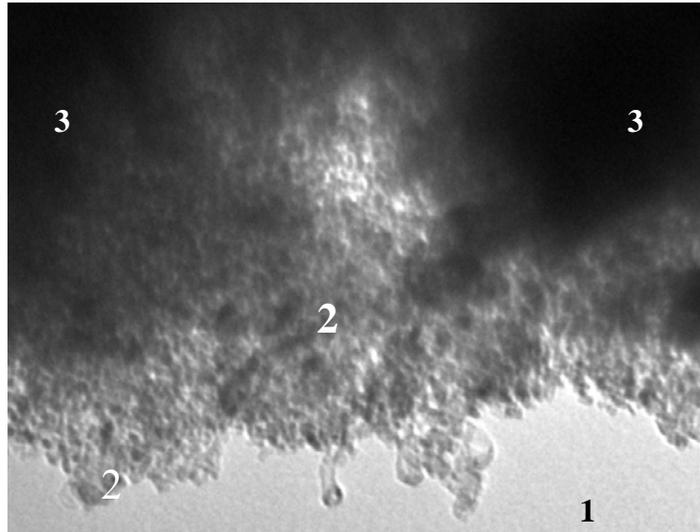


Figura 5.80 Imagen de un catalizador de Co/Al₂O₃ sometido a una temperatura de reacción de 650°C con un tiempo de reacción de 2 hrs. Un flujo de 207ml/min y una concentración de metano al 5%

Co/ SiO₂ Temperatura de reacción 800°C

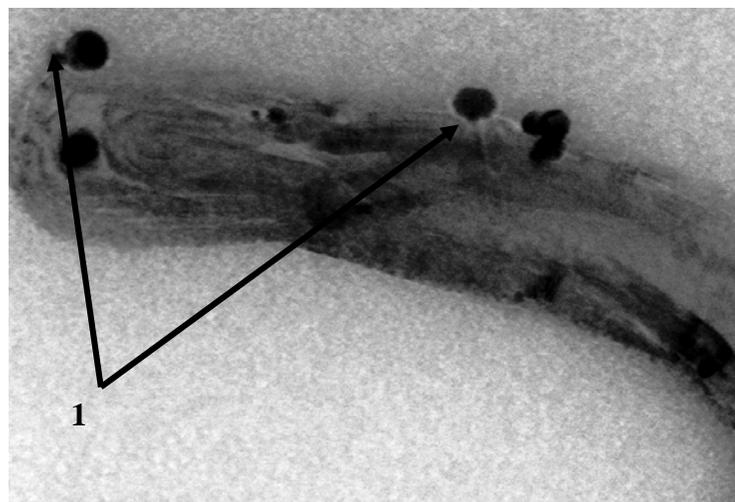


Figura 5.81 Imagen de un catalizador de Co/SiO₂ sometido a una temperatura de reacción de 800°C con un tiempo de reacción de 2 hrs. Un flujo de 207ml/min y una concentración de metano al 5%.

Ni-Mo/SiO₂ Temperatura de reacción 800°C

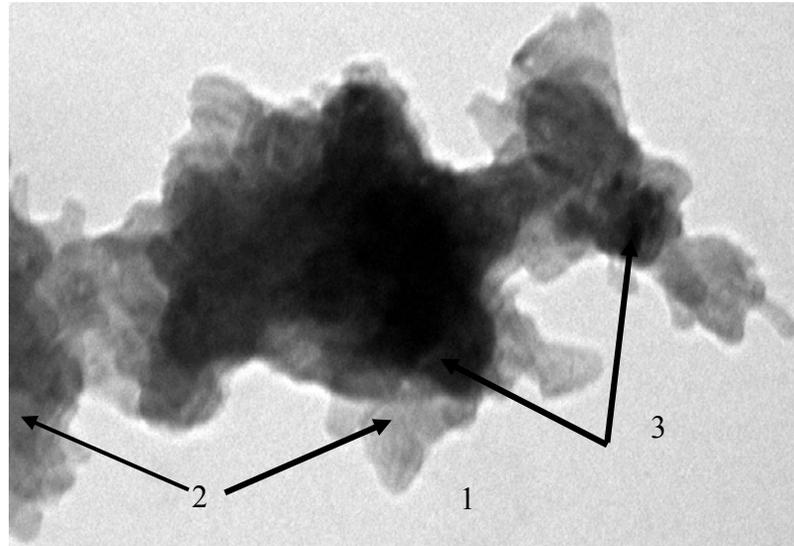


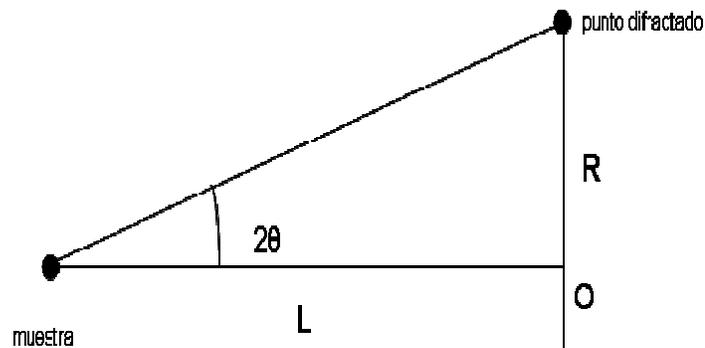
Figura 5.82 Imagen de un catalizador de Ni-Mo/SiO₂ sometido a una temperatura de reacción de 800°C con un tiempo de reacción de 2 hrs. Un flujo de 207ml/min y una concentración de metano al 5%

Apéndice D Calculo de las distancias interplanares

En el estudio de un sólido cristalino es importante conocer la distancia interplanar y se acostumbra discutir esto en terminos de la longitud de camara (L)

Calculo de las distancias interpalneares.

De la siguiente figura obtenemos:



$$\tan 2\theta = \frac{R}{L}$$

ecuación (1)

Por otro lado sabemos que:

$$\tan 2\theta = \frac{\sin 2\theta}{\cos 2\theta} = \frac{2\theta}{1}$$

Entonces

$$\tan 2\theta \approx 2\theta \quad \text{para angulos pequeños}$$

E igualando 2θ con la ecuación 1

$$2\theta = \frac{R}{L}$$

ecuación (2)

Por ley de Bragg para angulos pequeños tenemos que:

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

Con $n=1$ por que estamos tomando reflexiones a primer orden y esta relacionado con las hileras de átomos de una muestra cristalina.

Entonces tenemos:

$$2d\sin\theta = \lambda \quad \text{con} \quad \sin\theta \sim \theta$$

Quedando:

$2d\theta = n\lambda$ despejamos θ y tenemos:

$$\theta = \frac{\lambda}{2d}$$

E igualando θ con la ecuación 2 resulta:

$$\frac{\lambda}{2d} = \frac{R}{2L} \quad \text{para } 100 \text{ Kv} \quad \lambda = 0.037 \text{ \AA} \quad \text{ecuación (3)}$$

Sabemos que $D=2R$

D = diámetro de los anillos

Sustituyendo D tenemos

$$2\lambda L = 2Rd \Rightarrow 2\lambda L = Dd$$

Por lo tanto despejo “d” que es la distancia interplanar.

$$d = \frac{2\lambda L}{D}$$

Donde

d = distancia interplanar

L = longitud de cámara

$$\lambda = 0.037 \text{ \AA}$$

R = Radio de los anillos

D = diámetro de los anillos

$$d = \frac{0.037 \text{ \AA} * 311.872 \text{ cm}}{5.6 \text{ cm}} = 2.06 \text{ \AA}$$

Estimación de incertidumbre en las medidas

Se midió directamente de las micrografías, utilizando por ello un vernier que permite en estas mediciones una precisión de ± 0.005 cm.

Debido a la calibración de la amplificación hecha en el microscopio el error se estima en 5%.

A continuación se hace una estimación de los errores típicos en las mediciones de nuestros experimentos.

Una longitud L' en la muestra está dada por $L' = L/M$

Donde L es la longitud medida en la micrografía y M la amplificación.

$$L' = \frac{k(L \pm \delta L)}{M \pm \delta M}$$

$$\delta L' = \frac{k(L\delta M + M\delta L)}{M^2}$$

$$\delta L' = \frac{\delta L}{M} + \frac{L\delta M}{M^2}$$

$$\frac{\delta L'}{L'} = \frac{\delta L}{ML'} + \frac{\delta M}{M} \frac{L}{L'}$$

como $L' = L/M$

entonces se obtiene la medida más pequeña

$$\frac{\delta L'}{L'} = \frac{\delta L}{L} + \frac{\delta M}{M}$$

Para un cociente la expansión de incertidumbres es la siguiente:

$$d' = k \frac{L \pm \delta L}{R \pm \delta R}$$

La ecuación anterior se aplica a la ecuación de distancia interplanar y de esta manera se obtiene los valores de incertidumbre:

$$\delta d = k \frac{L\delta R \pm R\delta L}{R^2}$$

$$\delta d = 0.074 \text{ \AA} \frac{311.872 \text{ cm}(0.005 \text{ cm}) + 5.6 \text{ cm}(0.005 \text{ cm})}{(5.6 \text{ cm})^2} = 0.0037 \text{ \AA}$$

Donde

L= La longitud de camara

R= Radio de los anillos

k= 2λ =Constante

donde

$\lambda = 0.037 \text{ \AA}$

DESCOMPOSICION DE METANO EN CATALIZADORES Ni Y Co-Mo SOPORTADOS EN OXIDO DE SILICIO PARA LA FORMACION DE NANOTUBOS DE CARBON Y PRODUCCION DE HIDROGENO

En México, D.F., se presentaron a las 11:00 horas del día 31 del mes de mayo del año 2007 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DR. LUIS CEDEÑO CAERO
- DR. ARMANDO VAZQUEZ ZAVALA
- DR. TOMAS VIVEROS GARCIA

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Idónea Comunicación de Resultados cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)
DE: IRMA CALETTE MARTINEZ




IRMA CALETTE MARTINEZ
FIRMA DE LA ALUMNA

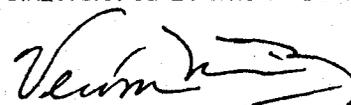
De acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

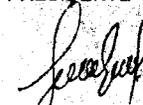
APROBAR

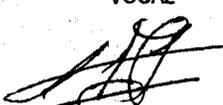
REVISÓ

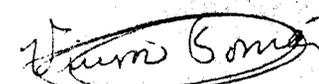
LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

DIRECTORA DE LA DIVISIÓN DE CBI

DRA. VERONICA MEDINA BAÑUELOS

PRESIDENTE

DR. LUIS CEDEÑO CAERO

VOCAL

DR. ARMANDO VAZQUEZ ZAVALA

SECRETARIO

DR. TOMAS VIVEROS GARCIA