



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

TESIS

**“DESARROLLO DE NANOCATALIZADORES DE Mo_2C Y WC DOPADOS
CON Ni UTILIZANDO MÉTODO SÓLIDO-SÓLIDO”**

Que para obtener el Grado de
Maestra en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta

I. Q. Andrea Miroslava Cordova Hilton

G13071618

No. CVU: 1005431

Director de tesis

Dr. José Aarón Melo Banda

No. CVU: 21838

Co-director de tesis

Dra. Adriana Isabel Reyes de la Torres



Cd. Madero, Tam. **16 de diciembre de 2021**

OFICIO No. : U.191/21
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

C. ANDREA MIROSLAVA CORDOVA HILTON
No. DE CONTROL G13071618
P R E S E N T E

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

“DESARROLLO DE NANOCATALIZADORES DE Mo₂C Y WC DOPADOS CON NI UTILIZANDO MÉTODO SÓLIDO-SÓLIDO”

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE:	DR.	JOSÉ AARÓN MELO BANDA
SECRETARIA:	DRA.	ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE
VOCAL:	DRA.	NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA
SUPLENTE:	DRA.	REBECA SILVA RODRIGO
DIRECTOR DE TESIS:	DR.	JOSÉ AARÓN MELO BANDA
CO-DIRECTORA:	DRA.	ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica

"Por mi patria y por mi bien"

MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



c.c.p.- Archivo
MACG 'jar'



*"No desesperes, ni siquiera por el hecho de que no desesperas.
Cuando todo parece terminado, surgen nuevas fuerzas.*

Esto significa que vives."

— Franz Kafka

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a Dios por enseñarme que sus tiempos son perfectos y que el lugar adecuado para mí será aquél en el que Él decida colocarme.

A mi familia que amo profundamente: A mi padre Alfredo Cordova Rodríguez, a mis hermanas Orquídea Marisol y Priscila Marlene, y en especial, a mi mamá Perla Marisol Hilton Soto por su total entrega y amor, por creer en mí y apoyarme incondicionalmente en todas las cosas que me he propuesto hacer y ser la única que ha estado en todos mis momentos, y en los más difíciles.

Espero que estén orgullosos de mí.

A mi pareja Darío Avelino López, por su amor y comprensión, por no dejarme sola en ningún momento, y haber sido mi principal apoyo emocional en estos casi 3 años. No sé por cuánto tiempo más estaremos juntos, más nunca olvidaré todo lo que has hecho por mí y lo importante que has sido en esta etapa de mi vida.

A mis amigos y compañeros Montes, Rob, Faby, Ivonne, Nadia, David y Paquito, por todos esos momentos de risas y estrés. Nunca olvidaré los grandes momentos que pasamos en el aula y fuera de ella, y cómo con paciencia y cariño me compartían su conocimiento. En especial a Jorge Montes Patiño, quien ha sido un gran amigo y quien estuvo conmigo luchando desde el comienzo de este sueño, y a Robert Villanueva Silva quien me ha demostrado con hechos lo que significa un amigo de verdad.

Agradecimientos

A mi tutora, la Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala, quien ha sido más que una tutora y maestra para mí, por sus nobles consejos, y por haberme apoyado con mucho cariño en momentos de dicha y dificultad. Sullivan y yo estamos profundamente agradecidos.

A mi co-directora de tesis, la Dra. Adriana Isabel Reyes de la Torre, por su asesoría y conocimientos, por su valioso tiempo, sus excelentes atenciones y las de su familia para conmigo, y en general, por todo su apoyo y cariño.

A mi director de tesis, el Dr. José Aarón Melo Banda, por haberme dado la oportunidad y la confianza para trabajar en uno de sus proyectos, por su experiencia, conocimiento, y supervisión, permitiéndome culminar con éxito mi posgrado.

A mi comité tutorial conformado por los doctores anteriores y la Dra. Rebeca Silva Rodrigo, por sus sabias aportaciones, recomendaciones, y consejos.

Al M. C. Jonathan Jesús Malpica Maldonado por su paciencia y disposición para asesorarme y explicarme todas las inquietudes que tuve, y sus útiles consejos.

Agradecimientos

Al Ing. Víctor Menéndez Ayala del Instituto Mexicano del Petróleo por su apoyo en los análisis de Difracción de Rayos X (XRD). Al Dr. Benjamín Portales Martínez del Laboratorio Nacional de Conversión y Almacenamiento de Energía del Instituto Politécnico Nacional (IPN) por su ayuda en la identificación de las fases en los análisis de XRD. Al Dr. Nicolás Calletano Castro del Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías del IPN por su apoyo en los análisis de Microscopia Electrónica de Transmisión.

A todos los maestros que fueron parte de mi vida y formación académica, que me inspiraron a ser lo que he logrado, mi eterna gratitud y admiración por siempre.

Al Instituto Tecnológico de Cd. Madero por darme la oportunidad de ingresar al programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, y permitirme volver a estudiar en sus aulas, y al Centro de Investigación en Petroquímica por proporcionarme lo necesario para el desarrollo de la presente investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico concedido a través de la beca No. 746297

Y, por último, pero no menos importante, me gustaría agradecerme a mí misma por nunca darme por vencida, ser fuerte, y constante, aunque la vida sea difícil.

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
Resumen	1
Abstract	3
Introducción	5
CAPÍTULO I	
1 Marco Teórico	9
1.1 Dióxido de carbono	9
1.2 Metano	10
1.3 Reformado de metano	12
1.3.1 Reformado seco de metano	13
1.4 Catalizadores heterogéneos en la reformación de hidrocarburos	16
1.5 Carburo	18
1.5.1 Carburo intersticial	19
1.6 Generalidades del molibdeno y del carburo de molibdeno	21
1.7 Generalidades del tungsteno y del carburo de tungsteno	24
CAPÍTULO II	
2 Metodología Experimental	27
2.1 Síntesis preliminar de nanomateriales de molibdeno	27
2.2 Síntesis de materiales nanoestructurados de molibdeno y tungsteno	30
2.2.1 Carburación	31
2.2.2 Dopaje con níquel	32
2.3 Caracterización de los nanomateriales	35
2.3.1 Difracción de Rayos X (XRD)	35
2.3.2 Dispersión de Luz Dinámica (DLS)	35
2.3.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	36

CAPÍTULO III	
3	Resultados y Discusiones 37
3.1	Difracción de Rayos X (XRD) 37
3.1.1	Patrones de difracción de muestras preliminares 38
3.1.2	Patrones de difracción de muestras finales 45
3.2	Dispersión de Luz Dinámica (DLS) 55
3.2.1	Distribución del tamaño de partícula 55
3.3	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) 60
3.3.1	Morfología de las muestras finales 60
4	Conclusiones 64
	Referencias Bibliográficas 66
ANEXO A 78	
A.1	Difracción de Rayos X (XRD) 78
A.2	Dispersión de Luz Dinámica (DLS) 79
A.3	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) 80

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1.1	Espacios intersticiales en red cristalina bidimensional	19
1.2	Diferentes tipos de estructuras intersticiales	20
2.1	Nanomateriales preliminares de Mo: a) M1-11, b) M1-12	29
2.2	Nanomateriales preliminares de Mo: c) M2-11, d) M2-12, e) M2-21	29
2.3	Síntesis final de nanomateriales de Mo y W con y sin Ni	30
2.4	Nanomateriales de Mo: a) MoC-0, b) MoC-10Ni, c) MoC-15Ni	34
2.5	Nanomateriales de W: d) WC-0, e) WC-10Ni, f) WC-15Ni	34
3.1	Patrón de Difracción de Rayos X de la muestra de M1-11	39
3.2	Patrón de Difracción de Rayos X de la muestra de M1-12	40
3.3	Patrón de Difracción de Rayos X de la muestra de M2-11	42
3.4	Patrón de Difracción de Rayos X de la muestra de M2-21	43
3.5	Patrón de Difracción de Rayos X de la muestra de MoC-0	46
3.6	Patrón de Difracción de Rayos X de la muestra de MoC-10Ni	48
3.7	Patrón de Difracción de Rayos X de la muestra de MoC-15Ni	50
3.8	Patrón de Difracción de Rayos X de la muestra de WC-0	51
3.9	Patrón de Difracción de Rayos X de la muestra de WC-10Ni	52
3.10	Patrón de Difracción de Rayos X de la muestra de WC-15Ni	54
3.11	Distribución del tamaño de partícula de sol. de MoC-0	55
3.12	Distribución del tamaño de partícula de sol. de MoC-10Ni	56
3.13	Distribución del tamaño de partícula de sol. de MoC-15Ni	56
3.14	Distribución del tamaño de partícula de sol. de WC-0	57
3.15	Distribución del tamaño de partícula de sol. de WC-10Ni	58
3.16	Distribución del tamaño de partícula de sol. de WC-15Ni	59
3.17	Microscopía Electrónica de Transmisión de la muestra MoC-10Ni	60
3.18	Microscopía Electrónica de Transmisión de la muestra WC-10Ni	62
A.1.1	Esquema de Difracción de Rayos X	78
A.1.2	Dos ejemplos de dispersión dinámica de luz por partículas	80
A.1.3	Interacción haz electrones con la muestra en TEM	81

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla		Página
1.1	Fases α -Mo ₂ C y β -Mo ₂ C con sus respectivas propiedades cristalográficas	22
1.2	Fases estables y metaestables del Mo ₂ C	23
1.3	Fases α -WC y β -WC con sus respectivas propiedades cristalográficas	25
2.1	Métodos preliminares para la síntesis de nanomateriales de Mo	28
2.2	Nanomateriales preliminares que se sintetizaron	28
2.3	Nanomateriales de Mo y W dopados con Ni al 10 y 15 %	32
2.4	Nanomateriales catalíticos finales	33
3.1	Nomenclatura de los nanomateriales sintetizados	37
3.2	Distancias interplanares calculadas de las fases de la muestra MoC-10Ni	61
3.3	Distancias interplanares calculadas de las fases de la muestra WC-10Ni	63

NOMENCLATURA

Símbolo	Descripción	Símbolo	Descripción
Al ₂ O ₃	Alúmina	°C	Centígrados
C	Carbono	Cp	Calor específico
CH ₄	Metano	Core-shell	Estructura núcleo-coraza
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	Sacarosa	DLS	Dispersión de Luz
CO	Monóxido de carbono		Dinámica
CO ₂	Dióxido de carbono	DRM	Reformado Seco de
H ₂	Hidrógeno		Metano
Mo	Molibdeno	DME	Dimetil-éter
Mo ₂ C	Carburo de molibdeno	h	Hora
β-Mo ₂ C	Carburo de molibdeno beta	J	Joule
N ₂	Nitrógeno	IPCC	Grupo
NaBH ₄	Borohidruro de sodio		Intergubernamental de
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	Heptamolibdato de amonio tetrahidratado		Expertos sobre el
(NH ₄) ₆ H ₂ W ₁₂ O ₄₀ ·xH ₂ O	Metatungstato de amonio	L	Cambio Climático
(Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O)	Nitrato de níquel II hexahidratado	mol	Litro
Ni	Níquel	μm	Moles
O ₂	Oxígeno	nm	Micras
Pt	Platino	ppm	Nanómetros
W	Tungsteno	ppb	Partes por millón
WC	Carburo de tungsteno	Syngas	Partes por billón
α-WC	Carburo de tungsteno alfa	TEM	Gas de síntesis
		W	Microscopía Electrónica de Transmisión
		XRD	Vatio
			Difracción de Rayos X

Resumen

En las últimas décadas la contaminación ha sido tema recurrente en la comunidad científica y en general de preocupación política y social, ya que ha provocado estragos importantes en el medio ambiente como el cambio climático, calentamiento global, y el deterioro de la capa de ozono, entre otros. Todo esto debido a la utilización de combustibles fósiles de los cuales ya se tenía conocimiento de su existencia desde hace miles de años, sin embargo, su utilización comenzó hasta la invención de la máquina de vapor y consecuentemente, el desarrollo de la Revolución Industrial donde se comenzó a utilizar el carbón en grandes cantidades. Después, gracias a la creación del motor de combustión interna para el automóvil, el petróleo se convirtió en la principal fuente de energía para todo tipo de transporte como el terrestre y marítimo, e incluso permitió el desarrollo de la aviación. Al día de hoy, el petróleo, junto con el gas natural, se han convertido en el recurso energético fundamental para el desarrollo socio-económico de la humanidad.

Es por lo anterior que recientemente una parte del gremio científico destina sus estudios a la reducción y utilización de agentes contaminantes, como el dióxido de carbono y el metano. Uno de los procesos alternativos que utiliza estos dos compuestos anteriores es la reformación seca de metano, que además de utilizar como materia prima compuestos contaminantes, se pueden obtener como productos compuestos valiosos en particular hidrógeno, monóxido de carbono, entre otros. La desventaja de esta reacción y otras que comparten la misma metodología es que los catalizadores que se requieren para que se lleven a cabo son catalizadores de metales nobles lo que incrementa su costo debido a que son valiosos por la dificultad de conseguirlos y su escasez en el mundo. Nuevas investigaciones sugieren el uso de metales de transición como una alternativa más económica y viable en comparación a los metales nobles para la creación de catalizadores.

En el presente trabajo se sintetizaron materiales nanoestructurados de molibdeno (Mo) y tungsteno (W), dopados con cargas de níquel (Ni) de 10 y 15 % en peso, con el fin de observar su efecto en las muestras sintetizadas. La síntesis se llevó a cabo mediante el método sólido-sólido usando sacarosa como fuente de carbón, heptamolibdato de amonio como precursor de Mo, y metatungstato de amonio como precursor de W, además de borohidruro de sodio como sal reductora, y nitrato de níquel II hexahidratado como sal precursora de Ni. Primero, se sintetizaron los nanomateriales de Mo para determinar la relación molar y condiciones adecuadas. La síntesis final establecida se llevó a cabo en un reactor de flujo continuo durante 24 h a 375 °C en atmósfera reductora de hidrógeno con una relación de flujo de 6 L/h. Finalmente, se sintetizaron nanomateriales de Mo y W con relación molar de 2:1 (Mx:C), y con dopajes de Ni al 10 % y 15 % en peso.

Los nanomateriales sintetizados fueron caracterizados mediante Difracción de Rayos X (XRD), Dispersión Dinámica de Luz (DLS), y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), para identificar qué fases cristalinas se obtuvieron, conocer su distribución de tamaño de partícula, y morfología, con el fin de determinar si cumplían con las características propias de los carburos.

Las condiciones de síntesis para obtener nanocatalizadores de carburo de molibdeno (Mo_2C) y carburo de tungsteno (WC) no fueron las favorables para que se llevara a cabo la formación de las fases de Mo_2C y WC dopados con Ni, debido a la baja temperatura y corto tiempo que se empleó en la síntesis. Sin embargo, la mejor muestra que resultó del método final (método 3), fue la de Mo a la que se le adicionó 15 % de Ni (MoC-15Ni), ya que mediante XRD se pudieron apreciar fases propias de dióxido de Mo, el cual parece ser un precursor para la formación de carburos de Mo a baja temperatura.

Abstract

In recent decades, pollution has been a recurring topic in the scientific community and in general of political and social concern, since it has caused significant damage to the environment such as climate change, global warming, and the deterioration of the ozone layer, among others. All this due to the use of fossil fuels whose existence had been known for thousands of years, however, their use began until the invention of the steam engine and consequently, the development of the Industrial Revolution where began to use coal in large quantities. Later, thanks to the creation of the internal combustion engine for the automobile, oil became the main source of energy for all types of transport such as land and sea, and even made possible the development of aviation. Today, oil, in addition with natural gas, have become the fundamental energy resource for the socioeconomic development of humanity.

Due to the aforementioned, recently a part of the scientific union dedicates its studies to the reduction and use of polluting agents, such as carbon dioxide and methane. One of the alternative processes that uses these two previous compounds is the dry reforming of methane, which in addition to using polluting compounds as raw material, can obtain valuable compounds as products, particularly hydrogen, carbon monoxide, among others. The disadvantage of this reaction and others that share the same methodology is that the catalysts required for them to be carried out are noble metal catalysts, which increases their cost because they are valuable due to the difficulty of obtaining them and their scarcity in the market. world. New researchs suggest the use of transition metals as a cheaper and more viable alternative compared to noble metals for the creation of catalysts.

In the present work, nanostructured materials of molybdenum (Mo) and tungsten (W) were synthesized, doped with nickel (Ni) loads of 10 and 15% by weight, in order to observe their effect on the synthesized samples. The synthesis was carried out by solid-solid method using sucrose as carbon source, ammonium heptamolybdate as Mo precursor, and ammonium metatungstate as W precursor, in addition to sodium borohydride as reducing salt, and nickel II nitrate hexahydrate as Ni precursor salt. First, Mo nanomaterials were synthesized to determine the molar ratio and suitable conditions.

The established final synthesis was carried out in a continuous flow reactor for 24 h at 375 °C in a reducing atmosphere of hydrogen with a flow rate of 6 L/h. Finally, Mo and W nanomaterials were synthesized with a molar ratio of 2:1 (Mx:C), and with Ni doping at 10% and 15% by weight.

The synthesized nanomaterials were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Dynamic Light Scattering (DLS), and Transmission Electron Microscopy (TEM), to identify which crystalline phases were obtained, their particle size distribution, and morphology, in order to determine if they met the characteristics of carbides.

The synthesis conditions to obtain molybdenum carbide (Mo₂C) and tungsten carbide (WC) nanocatalysts were not favorable for the formation of the Ni-doped Mo₂C and WC phases, due to the low temperature and short time spent on synthesis. However, the best sample that resulted from the final method (method 3), was the Mo to which 15% Ni (MoC-15Ni) was added, since by means of XRD it was possible to observe phases of Mo dioxide, which seems to be a precursor for the formation of Mo carbides at low temperature.

Introducción

Desde la última década ha nacido una creciente preocupación mundial por el aumento de las emisiones de dióxido de carbono (CO₂) a la atmósfera. El CO₂ es una molécula muy estable, y su generación se debe a que el desarrollo económico, sociológico, y tecnológico depende principalmente de la utilización de combustibles fósiles, acumulándose la mayor parte del CO₂ en la atmósfera. Es por esto que, en el futuro, se espera que los niveles de CO₂ atmosférico aumenten aún más ^[1].

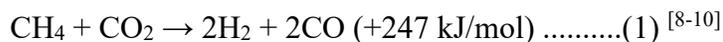
El informe especial del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC, por sus siglas en inglés) presentó una amplia gama de predicciones para los niveles futuros de CO₂, que van desde 541 a 970 ppm para el año 2100, aproximadamente. Aunque los niveles futuros de emisión de CO₂ presentados no sean tan precisos, existen diversos datos que indican que el CO₂ es uno de los principales compuestos involucrados con el calentamiento global, aportando entre el 9 y el 26 % a los gases de efecto invernadero, junto con el vapor de agua (36 y el 70 %, sin incluir las nubes), el metano (CH₄) que aporta entre 4 y el 9 %, y el ozono (3 y 7 %) ^[2].

Es por lo anterior que uno de los retos más importantes que enfrenta actualmente la comunidad científica es reducir el impacto al medio ambiente de la actividad del ser humano. En general, la disminución de las emisiones de gases con efecto invernadero es muy importante. Como ya se mencionó, los gases que poseen el aporte más significativo en el cambio climático global como consecuencia del efecto invernadero son el CO₂ y el CH₄, de allí el interés en su remoción y/o transformación ^[3].

Recientemente, ha habido muchos intentos para reducir la concentración de CO₂ y CH₄ en la atmósfera a través de su utilización. Las principales fuentes de CH₄ provienen del gas natural, que se compone de 98 % de CH₄, y el biogás de la descomposición de biomasa. Actualmente, los principales usos del CH₄ están en los procesos de combustión, la generación de energía y la producción de productos químicos a partir de gas de síntesis (*syngas*) mediante procesos de reformado ^[4].

Por otra parte, el *syngas* es principalmente una mezcla de monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H₂), entre otros componentes en menor proporción como CO₂, CH₄, nitrógeno (N₂), agua, y pequeñas cantidades de hidrocarburos ligeros dependiendo de la composición de la materia prima, el agente de reacción, el tipo de reactor utilizado y las condiciones del proceso [5, 6]. Al variar la composición del *syngas*, en especial el radio molar H₂/CO, puede ser utilizado para producir metanol, gas natural sintético, o combustibles [7] mediante el proceso de Fischer-Tropsch.

Se han desarrollado diversas tecnologías de estos procesos de reformado en respuesta a la creciente demanda de *syngas*, como el reformado de metano en seco con dióxido de carbono (DRM, por sus siglas en inglés), el reformado de metano con vapor, y la oxidación parcial del metano [4]. Siendo la reacción de reformado de metano en seco (reacción 1) la que ha tomado interés internacional en los últimos años debido al uso del CO₂ como materia prima.



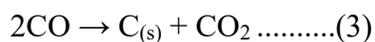
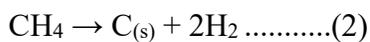
Entre las principales desventajas de los procesos actuales de reformado de metano se tiene el uso materiales catalíticos que están compuestos de metales nobles como platino (Pt), rodio, rutenio [11-17] en consecuencia de las bajas conversiones que se obtienen de H₂ ocasionando una baja eficiencia [18], provocando en general un aumento considerable en los costos de producción debido a que estos metales son muy valiosos ya que son muy escasos y muy difíciles de conseguir en la corteza terrestre del planeta.

En 1973, *Levy y Boudart* informaron que α -WC mostró una reactividad similar al Pt para la isomerización de neo-pentano [19], desde entonces ha habido un considerable interés en las propiedades catalíticas de los carburos metálicos, particularmente de los metales de transición del grupo VI, para una variedad de reacciones [20, 21]. De hecho, dado que los materiales de partida para la producción de estos carburos son abundantes y baratos, se ha sugerido que pueden reemplazar a los metales nobles, raros, y caros en la catálisis.

Según *Claridge y Green*, podría lograrse una actividad estable (72 h) a 850 °C en la reformación de CH₄/CO₂ sobre Mo₂C y WC a alta presión [22]. Mientras que, a presión atmosférica, como lo señalaron *LaMont y Thomson*, se produjo una desactivación rápida de los catalizadores debido a la oxidación de los carburos metálicos por CO₂, y ese tipo de desactivación podría prevenirse parcialmente agregando CO a las alimentaciones [23]. Sin embargo, un nuevo tipo de catalizador, Ni-Mo₂C, presentó una actividad estable a presión atmosférica para la reacción de DRM sin la necesidad de agregar un reductor en la alimentación [24].

Como se mencionó anteriormente, varias investigaciones han mostrado que los carburos de metales de transición poseen propiedades catalíticas similares a los metales nobles [25-29]. Resultando el Mo₂C el de mayor interés por su actividad catalítica gracias a su estructura cristalina hexagonal y electrónica inducida por el efecto ligando en el carbón (C). Según estudios reportados, el incremento de la relación molar C/Mo provoca que las especies de carburo sean más estables por el descenso de la actividad del Mo causada por la transferencia de electrones del Mo al C [30].

Además, los catalizadores basados en Ni son comercialmente preferidos debido a su disponibilidad inherente y bajo costo. Se utilizan comercialmente tanto para el vapor de CH₄ como para las reacciones de reformado en seco [31], ya que se ha descubierto que el Ni mejora la disociación de CH₄. Sin embargo, el Ni también cataliza la formación de C a través de la descomposición de CH₄ (reacción 2) y la desproporción de CO (reacción de Boudouard) (reacción 3), que conducen a la desactivación del catalizador y al taponamiento de los tubos reformadores por depósitos de C.



Es por lo anterior que nace la novedad de este proyecto de tesis, el desarrollo de carburos de metales de transición (Mo y W) dopados con Ni estables a tamaño nanométrico que reemplacen a los catalizadores tradicionales de metales nobles como una alternativa igual de eficiente pero más económica para el reformado en seco de CH₄ y consecuentemente la obtención de *syngas*. De esta manera, previamente se sintetizaron materiales nanoestructurados de Mo en relaciones molares (Mo:C) de 1:1, 1:2, 2:1, resultando 2:1 la mejor relación molar con la cual se sintetizaron nuevamente nanomateriales de Mo y de W, usando sacarosa (C₁₂H₂₂O₁₁) como precursor barato de C (método sólido-sólido), y se les dopó con cargas de Ni de 10 y 15 % en peso bajo atmósfera reductora de H₂.

1 Marco Teórico

1.1 Dióxido de carbono

El dióxido de carbono (CO_2) es un gas que se obtiene como producto final de un sinnúmero de procesos químicos y biológicos. Su concentración en la atmósfera es más bien baja, aunque ha aumentado mucho en los últimos años.

Tal como su nombre lo indica, el CO_2 está constituido por dos átomos de carbón (C) y un átomo de oxígeno (O_2) por lo que su fórmula química es CO_2 . La molécula de CO_2 tiene geometría lineal y simétrica, y la estructura de Lewis que la representa es: $\text{O}=\text{C}=\text{O}$. Antiguamente también se lo llamaba gas carbónico o anhídrido carbónico.

A temperatura ambiente y presión atmosférica el CO_2 es un gas incoloro e inodoro, pero puede solidificarse si se lo somete a temperaturas inferiores de $-79\text{ }^\circ\text{C}$, así como descomponerse si se expone a temperaturas altas (mayores de $2000\text{ }^\circ\text{C}$). El CO_2 es bien soluble en agua (cada volumen de agua disuelve 0.9 volumen de CO_2) y su densidad es de 1.5 g/cm^3 (una vez y media la del aire).

El CO_2 se forma a partir de diversos procesos, se destacan entre ellos:

- Combustión: De materiales fósiles y no fósiles, como petróleo, carbón, gas.
- Fermentación: La fermentación de azúcares que realizan bacterias y levaduras por lo general conduce a la liberación de ácidos y/o alcoholes y de CO_2 .
- Respiración: Tanto los animales superiores como las plantas respiran; en ese proceso hay toma de O_2 y liberación de CO_2 .
- Reacción. La reacción de carbonatos en medio ácido.

La emisión de gases de efecto invernadero, entre ellos de CO_2 , se ha incrementado de manera alarmante en el último siglo. Se estima que la concentración de CO_2 en la atmósfera ha ascendido en casi 100 partes por millón (ppm) en los últimos 150 años.

Esto se relaciona con el aumento de la temperatura de la Tierra y con una serie de daños concomitantes (fusión de los casquetes polares, cambios en la vegetación natural, cambios en las especies animales, etc.). La mayor parte de las emisiones de CO₂ provienen de procesos industriales que tienen lugar en los países desarrollados ^[32].

1.2 Metano

El metano (CH₄) es el hidrocarburo más simple, es un ejemplo de compuesto molecular, cuyas unidades básicas son grupos de átomos unidos entre sí. Su molécula está formada por un átomo de C, al que se encuentran unidos cuatro átomos de H₂. La forma general de la molécula es un tetraedro, una figura con cuatro caras triangulares idénticas, con un átomo de H₂ en cada vértice y el átomo de C en el centro.

En general, es un gas incoloro, inodoro y muy inflamable, más ligero que el aire, a temperatura ambiente es un gas y se halla presente en la atmósfera. En la naturaleza se produce por la descomposición de la materia orgánica, especialmente en los pantanos o a través de animales de cría.

Sin embargo, una de las principales fuentes emisoras de gas CH₄ es el combustible fósil. Se emite durante operaciones normales de extracción de petróleo, gas natural o C. También durante la manipulación, procesamiento y transporte (ya sea en camiones o a través de tuberías) del combustible fósil. Con simplemente comprar o usar combustible fósil del tipo carbono, gas natural o petróleo, se contribuye a las emisiones de gases de efecto invernadero ^[33].

Como se mencionó anteriormente, el CH₄ siendo un gas de efecto invernadero, en 100 años una tonelada de éste podría calentar el globo 23 veces más que una tonelada de CO₂. La atmósfera tiene una concentración de CH₄ de 1.774 partes por billón (ppb), lo que supone un aumento del 59 % de la concentración de CH₄ anterior a la Revolución Industrial. Sin embargo, hay 220 veces menos CH₄ que CO₂ en la atmósfera.

Los hidratos de CH₄, combinación congelada de CH₄ y agua, se encuentran en grandes cantidades en el mar. Es posible que un cambio climático continuo pudiese liberar esas reservas congeladas de CH₄ y añadir repentinamente mucho CH₄ a la atmósfera, lo que agravaría los efectos de los gases de efecto invernadero, al tiempo que provocaría un calentamiento global sin precedentes ^[34].

Desde el siglo pasado, el CH₄ ha tenido aplicación en la industria química como materia prima para la elaboración de múltiples productos sintéticos valiosos como H₂, metanol, ácido acético y anhídrido acético entre otros menos importantes como clorometano, diclorometano, cloroformo, y tetracloruro de carbono, producidos por medio de la reacción del CH₄ con cloro en forma de gas.

Cuando se emplea para sintetizar productos valiosos como los anteriormente mencionados, el CH₄ se somete a procesos llamados “reformación de CH₄”, por ejemplo, cuando el CH₄ se transforma primero en una mezcla de monóxido de carbono (CO) e H₂, se dice que mediante “reformación por vapor”, el CH₄ y el vapor de agua reaccionan con la ayuda de un catalizador de níquel (Ni) a altas temperaturas dejando así, como producto de reacción, compuestos de gran valor ^[33].

1.3 Reformado de metano

Uno de los procesos más importantes en la industria química moderna es la obtención de H₂ y/o gas de síntesis (*syngas*), para lo cual se emplea preferentemente el reformado de CH₄. Existen varios tipos de reformado de CH₄, los cuales son conocidos como: reformado con vapor de agua o húmedo (ecuación 1), la oxidación parcial (ecuación 2) y reformado seco (ecuación 3).



Termodinámicamente el reformado con vapor (1) y el seco (3) poseen valores similares, sin embargo, la primera produce teóricamente una relación molar H₂/CO= 3, y la segunda H₂/CO= 1, por lo que el reformado con vapor (1) se prefiere cuando el objetivo es producir *syngas* con gran contenido de H₂, es decir cuándo va a ser usado como fuente de H₂, pero el reformado seco (3) se prefiere cuando el *syngas* va a ser empleado en proceso de síntesis de compuestos químicos. También, se pueden usar combinaciones de reformado con vapor y seco para moderar la relación molar H₂/CO obtenida.

El CH₄ posee la particularidad de ser el hidrocarburo que genera la mayor cantidad de átomos de H₂ por mol de hidrocarburo, H/C= 4, por lo que genera la más alta cantidad de H₂ por mol de C. El DRM estequiométricamente está limitado a producir relaciones molares H₂/CO= 1, sin embargo, dado que esta reacción está acompañada por la reacción inversa de desplazamiento de agua (reacción 4) esta tiende a generar una relación menor.



Se puede notar, que para el reformado con vapor (1), la oxidación parcial (2) y el reformado seco (3), que las relaciones estequiométricas H_2/C de los reactivos son 6, 4 y 2 respectivamente. Es por esto, que la desactivación por deposición de C de los catalizadores empleados en el DRM es más pronunciada que el experimentado en el reformado con vapor. Algunos estudios sugieren que el incremento de la relación CO_2/CH_4 disminuye la velocidad de desactivación del catalizador, dada una mayor formación de CO que sustituye el C depositado [35].

1.3.1 Reformado seco de metano

El reformado con dióxido de carbono o también conocido como reformado seco de metano (DRM, por sus siglas en inglés), es una reacción exotérmica muy atractiva en términos tanto del estudio académico de producción de *syngas* ($CO + H_2$), como de su utilización industrial, ya que ofrece varias ventajas:

- a) Mitigación de gases de efecto invernadero como CO_2 y CH_4 ;
- b) Transformación de CH_4 y CO_2 en *syngas* valioso;
- c) Utilización efectiva de recursos de gases de efecto invernadero que consisten en CH_4 y CO_2 ;
- d) Producción de *syngas* con una alta relación CO/H_2 [4].

El H_2 en el producto podría aplicarse como combustible en las celdas de combustible [36-46], y el *syngas* puede convertirse eficientemente en combustibles ultra limpios, sin azufre y menos subproductos aromáticos, por síntesis de Fischer-Tropsch[47-49] como gasolina, gasóleo, además de metanol y dimetil-éter (DME).

La reacción de DRM se ha estudiado desde el año 1888, pero ciertas desventajas limitan su aplicación extendida a nivel mundial. Por ejemplo, esta reacción es más endotérmica que la de reformado con vapor, y regularmente se realiza a temperaturas mayores a 926.85 °C, por otra parte, la relación estequiométrica teórica del *syngas* generado en esta reacción es $H_2/CO=1$, pero en la práctica usualmente produce relaciones menores, debido al consumo de CO_2 por la reacción inversa de desplazamiento de agua (ecuación 4) ^[35].

Si el objetivo del reformado es la producción de H_2 , el DRM no es la mejor opción, sin embargo, algunas aplicaciones como el proceso Fischer–Tropsch, requieren una alimentación con esta composición. Por otra parte, si otras relaciones molares H_2/CO superiores a 1 son requeridas, el DRM se puede aplicar en combinación con otras reacciones como el reformado con vapor o la oxidación parcial. Se debe señalar que debido a la baja relación H/C de la alimentación de este sistema, la tendencia a la deposición de coque en los catalizadores es mayor, en comparación al reformado con vapor. Se ha reportado que el incremento de la relación CO_2/CH_4 de la alimentación disminuye la velocidad de desactivación del catalizador en esta reacción. En cuanto a la tecnología para el DRM hay varios procesos comerciales bien establecidos que son el CALCOR perteneciente a Caloric y el SPARG de Haldor-Topsøe ^[50].

Aunque existen varios aspectos favorables en la reacción de DRM como: utiliza gases de efecto invernadero (CH_4 y CO_2) como materia prima, puede realizarse a bajas presiones, mediante este proceso se pueden obtener compuestos valiosos (*syngas* y/o H_2 , entre otros), y puede usarse como almacenamiento energético y como sistema de transmisión de energía química. Indudablemente se presentan desventajas que han frenado el desarrollo de la tecnología, por ejemplo: es necesaria una alta temperatura de reacción para lograr un nivel razonable de conversión, requiere de un catalizador activo, selectivo y fundamentalmente estable por lo cual generalmente se utilizan catalizadores a partir de metales nobles ^[51].

John B. Claridge y col. en 1998, estudiaron la síntesis de carburo de molibdeno (Mo_2C) y carburo de tungsteno (WC) como alternativa a los catalizadores de metales nobles para la reformación de CH_4 en *syngas*. Encontraron que el β - Mo_2C tiene una actividad para el DRM comparable a la del 5 % en peso de iridio soportado en alúmina (Al_2O_3) y el 5 % de rodio soportado en Al_2O_3 , lo que implicaría que el Mo_2C es al menos tan activo como los catalizadores comerciales estándar y se compara muy favorablemente con la actividad de los catalizadores de Ni sulfurado que se utilizan actualmente para producir gas reductor, haciendo posible que catalizadores de carburo de metales del grupo VI, los cuales son baratos, activos y resistentes al C, puedan tener aplicaciones útiles como alternativa a los catalizadores industriales convencionales, especialmente para la producción de *syngas* de baja relación H_2/CO [22].

Malcolm L. H. Green y col. en 2003, analizaron el efecto aditivo del Mo sobre el rendimiento de los catalizadores de Ni soportados para el DRM y concluyeron que la adición de dopante de Mo a un catalizador de Ni soportado en Al_2O_3 ayudó a suprimir la deposición de C durante el DRM, pero también disminuyó la actividad del catalizador. El pretratamiento de carburación disminuyó la actividad inicial del catalizador, pero estabilizó su rendimiento [52].

Chuan Shi y col. en 2011, sintetizaron *in situ* catalizadores de Mo_2C modificado con níquel para el DRM a presión atmosférica. El Mo_2C mostró la actividad y estabilidad más pobres, con conversiones de CH_4 y CO_2 de aprox. 7 y 10 %, respectivamente, después de 3 h en funcionamiento. Además, la selectividad a la relación H_2 y H_2/CO detectada sobre Mo_2C no fue relevante. Sobre los dos catalizadores Ni- Mo_2C que se sintetizaron *in situ* en CH_4/CO_2 y CH_4/H_2 a partir de NiMoOx , las conversiones de CH_4 y CO_2 fueron aprox. 82 y 93 %. Las selectividades a la relación H_2 y H_2/CO son aprox. 44 % y 0,54, respectivamente, en un plazo de 35 h. Los resultados confirman que los catalizadores de Ni- Mo_2C sintetizados *in situ* son superiores a Mo_2C y por lo tanto adecuados para DRM [24].

Chuan Shi y col. en 2012, estudiaron catalizadores de Mo_2C modificados con Ni para el DRM a presión atmosférica. Encontraron que la presencia de Ni podría promover la carburación de Mo_2C y la disociación de CH_4 . Los resultados obtenidos muestran que Ni- Mo_2C fue un catalizador bifuncional típico para el DRM. La disociación de CH_4 es catalizada por Ni, mientras que la activación de CO_2 tiene lugar en Mo_2C . Al regular la relación molar de Ni y Mo_2C , existe una coincidencia de las tasas de disociación de CH_4 y activación de CO_2 . Así, se establece un ciclo catalítico redox y se podría evitar la desactivación por acumulación de C u oxidación de Mo_2C ^[53].

Es por lo anterior que se puede concluir que los catalizadores de metales de transición, en especial los carburos de Mo y W, dopados con Ni, muestran resultados favorables para los procesos de DRM, siendo una alternativa económica y eficiente frente a los catalizadores comerciales hechos a partir de metales nobles.

1.4 Catalizadores heterogéneos en la reformación de hidrocarburos

Los catalizadores son sustancias que se pueden agregar a una reacción para aumentar la velocidad de reacción sin que se consuman en el proceso. Generalmente funcionan reduciendo la energía del estado de transición, así disminuyendo la energía de activación y/o cambiando el mecanismo de reacción. Esto también cambia la naturaleza (y la energía) del estado de transición ^[54].

Se dice que un catalizador es homogéneo cuando se encuentra en igualdad de fase que los reactivos. Cuando hablamos de reacciones gaseosas, el catalizador de tipo homogéneo deberá ser también un gas, y si se tratase de reacciones entre líquidos, el catalizador sería un líquido también, o en su defecto un sólido en disolución.

En cambio, un catalizador es heterogéneo cuando éste no se encuentra en la misma fase que los reactivos. Este tipo de catalizadores suelen encontrarse en estado sólido, y actúan en reacciones entre gases y líquidos. Son altamente utilizados en la industria química, con la finalidad de producir infinidad de productos ^[55].

Los catalizadores heterogéneos se pueden dividir en dos tipos de catalizadores: catalizadores soportados y catalizadores no soportados. En los catalizadores no soportados los metales no se encuentran dispersos en algún medio. Por otro lado, en los catalizadores soportados los metales se encuentran dispersos en un soporte. Los catalizadores soportados están constituidos por tres componentes principales: fase activa, promotor y soporte. La fase activa es una sustancia catalítica que provoca el aumento de velocidad de reacción; por lo general están constituida por conductores metálicos (son metales que pueden formar óxidos fáciles de reducir), aislantes (óxidos metálicos no conductores y se caracterizan por su acidez) y los semiconductores (presentan variación en su conductividad eléctrica en función de la temperatura y catalizan reacciones con eficiencias similares a la de los metales nobles o de transición).

El reformado seco requiere de un catalizador activo, selectivo y fundamentalmente estable. A partir de la década del 90 se estudiaron numerosos materiales para alcanzar dicho objetivo incluyendo, metales nobles soportados, catalizadores de Ni similares a los empleados en reformado con vapor, carburos, y distintas formulaciones basadas en los elementos mencionados donde se ha tratado de controlar el problema de desactivación mediante el agregado de promotores ^[51].

1.5 Carburo

Los carburos ($ExCy$) son compuestos binarios de C y un elemento menos electronegativo que él, como metales, metaloides y algunos no metales, a excepción de los compuestos de C- H_2 . La mayor parte de los carburos pueden prepararse calentando una mezcla del metal en polvo y C, casi siempre a temperaturas altas, pero no siempre tan altas como su punto de fusión. Por lo general se obtiene el mismo resultado al calentar una mezcla del óxido del metal con C. La síntesis de los carburos se realiza generalmente a partir de carbono elemental con el elemento, su óxido o su carbonato a elevadas temperaturas en una reacción en sólido.

De acuerdo a las propiedades físicas y químicas sugieren que los carburos se pueden dividir en 3 grupos principales:

- a) Carburos iónicos: están formados principalmente por elementos del grupo IA y IIA.
- b) Carburos intersticiales: están formados por metales de transición.
- c) Carburos covalentes: están formados principalmente por boro y silicio.

Los carburos iónicos son compuestos inestables a bajas temperaturas y se descomponen con gran facilidad en presencia de agua. Los carburos intersticiales poseen propiedades similares a la de los materiales cerámicos y a los metales nobles hablando particularmente de sus propiedades catalíticas ^[56].

Es por lo anterior que los carburos metálicos han adquirido un especial interés debido a sus propiedades físicas y catalíticas, estos compuestos presentan una alta resistencia, alta estabilidad térmica y mecánica y una elevada actividad catalítica, por lo tanto, son materiales que pueden ser utilizados en proceso químicos donde las condiciones de presión y temperatura son muy elevadas.

Estos carburos se forman con metales de transición como el W o el titanio. A menudo no tienen una estequiometría definida. Esto se debe a que el C ocupa posiciones libres tetraédricas en la estructura del metal. Las sustancias formadas se caracterizan por su elevada resistencia mecánica y térmica (puntos de fusión típicamente del orden de unos 3000 a 4000 °C) [57].

Otros materiales que también han sido investigados como potenciales catalizadores para DRM son los carburos de Mo, vanadio, y niobio. En particular se han obtenido resultados favorables empleando Mo_2C , puro de alta área o soportado. En general el Mo_2C permite excelente estabilidad operando a temperaturas de 1000 °C y una presión de 800 kPa [51].

1.5.1 Carburo intersticial

Los carburos intersticiales, también llamados compuestos intersticiales, son como se mencionó anteriormente, carburos de metales de transición, y debido a que los átomos de C o N_2 son más pequeños en comparación a los átomos de cualquier elemento de transición, se incorporan dentro de los huecos intersticiales (espacios vacantes entre átomos, de ahí su nombre) en la red cristalográfica del metal formando un carburo (o nitruro) de metal de transición (figura 1.1).

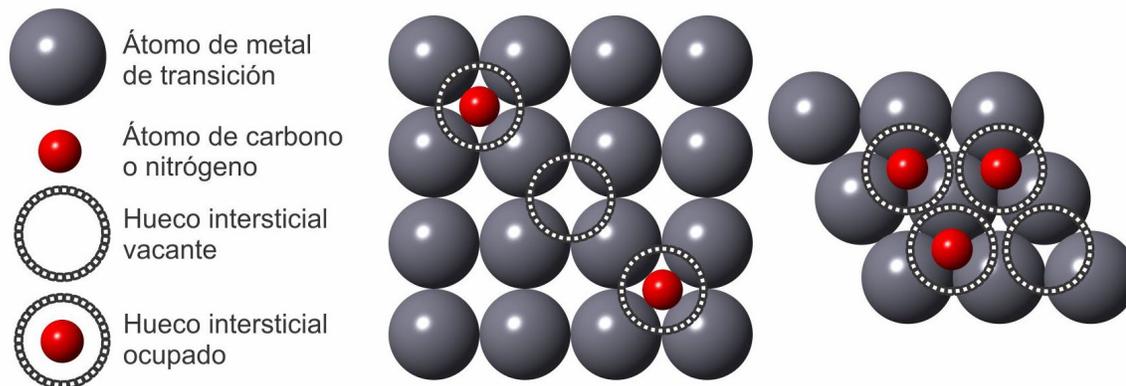


Figura 1.1 Espacios intersticiales en red cristalina bidimensional [58].

Es importante mencionar que una de las características más relevantes en los carburos de metales de transición es la interacción no metal-metal y la geometría de sus sitios intersticiales que en este tipo de compuestos suele ser prisma trigonal y octaédrica. Además de que sus propiedades están relacionadas a la estructura electrónica y a la estructura cristalina como se mencionó anteriormente. Existen 3 tipos de arreglos en compuestos intersticiales como se muestra en la figura 1.2: estructura hexagonal simple (hex), hexagonal compacta (hcp), y cúbica de cara centrada (fcc).

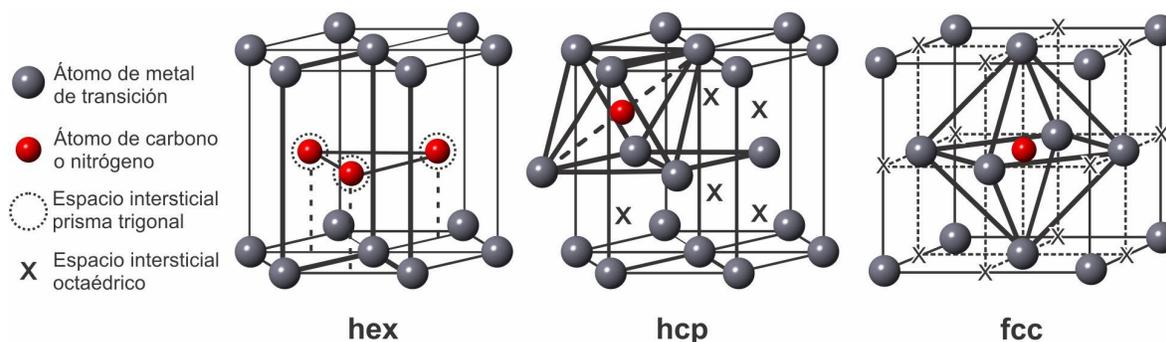


Figura 1.2 Diferentes tipos de estructuras intersticiales [58].

Como se puede observar en la figura anterior, los espacios intersticiales son ocupados por el C o N₂. Los átomos intersticiales (C o N₂) junto con los átomos metálicos más próximos (primeros vecinos) en la red cristalina conforman una unidad estructural llamada poliedro de coordinación, la cual puede convenientemente reproducir toda una estructura cristalina. Por lo tanto, podemos considerar a un compuesto cristalino como una red cristalina con sitios intersticiales ocupados, o como una estructura cristalina formada principalmente por poliedros de coordinación [59]. Según estudios realizados [25, 27, 28, 60] se ha observado en compuestos intersticiales actividad catalítica similar a la que presentan los carburos de metales nobles. Por ejemplo, se le atribuye la actividad catalítica del Mo₂C al efecto ligadura del C. Al disminuir la actividad del Mo aumentando la relación molar C/Mo se obtiene estabilidad en el carburo debido a la transferencia de electrones del Mo al C^{30]}. Lo anterior es importante debido a las propiedades electrónicas únicas que presenta el Mo₂C, aunque su superficie sea diferente de la matriz del metal, su actividad catalítica es similar a la de los metales nobles [61].

1.6 Generalidades del molibdeno y del carburo de molibdeno

El Mo en estado puro es de color blanco platinado, y es considerado un metal refractario ya que cuenta con un punto alto de fusión de 2610 °C. Es resistente a la corrosión y mantiene sus propiedades mecánicas. También, tiene baja reactividad química, lo que lo hace estable en la mayoría de los ambientes, y posee un elevado módulo elástico específico, lo que lo hace resistente a la deformación y atractivo para aplicaciones que requieren alta rigidez y bajo peso. Además, su alta conductividad térmica, bajo coeficiente de expansión térmico y bajo calor específico hace que este metal proporcione resistencia al choque térmico y al debilitamiento ^[62].

Este elemento tiene una amplia gama de usos en las ingenierías y en la ciencia en general, debido a que su aleación con otros metales, como el hierro y el acero, mejora notablemente sus propiedades como templabilidad, tenacidad, resistencia a la abrasión y corrosión, y estabilidad a altas temperaturas, por lo tanto, sus aplicaciones más comunes corresponden a piezas eléctricas y electrónicas, componentes de misiles y aeronaves, piezas de hornos de alta temperatura, termopares, en la industria de energía nuclear, equipos resistentes a la corrosión, equipo para hornos de fusión de vidrio, y en los últimos años, siendo utilizado como catalizador en reacciones químicas, entre otras ^[62].

En los últimos años, los carburos de metales de transición han recibido una atención considerable como materiales avanzados, gracias a sus propiedades físicas y químicas que resultan atractivas, como dureza mecánica, estabilidad térmica, superconductividad y, especialmente, rendimiento catalítico ^[63].

El Mo₂C es un polvo gris inodoro, prácticamente insoluble en agua, muy estable en presencia de ácidos no oxidantes, pero soluble en ácido nítrico o ácido sulfúrico caliente, y es uno de los carburos más estudiados, principalmente en sus fases α -Mo₂C y β -Mo₂C, las cuales su estructura cristalina y parámetros de red se muestran en la tabla 1.1, no obstante, el total de fases estables y metaestables se resumen en la tabla 1.2. El β -Mo₂C presenta mayor estabilidad, además cuenta con propiedades como punto de fusión de 2520 °C, calor específico (Cp) de 30.3 J/mol*°C, expansión térmica de 7.9*10⁻⁶/°C, conductividad térmica de 21.5 W/m*°C [64].

Tabla 1.1 Fases α -Mo₂C y β -Mo₂C con sus respectivas propiedades cristalográficas [64].

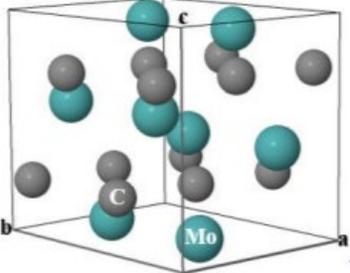
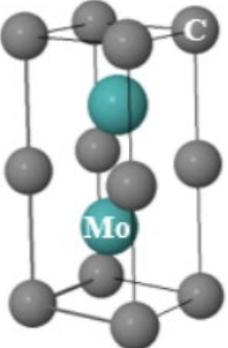
<i>Fase</i>	<i>Estructura</i>	<i>Parámetros de red (nm)</i>	<i>Grupo espacial</i>	<i>Modelo de la estructura</i>
α -Mo ₂ C	Ortorrómbica	a= 0.4736 b= 0.6024 c= 0.5217	Pbcn	
β -Mo ₂ C	Hexagonal	a= 0.3007 c= 0.4729	P63/mmc	

Tabla. 1.2 Fases estables y metaestables del Mo₂C [65].

<i>Fase</i>	<i>Estructura</i>	<i>Secuencia de apilamiento</i>
α-Mo₂C	Ortorrónica	ABAB
β-Mo₂C	Hexagonal	ABAB
γ-MoC	Hexagonal	AAAA
γ'-MoC	Hexagonal	AABB
δ-MoC	Cúbica	ABCABC
η-MoC	Hexagonal	ABCACB

En el artículo “*Carburo de molibdeno como catalizador alternativo para la producción de hidrógeno – Una reseña*” publicado en el 2017 por Abuliti Abudula y col., se revisaron los últimos avances de investigación sobre el catalizador de Mo₂C para la producción de H₂. En esta revisión se incluyen dos partes principales: la preparación de Mo₂C y su aplicación en la tecnología de producción de H₂.

En la primera parte, se describen varios métodos de preparación de Mo₂C y las estrategias para modificar las propiedades fisicoquímicas del Mo₂C. Se concluye que el método de reacción sólido-sólido podría proporcionar una gran área de superficie y el proceso de síntesis es relativamente fácil y seguro. Además, la adición de un segundo metal podría aumentar el área superficial del Mo₂C y ajustar la condición electrónica de la superficie del catalizador.

En la segunda parte, se describen las aplicaciones de catalizadores basados en Mo₂C para diversas reacciones para la producción de H₂. La actividad catalítica, la estabilidad y el mecanismo de desactivación y reacción sobre el catalizador de Mo₂C se revisan y discuten críticamente. Indicando que el Mo₂C debería ser un catalizador alternativo con alta eficiencia para la producción de H₂ [66].

Melo y col. en el 2018 sintetizaron partículas de Ni/Mo₂C soportadas sobre hidroxiapatita como potencial catalizador para aplicación de producción de H₂ mediante el método sólido-sólido, utilizando un equipo de temperatura programada y sacarosa, siendo este método adecuado para la obtención de Mo₂C con estructura cristalina hexagonal, ya que presenta una actividad catalítica similar a la de los metales nobles ^[67].

De lo anterior expuesto, los artículos sirvieron de fundamento para sustentar la presente investigación mostraron que con los métodos y condiciones que emplearon obtuvieron resultados favorables en la elaboración de catalizadores de carburos de metales de transición. Además de que también demostraron que los catalizadores dopados con Ni presentan mejores características que los tradicionales elaborados con metales nobles, e incluso que los mismos carburos de metales de transición, siendo una alternativa económica y eficiente para la reformación del metano.

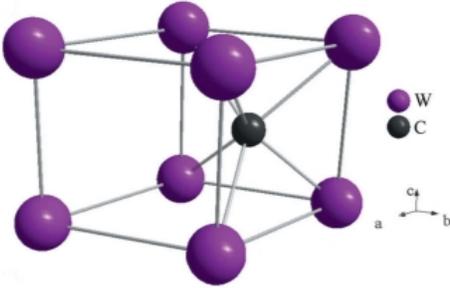
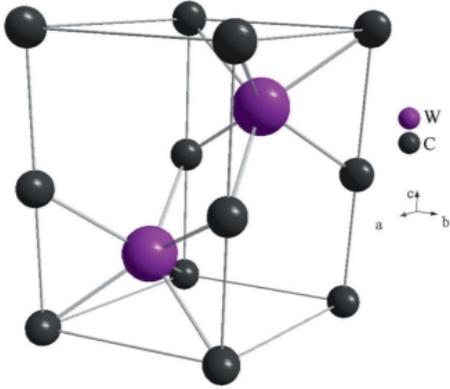
1.7 Generalidades del tungsteno y del carburo de tungsteno

El W en estado puro es de color gris acerado, es un metal muy duro y denso, además de poseer el punto de fusión más elevado de todos los metales (3422 °C), y el punto de ebullición más alto de todos los elementos conocidos (5930 °C), y tiene el coeficiente de dilatación térmica más bajo de cualquier metal puro ^[68]. Cuenta con una gran resistencia calórica además de una aceptable resistencia química, ya que no es fácilmente atacable por ácidos. Este metal es uno de los más abundantes del mundo, pero en caso de escasear, el Mo suele sustituirle.

Por sus excelentes cualidades, este elemento es utilizado para la fabricación de aparatos para pesca, en los filamentos de las lámparas incandescentes, en electrodos no consumibles de soldaduras, en resistencias eléctricas, aleado con el acero, y en la fabricación de aceros especiales. También, la aleación de pequeñas cantidades con el acero aumenta su resistencia, y su variedad de carburo de tungsteno sinterizado se emplea para fabricar herramientas de corte, siendo estas variantes las que absorben más del 60 % de la demanda mundial de W.

El WC es un polvo gris oscuro. Existen dos formas de WC, una con estructura hexagonal y estable a bajas temperaturas llamada α -WC [69], y otra con estructura cúbica, estable a altas temperaturas, llamada β -WC [70]. Ambas, pueden observarse en la tabla 1.3 junto con su estructura cristalina y parámetros de red. La estructura cristalina del mono carburo de tungsteno (WC) que posee una estructura hexagonal simple es de particular interés debido a que no es observada en el metal puro y resulta de la introducción de planos de átomos de C [71].

Tabla 1.3 Fases α -WC y β -WC con sus respectivas propiedades cristalográficas [72].

<i>Fase</i>	<i>Estructura</i>	<i>Parámetros de red (nm)</i>	<i>Grupo espacial</i>	<i>Modelo de la estructura</i>
α -WC	Hexagonal	a= 0.29006 b= 0.28374	P6m2	
β -WC	Cúbica		P63/mmc	

Además, el WC es considerado uno de los más eficientes materiales cerámicos en combinación con alguna matriz metálica o como un carburo cementado gracias a su combinación única de propiedades como alto módulo de Young, (550 Gpa), alto punto de fusión (2870 °C), alta dureza, alta densidad (15.63 g/cm³) y una excelente resistencia a la corrosión y desgaste. En estudios recientes se ha observado que existe una estrecha relación entre las propiedades de las partes manufacturadas y el tamaño de las partículas de WC. Cuando las partículas son finas la dureza y la tenacidad aumentan alargando la vida y el desempeño de los componentes ^[73-75].

2 Metodología Experimental

El objetivo del presente proyecto de investigación fue encontrar las condiciones correctas para sintetizar carburos de metales de transición a baja temperatura para después desarrollar nanocatalizadores de carburo de molibdeno (Mo_2C) y carburo de tungsteno (WC) dopados con cargas de 10 y 15 % en peso de níquel utilizando el método sólido-sólido, y analizar los nanomateriales obtenidos caracterizando sus propiedades cristalográficas mediante Difracción de Rayos X (XRD), tamaños de partícula con Dispersión de Luz Dinámica (DLS), y morfología mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

La metodología experimental de este trabajo se realizó con base en el procedimiento propuesto por *Gerardo Vitale en 2011* ^[28] y en la tesis de *Jonathan Malpica en 2018* ^[67], y se dividió en tres etapas: la primera parte consistió en la búsqueda de la relación molar junto con las condiciones de operación idóneas para la síntesis de carburos a baja temperatura. En la segunda, se sintetizaron nanomateriales de molibdeno (Mo) y tungsteno (W) con las mejores condiciones que resultaron de la primera parte. Por último, la tercera parte consistió en estudiar el efecto del dopaje de níquel (Ni) al 10 y 15 % en peso en la síntesis de los nanomateriales.

2.1 Síntesis preliminar de nanomateriales de molibdeno

La primera fase de la parte experimental de este trabajo, consistió en desarrollar dos métodos (tabla 2.1) con relaciones molares de Mo:C 1:1, 1:2, 2:1 (tabla 2.22) para determinar bajo cuáles condiciones favorecía la formación de carburos de metales de transición.

El primer método se utilizó una temperatura de 350 °C por 24 h, una vez terminada la síntesis, se dejó enfriar el reactor, y después se le indujo un flujo de H_2 de 6 L/h y se aplicó temperatura hasta llegar a 200 °C durante 4 h. En el segundo método, se realizó la síntesis a 350 °C con flujo de H_2 (6 L/h) durante 24 h.

Tabla 2.1 Métodos preliminares para la síntesis de nanomateriales de Mo.

<i>Método</i>	<i>Tiempo de reacción (h)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Flujo de H₂ (6 L/h)</i>
1	24	350	*
2	24	350	**

*Nota 1: después de la síntesis durante 4 h a 200 °C.

**Nota 2: durante toda la síntesis.

En total, se sintetizaron 5 nanomateriales preliminares a partir de Mo. En la tabla 2.2 se muestra el nombre que se les designó, se describe a detalle su relación molar, el método con el que se sintetizaron, y su apariencia.

Tabla 2.2 Nanomateriales preliminares que se sintetizaron.

<i>Nomenclatura</i>	<i>Carburo</i>	<i>Relación molar Mo:C</i>	<i>Método</i>	<i>Apariencia</i>
M1-11	Molibdeno	1:1	1	Negra
M1-12	Molibdeno	1:2	1	Café
M2-11	Molibdeno	1:1	2	Gris
M2-C12	Molibdeno	1:2	2	Café oscuro
M2-C21	Molibdeno	2:1	2	Negra

En las siguientes figuras se muestran dichos nanomateriales sintetizados para apreciar su apariencia. En la figura 2.1 se señala como a) a la muestra del Método 1 con relación molar Mo:C de 1:1, y como b) a la muestra del Método 1 con relación molar Mo:C de 1:2, y en la figura 2.2 se señala como c) a la muestra del Método 2 con relación molar Mo:C de 1:1, como d) a la muestra del Método 2 con relación molar Mo:C de 1:2, y como e) a la muestra del Método 2 con relación molar Mo:C de 2:1.

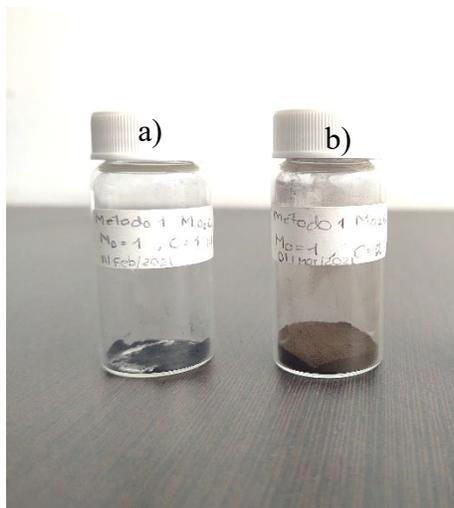


Figura 2.1 Nanomateriales preliminares de Mo: a) M1-11, b) M1-12.



Figura 2.2 Nanomateriales preliminares de Mo: c) M2-11, d) M2-12,
e) M2-21

Después de que se sintetizaron los nanomateriales de Mo en fase preliminar, se les realizaron análisis de Difracción de Rayos X con el fin de observar cuál de ellos y bajo qué condiciones de operación presentó mejores características cristalográficas.

2.2 Síntesis de materiales nanoestructurados de molibdeno y tungsteno

La síntesis final de los materiales nanoestructurados de Mo y W se llevó a cabo realizando una modificación en la temperatura del método 2 anteriormente mencionado. Teniendo como método 3 (final) la síntesis a 375 °C con flujo de H₂ (6 L/h) durante 24 h, como se muestra en el diagrama de la figura 2.3.

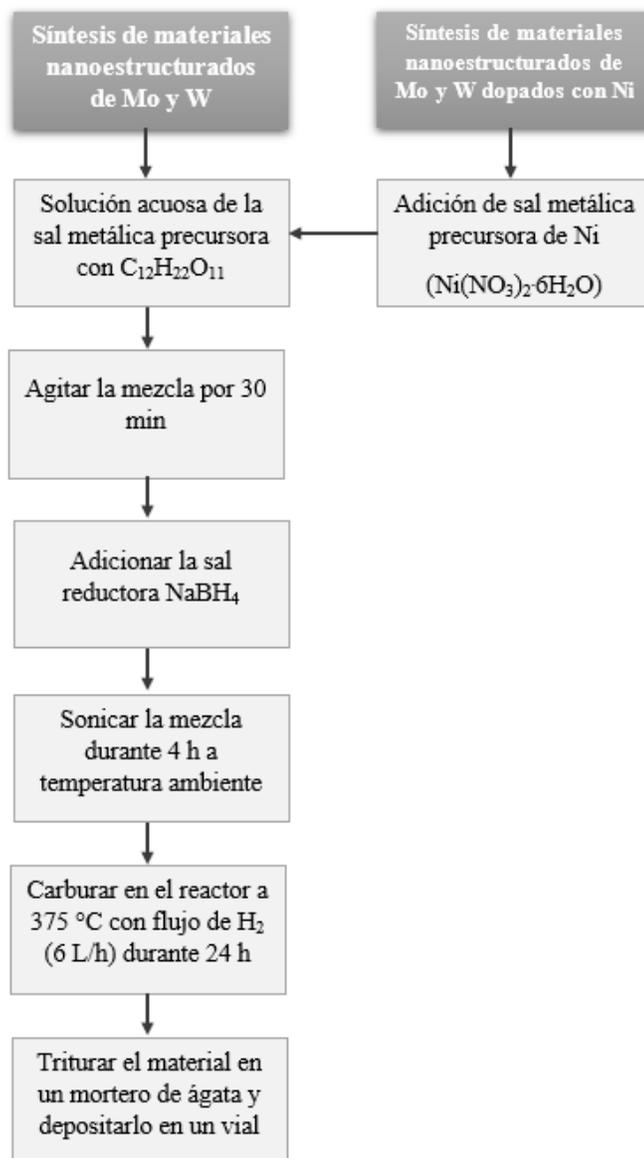


Figura 2.3 Síntesis final de nanomateriales de Mo y W con y sin Ni.

Se utilizaron como sales metálicas precursoras las siguientes: heptamolibdato de amonio tetrahidratado $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O})$ marca Millipore con pureza del 99 % como sal precursora de Mo, y metatungstato de amonio $((\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O})$ marca Sigma Aldrich con 66.5 % de W como sal precursora de W. Como fuente de carbón se utilizó sacarosa ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) con pureza de 99.5 % marca Sigma Aldrich, y borohidruro de sodio (NaBH_4) con pureza de 99 % marca Sigma Aldrich como agente reductor.

Para la preparación de los nanomateriales, tanto de Mo y W, se pesó la cantidad exacta de la sal precursora del metal y la $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_1$ manteniendo una relación molar Metal:Carbón de 2:1, y una relación molar de 1:1 para la sal que será el agente reductor (NaBH_4 con respecto al metal). A continuación, se mezcló la sal metálica junto con $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_1$ en agua destilada (40 mL) dentro de un matraz, después el NaBH_4 se humedeció (10 mL) en un vaso de precipitado con agua destilada, y ambas soluciones se sometieron a agitación constante durante 30 min para homogeneizarlas. Debido a que el NaBH_4 al entrar en contacto con soluciones acuosas genera gases inflamables, con la ayuda de una bureta graduada con soporte universal se dosificó gota a gota por las paredes del matraz que contiene la mezcla de sal metálica y $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_1$ mientras se agitaba constantemente para homogeneizar. Una vez integrado el NaBH_4 en la solución de la sal metálica con $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_1$, se introdujo el matraz a un baño de ultrasonido durante 4 h a temperatura ambiente.

2.2.1 Carburación

Para iniciar con el proceso de carburación, la solución que se preparó se introdujo en el autoclave y se cerró a presión, y después se introdujo en la resistencia del reactor. Una vez montado y conectado completamente el reactor de flujo continuo, se aseguró que no existieran fugas en las conexiones de la alimentación del gas y se prosiguió a abrir el tanque de H_2 para ir alimentando poco a poco el reactor, mientras que la válvula de salida estaba abierta, esto con la finalidad de desplazar el aire existente dentro del autoclave para tener un ambiente inerte antes de que la reacción iniciara.

Después, se conectó el controlador y se programó a una temperatura de 375 °C. En seguida, se encendió la computadora, se ejecutó el programa del controlador y se ajustó con los datos de temperatura y tiempo requeridos para la reacción, en este caso 375 °C por 24 h, y se dejó reposar hasta el terminó la síntesis.

2.2.2 Dopaje con níquel

Como se mencionó al inicio de este capítulo, a los nanomateriales de Mo y W con la mejor relación molar, la cual resultó Mx:C 2:1, se les dopó con Ni en cargas de 10 y 15 % en peso, como se describe en la tabla 2.3, para observar su reacción y efecto.

La metodología para la síntesis de nanomateriales de Mo y W dopados con Ni, se llevó exactamente igual al método 3, como se mostró en el diagrama de flujo en la figura 2.3, a excepción de que el nitrato de níquel II hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) con pureza de 99.99 %, marca Sigma Aldrich, se agregó al inicio de la mezcla en conjunto con la sal precursora del metal y $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_1$ como fuente de carbón.

Tabla 2.3 Nanomateriales de Mo y W dopados con Ni al 10 y 15 %.

<i>Nomenclatura</i>	<i>Metal</i>	<i>Carga de Ni (% peso)</i>
MoC-Ni10	Molibdeno	10
MoC-Ni15	Molibdeno	15
WC-Ni10	Tungsteno	10
WC-Ni15	Tungsteno	15

La fase de experimentación se finalizó con un total de 6 materiales nanoestructurados, 3 de Mo, y 3 de W, como se muestra en la tabla 2.4, junto con sus características de síntesis.

Tabla 2.4 Nanomateriales catalíticos finales.

<i>Nomenclatura</i>	<i>Carburo</i>	<i>Relación molar Mo:C</i>	<i>Porcentaje (en peso) de Ni</i>	<i>Apariencia</i>
MoC-0	Molibdeno	2:1	-	Negro
MoC-10Ni	Molibdeno dopado con níquel	2:1	10	Café
MoC-15Ni	Molibdeno dopado con níquel	2:1	15	Café oscuro
WC-0	Tungsteno	2:1	-	Azul oscuro
WC-10Ni	Tungsteno dopado con níquel	2:1	10	Negro azulado
WC-15Ni	Tungsteno dopado con níquel	2:1	15	Gris

En las figuras 2.4 y 2.5 se puede apreciar la apariencia de los nanomateriales de Mo y W finales. En la figura 2.4 se muestran los nanomateriales de molibdeno, siendo a) MoC-0, b) MoC-10Ni, c) MoC-15Ni, y en la figura 2.5 se muestran los nanomateriales de tungsteno, siendo d) WC-0, e) WC-10Ni, f) WC-15Ni.

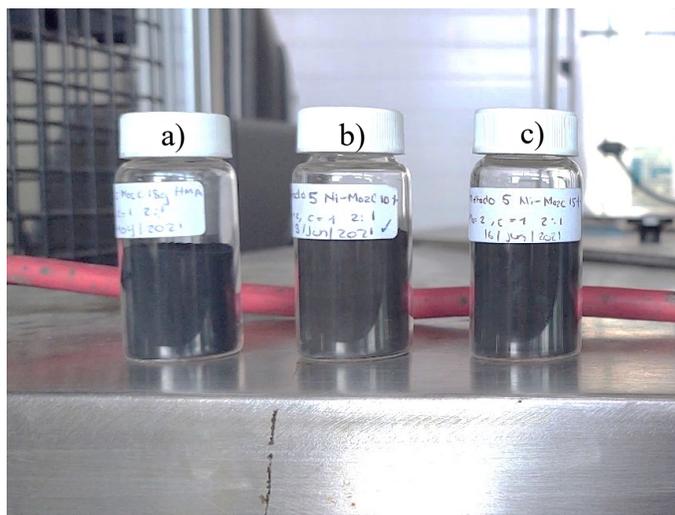


Figura 2.4 Nanomateriales de Mo: a) MoC-0, b) MoC-10Ni, c) MoC-15Ni.

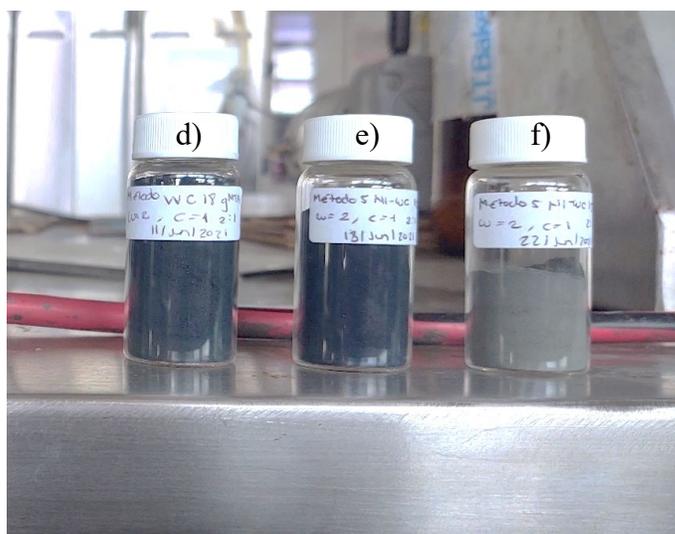


Figura 2.5 Nanomateriales de W: d) WC-0, e) WC-10Ni, f) WC-15Ni.

2.3 Caracterización de los nanomateriales

Mediante las siguientes técnicas se caracterizaron los materiales nanoestructurados que se sintetizaron con el fin de conocer qué fases cristalográficas se obtuvieron, la distribución de tamaños de partícula, y la morfología.

- Difracción de rayos X (XRD)
- Dispersión de Luz Dinámica (DLS)
- Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

2.3.1 Difracción de Rayos X (XRD)

La aplicación fundamental de la Difracción de Rayos X es la identificación cualitativa de la composición de una muestra cristalina. Esta técnica de caracterización fue importante, ya que se analizaron todas las muestras que se sintetizaron (preliminares y finales), y a través de ella fue posible observar sus patrones de difracción e identificar compuestos cristalinos.

Este análisis se llevó a cabo en el Instituto Mexicano del Petróleo, en un difractoro marca Bruker, modelo D8 Advance, con radiación de $\text{Cu K}\alpha_1$ ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$), operando a 40 kV y 40 mA, en un intervalo 2θ de $10 - 80^\circ$.

2.3.2 Dispersión de Luz Dinámica (DLS)

La técnica de Dispersión de Luz Dinámica es utilizada para la determinación del tamaño promedio y de la distribución de tamaños de partículas disueltas o suspendidas en un líquido. Por medio de esta técnica, fue posible observar la distribución de tamaños de partícula de los nanomateriales finales que se sintetizaron.

El análisis se realizó en el Centro de Investigación en Petroquímica del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, en el laboratorio de microplantas, y se utilizó un refractómetro Abbemat 300 marca Anton Paar además de un analizador de tamaño de partícula Litesizer 500 marca Anton Paar, y a través del software Kalliope se analizaron los resultados.

2.3.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Gracias a la Microscopía Electrónica de Transmisión se puede determinar la morfología: forma dimensiones y posición de microcristales o partículas observadas en la muestra; la cristalografía: posición de los planos cristalinos, estudio de los defectos, etc.; así como la composición química de los nanomateriales analizados.

Esta técnica de caracterización sirvió para conocer los tamaños de partícula, y determinar fases cristalinas de los nanomateriales. Se realizó en el Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías del Instituto Politécnico Nacional donde fueron analizadas las muestras MoC-10Ni y WC-10Ni. Para este análisis, los nanomateriales fueron suspendidos en isopropanol, y se utilizó un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL, modelo JEM2100, operando a 200 kV.

3 Resultados y Discusiones

En este capítulo se presentan los resultados de caracterización de propiedades: Estructurales mediante Difracción de Rayos X (XRD), de tamaño de partícula a través de Dispersión de Luz Dinámica (DLS), y morfológicas con Microscopía de Electrónica de Transmisión (TEM). A continuación, en la tabla 3.1 se muestra la nomenclatura de todos los nanomateriales que se sintetizaron en este proyecto de investigación.

Tabla 3.1 Nomenclatura de los nanomateriales sintetizados.

Muestras	Nomenclatura
Preliminares	M1-11
	M1-12
	M2-11
	M2-C12
	M2-C21
Finales	MoC-0
	MoC-10Ni
	MoC-15Ni
	WC-0
	WC-10Ni
	WC-15Ni

3.1 Difracción de Rayos X (XRD)

En este apartado se muestran los resultados de Difracción de Rayos X (XRD) y se dividen en dos secciones, la primera sección presenta los resultados de las muestras preliminares preparadas a partir de molibdeno que fueron sintetizadas con el fin de determinar el mejor método y relación molar, y en la segunda, se presentan los resultados de las muestras finales preparadas con molibdeno (Mo) y tungsteno (W) con y sin níquel (Ni) en 10 y 15 % en peso, que se sintetizaron con el mejor método y relación molar que resultó de las muestras preliminares.

3.1.1 Patrones de difracción de muestras preliminares

En la figura 3.1 se presenta el patrón de XRD de la muestra M1-11, la cual fue sintetizada con una relación molar de Mo: 1 y C: 1, mediante el método 1, por lo que se empleó una temperatura de síntesis de 350 °C durante 24 h, se dejó enfriar, y posteriormente se le indujo un flujo de H₂ de 6 L/h durante 4 h a 200 °C. En el difractograma se pueden observar picos muy cristalinos que corresponden a dos fases, dióxido de molibdeno (MoO₂), y carbón (C), las cuales fueron identificadas con las tarjetas 00-033-0929, proporcionada por el software X'Pert HighScore Plus, y 96-901-2235 de la COD (*Crystallography Open Database*), respectivamente.

Para el MoO₂ se aprecian los picos característicos del sistema monoclinico los cuales se localizan en el intervalo $18.55 \leq 2\theta \leq 66.59$. Sin embargo, los picos en los ángulos 25.98, 36.86, y 53.47 °, los cuales corresponden a los planos (110), (020), y (112), respectivamente, son los más representativos de este tipo de fase.

En el caso del carbón, se mostraron picos característicos del sistema ortorrómbico en los ángulos 28.66, 47.07, y 57.96 ° en escala 2θ, cuyos planos corresponden (110), (201), y (023), respectivamente.

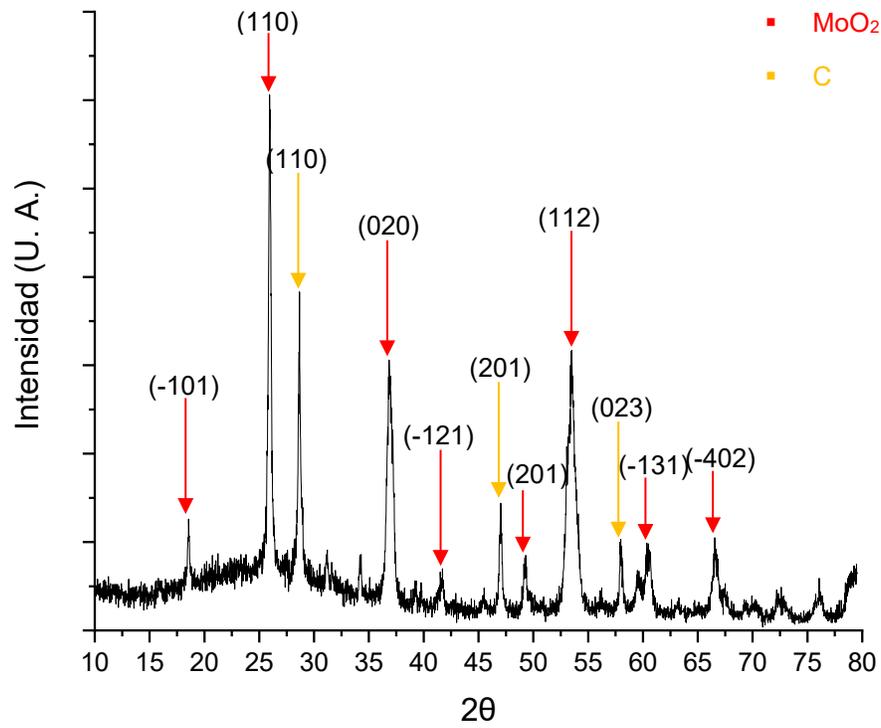


Figura 3.1 Patrón de Difracción de Rayos X de la muestra de M1-11.

En la figura 3.2 se tiene el difractograma de la muestra M1-12, la cual se sintetizó con una relación molar de Mo: 1, y C: 2, mediante el método 1, por lo que se empleó una temperatura de síntesis de 350 °C durante 24 h, posteriormente dejó enfriar, y se le indujo un flujo de H₂ de 6 L/h durante 4 h a 200 °C.

A diferencia de la muestra anterior, en esta se empleó el doble de carbón en la relación molar. Como se puede apreciar, hay muy baja cristalinidad en los picos. Sin embargo, a través de la tarjeta 01-076-1807 proporcionada por el software X'Pert HighScore Plus, se encontraron picos característicos de la fase MoO₂ con sistema monoclinico en los ángulos 37.33 y 54.09 ° en escala 2θ, cuyos planos indexados son (020) y (022), respectivamente.

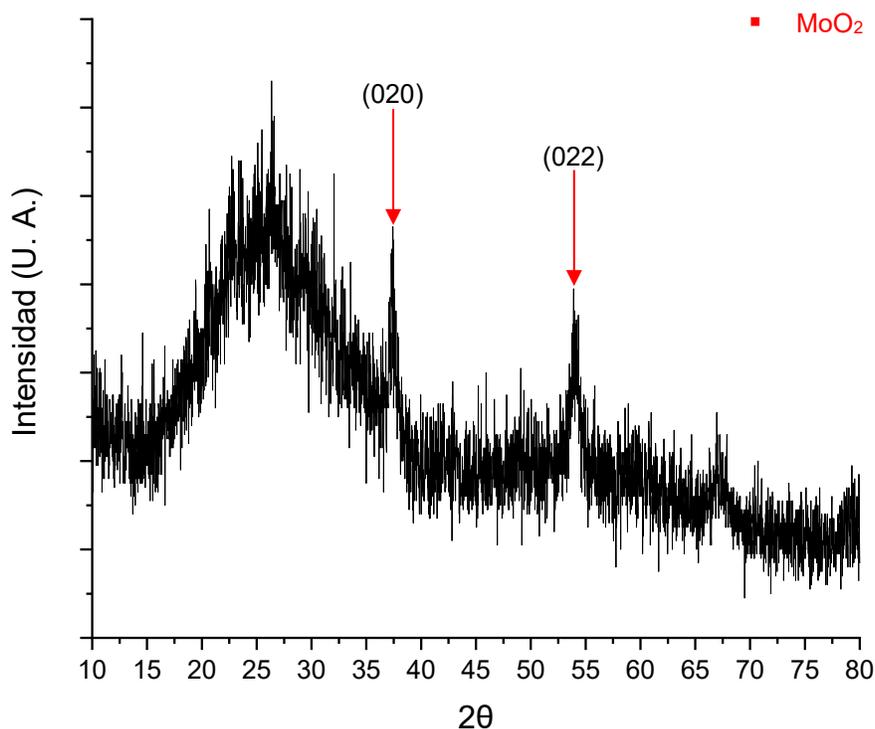


Figura 3.2 Patrón de Difracción de Rayos X de la muestra de M1-12.

En la figura 3.3 se presenta el difractograma de la muestra M2-11, la cual se sintetizó con una relación molar de Mo: 1 C: 1, mediante el método 3, por lo que se empleó una temperatura de síntesis de 350 °C con un flujo de H₂ de 6 L/h durante 24 h. En contraste con el difractograma de la muestra M1-11, en éste se puede apreciar menos cristalinidad, esto podría ser debido al flujo de H₂ que estuvo continuo durante el principio hasta el final de la síntesis (24 h). Sin embargo, se pueden apreciar picos cristalinos que corresponden a las fases de dióxido de molibdeno (MoO₂), y de molibdato de sodio (Na₂MoO₄), la cual ésta última fue identificada a través de la tarjeta 00-012-0773 proporcionada por el software X'Pert HighScore Plus.

Se pueden apreciar los picos característicos del sistema cúbico de la fase de Na₂MoO₄ los cuales se encuentran en el intervalo $48.84 \leq 2\theta \leq 78.42$. Sin embargo, los picos en los ángulos 16.75, 27.60, y 32.49 °, cuyos planos corresponden (111), (220), y (311) respectivamente, son los más representativos de este tipo de fase.

En el caso del MoO₂, se mostraron picos característicos del sistema monoclinico en los ángulos 36.92, 41.52, 53.43 ° en escala 2θ, a los cuales les corresponden los planos (200), (210), y (211), respectivamente. Sin embargo, el pico situado en el ángulo 25.96 ° con plano en (-111), es el más representativo de este tipo de fase.

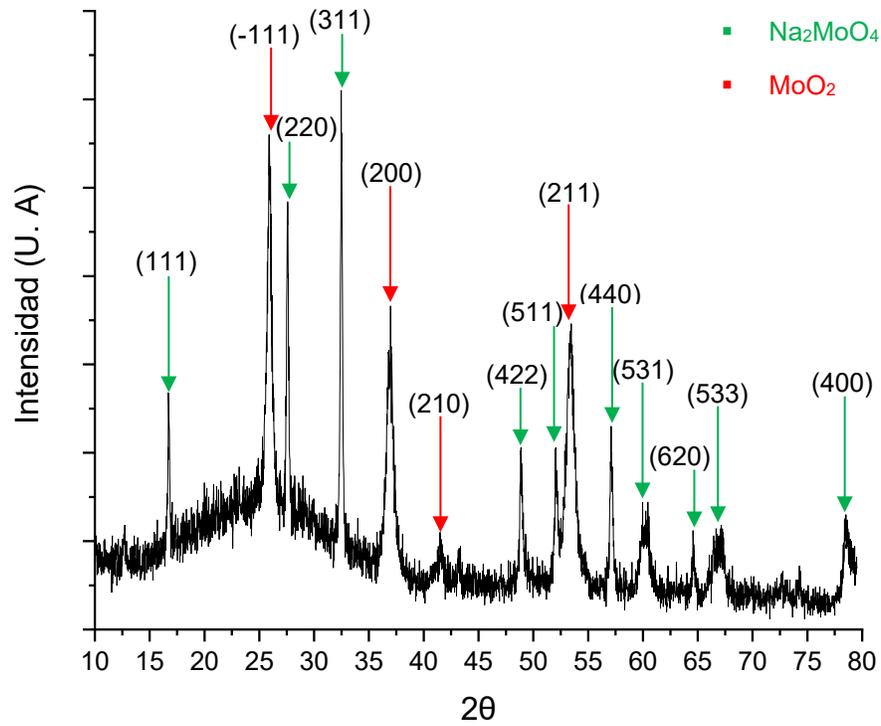


Figura 3.3 Patrón de Difracción de Rayos X de la muestra de M2-11.

En la figura 3.4 se tiene el difractograma de la muestra M2-21, la cual fue sintetizada con una relación molar de Mo: 2, y C: 1, mediante el método 2, por lo que se empleó una temperatura de síntesis de 350 °C con un flujo de H₂ de 6 L/h, durante 24 h.

Como se puede apreciar, se tiene un difractograma no tan cristalino en comparación con el de la muestra M2-11 a pesar de que fueron sintetizadas a las mismas condiciones, la muestra M2-21 tiene el doble de Mo que en el caso de la muestra M2-11. Se encontraron picos característicos de la fase MoO₂ con sistema monoclinico los cuales se observan en el intervalo $41.29 \leq 2\theta \leq 66.61$. Sin embargo, los picos en los ángulos 25.97, 37.25, y 53.47 ° a los cuales les corresponden los planos (110), (020), y (112), respectivamente, son los más representativos de este tipo de fase.

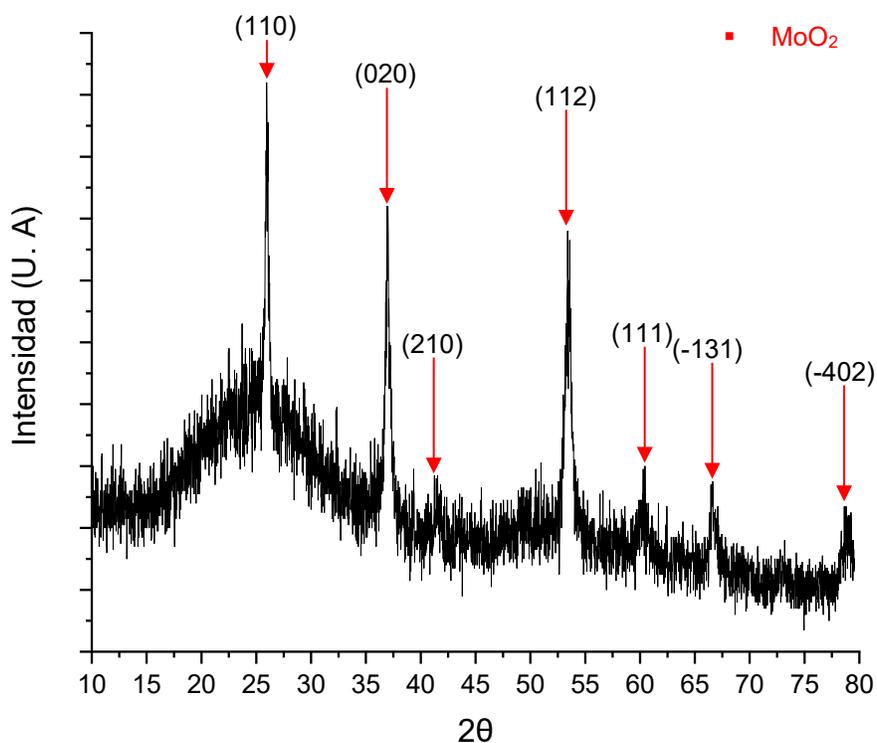


Figura 3.4 Patrón de Difracción de Rayos X de la muestra de M2-21.

Aunque las muestras M1-11 (fig. 3.1) y M1-12 (3.2) se sintetizaron con el método 1 (350 °C durante 24 h, flujo de H₂ de 6 L/h durante 4 h a 200 °C), la primera presentó mejores resultados que la segunda, encontrándose picos característicos de fases de MoO₂ y C, en comparación con el difractograma de la muestra M1-12 se aprecian picos con baja cristalinidad, y al menos dos son característicos de la fase de MoO₂. La única diferencia entre estas dos muestras fue la relación molar (Mo:C) con la que se sintetizaron, la muestra M1:11 fue sintetizada con 1:1, mientras que la muestra M1:12 se sintetizó con 1:2.

Además, las muestras M2-11 (fig. 3.3) y M2-21 (fig 3.4) presentaron resultados distintos a pesar de fueron sintetizadas con el método 2, en el cual se indujo el flujo de H₂ desde el comienzo de la síntesis. En el difractograma de la muestra M2-11 se observó la presencia de Na₂MoO₄, la cual se debe a la utilización de NaBH₄ como sal reductora, además de que cuando se reacciona Na₂MoO₄ con NaBH₄ el Mo se reduce a un óxido de valencia inferior [79], lo cual explicaría el por qué no se encontraron señales de MoO₃.

Sin embargo, la muestra que se sintetizó con una relación molar 2:1 (Mo:C), M2-21, presentó mejores resultados en comparación a las demás muestras, ya que en su difractograma (fig. 3.4), se encontró únicamente la presencia de la fase de dióxido de molibdeno (MoO₂) de sistema monoclinico, la cual se atribuye a que es un compuesto previo que se forma antes de que comience a ocurrir cualquier carburación, como sugieren Guzmán y col. [76], dado a que la temperatura de síntesis era baja (350 °C) con respecto a la temperatura con la que han trabajado autores como *Gerardo Vitale en 2011* [28] y *John Claridge en 1998* [22] (800 y 850 °C, respectivamente). Por lo tanto, la relación molar que presentó mejores resultados fue 2:1 (Mo:C).

Es por lo anterior que se implementó un tercer y último método, el cual se asemeja al segundo, sólo con la diferencia de un aumento de temperatura de 25 °C, teniendo como temperatura de síntesis final 375 °C por cuestiones de seguridad debido a que el reactor, con el que se trabajó, está diseñado para operar hasta una temperatura de 400 °C.

3.1.2 Patrones de difracción de muestras finales

En la figura 3.5, se presenta difractograma de la muestra MoC-0, que fue sintetizada con una relación molar de Mo: 2, y C: 1, mediante el método 3, el cual utilizó una temperatura de síntesis de 375 °C con flujo de H₂ (6 L/h), durante 24 h. Como se puede observar, se encontraron dos tipos de fases, una sal, molibdato de sodio (Na₂MoO₄), y un óxido, dióxido de molibdeno (MoO₂), los cuales fueron identificados con las tarjetas 00-012-0773 y 01-076-1807, respectivamente, a través del software X'Pert HighScore Plus.

Para la sal de Na₂MoO₄ se aprecian los picos característicos del sistema cúbico que se localizan en el intervalo $43.28 \leq 2\theta \leq 57.17$. Sin embargo, los picos en los ángulos 16.89, 27.68, y 32.58° en escala 2θ cuyos planos indexados son (111), (220), y (311), respectivamente, son los más representativos de este tipo de fase.

En el caso del óxido, se tienen picos característicos del sistema monoclinico de MoO₂ que se encuentran en el intervalo $37.37 \leq 2\theta \leq 78.50$. No obstante, el pico situado en el ángulo 26.07 ° cuyo plano indexado es (-111), es el más representativo de este tipo de fase.

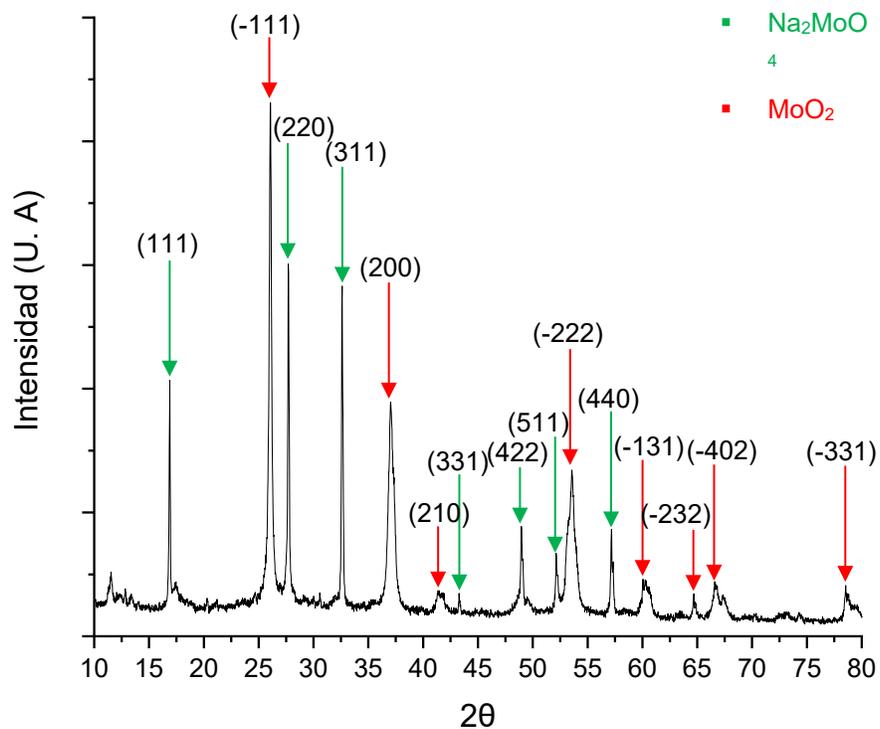


Figura 3.5 Patrón de Difracción de Rayos X de la muestra de MoC-0.

En la figura 3.6 se tiene el patrón de difracción de la muestra MoC-Ni10, que fue sintetizada con una relación molar de Mo: 2, y C: 1, adicionada con 10 % en peso de Ni, mediante el método 3, el cual utilizó una temperatura de síntesis de 375 °C, con flujo de H₂ (6 L/h), durante 24 h. Se encontraron dos tipos de fases los cuales fueron molibdato de sodio (Na₂MoO₄), y tetraborato de sodio pentahidrato (Na₂B₄O₇·5H₂O), también conocido como bórax pentahidratado, el cual fue identificado con la tarjeta 00-007-0277 a través del software X'Pert HighScore Plus.

El Na₂MoO₄ presenta un sistema cúbico cuyos picos característicos se observan en el intervalo $48.95 \leq 2\theta \leq 78.52$. Sin embargo, los picos ubicados en los ángulos 16.90, 27.70, y 32.60 ° en escala 2θ cuyos planos indexados son (111), (220), y (311), respectivamente, son los más representativos de este tipo de fase.

El Na₂B₄O₇·5H₂O presenta un sistema rombohédrico cuyo picos característicos se encuentran en los ángulos $12.85 \leq 2\theta \leq 44.41$. No obstante, los picos situados en los ángulos 20.26 y 30.59 ° con planos en (202) y (303), son los más representativo de este tipo de fase.

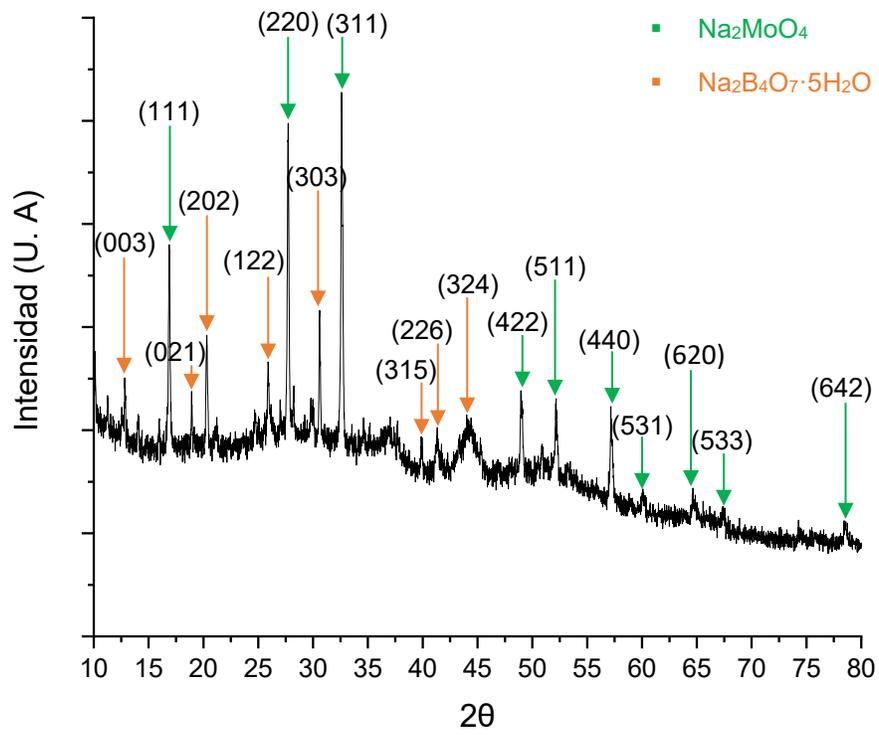


Figura 3.6 Patrón de Difracción de Rayos X de la muestra de MoC-10Ni.

En la figura 3.7, se muestra el siguiente patrón de difracción de la muestra MoC-Ni15, que fue sintetizada con una relación molar de Mo: 2, y C: 1, adicionada con 15 % en peso de Ni, mediante el método 3, el cual utilizó una temperatura de síntesis de 375 °C, con flujo de H₂ (6 L/h), durante 24 h. Como puede observarse, se encontraron tres tipos de fases, una sal (Na₂MoO₄), un óxido (MoO₂), y carbón (C), la cual esta última fue identificada con la tarjeta 01-075-1621 a través del software X'Pert HighScore Plus.

La sal obtenida con picos característicos de Na₂MoO₄ con sistema cúbico que se localiza en el intervalo $48.93 \leq 2\theta \leq 78.51$. Sin embargo, los picos ubicados en los ángulos 16.87, 27.70, y 32.57° cuyos planos indexados son (111), (220), y (311), respectivamente, son los más representativos de este tipo de fase.

En el caso del óxido, se tienen picos característicos del sistema monoclinico de MoO₂ que se encuentran en el intervalo $36.94 \leq 2\theta \leq 57.11$. No obstante, el pico situado en el ángulo 26.14° cuyo plano indexado es (-111), es el más representativo de este tipo de fase.

Finalmente, para la fase de carbón, se encontró un pico característico del sistema hexagonal, ubicado en el ángulo 44.12 ° en escala 2θ, correspondiéndole el plano (101).

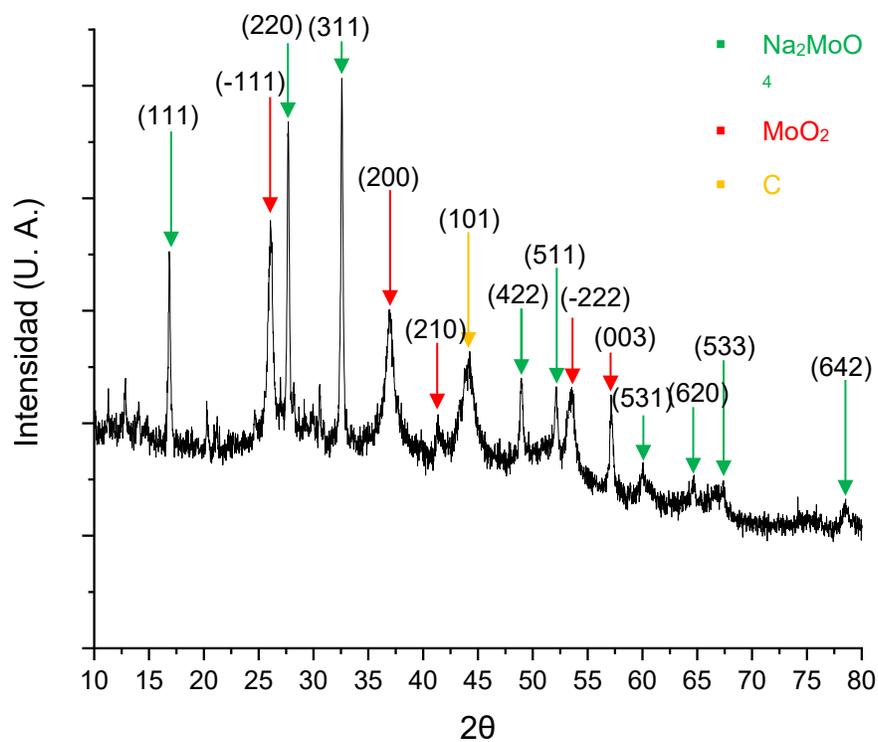


Figura 3.7 Patrón de Difracción de Rayos X de la muestra de MoC-15Ni.

En la figura 3.8, se presenta el patrón de difracción de la muestra del material WC-0, que fue sintetizada con una relación molar de W: 2, y C: 1, mediante el método 3, el cual utilizó una temperatura de síntesis de 375 °C, con flujo de H₂ (6 L/h), durante 24 h.

Como se puede observar, se encontró una sal, la cual fue identificada como tungstato sódico (NaWO₃) en fase cúbica con la tarjeta 01-074-2270 a través del software X'Pert HighScore Plus, encontrándose los picos característicos que se observan en el intervalo $40.69 \leq 2\theta \leq 78.72$. Sin embargo, los picos situados en los ángulos 23.15 y 33.01° en escala 2 θ , cuyos planos indexados son (100) y (110), respectivamente, son los más representativos de este tipo de fase.

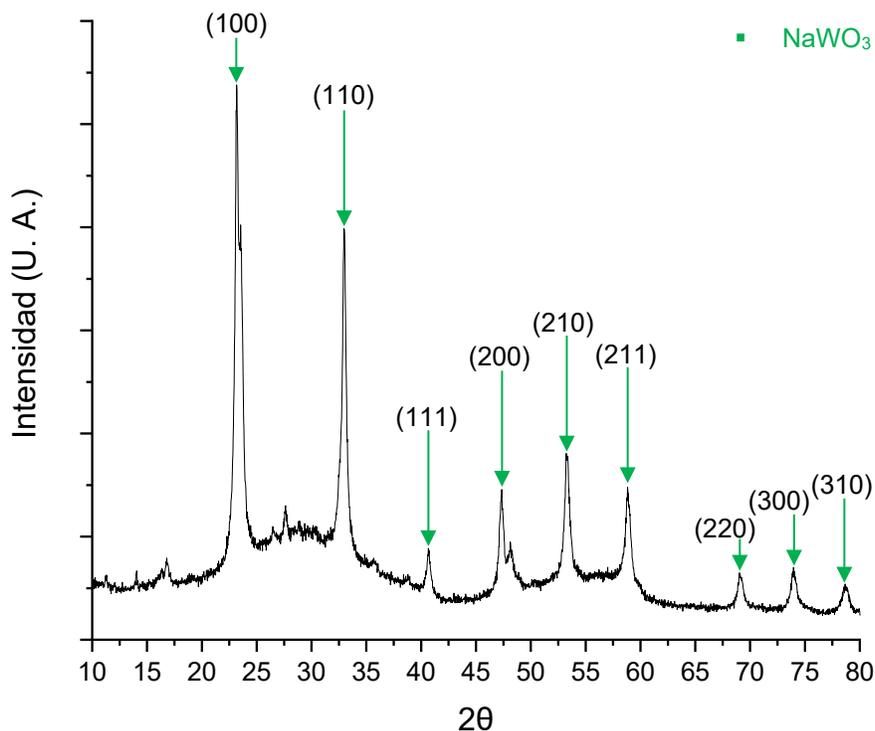


Figura 3.8 Patrón de Difracción de Rayos X de la muestra de WC-0.

En la figura 3.9, se muestra el patrón de difracción de la muestra del material WC-10Ni, que fue sintetizada con una relación molar de W: 2, y C: 1, adicionada con 10 % en peso de Ni, mediante el método 3, el cual utilizó una temperatura de síntesis de 375 °C, con flujo de H₂ (6 L/h), durante 24 h. Como puede observarse, se encontraron dos tipos de fases, una sal (NaWO₃), y carbón (C).

La sal obtenida cuenta con picos característicos de NaWO₃ con sistema cúbico que se localizan en el intervalo $40.69 \leq 2\theta \leq 78.74$. Sin embargo, los picos situados en los ángulos 23.15 y 33.01° en escala 2θ, con sus planos indexados en (100) y (110), respectivamente, son los más representativos de este tipo de fase.

En el caso del carbón, se encontró un pico característico del sistema hexagonal, ubicado en el ángulo 44.12 ° en escala 2θ, correspondiéndole el plano (101).

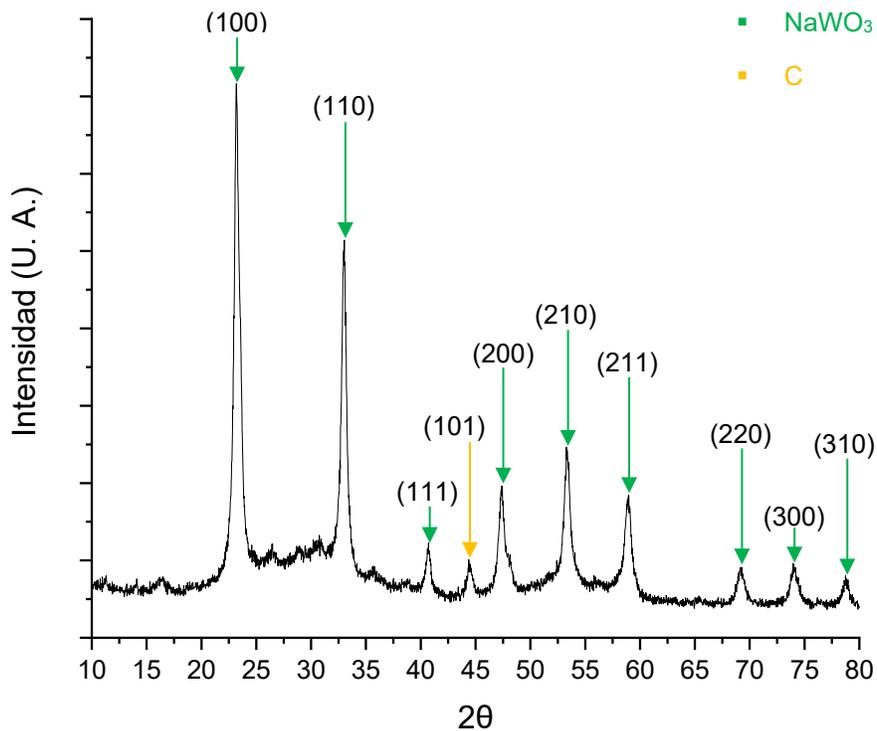


Figura 3.9 Patrón de Difracción de Rayos X de la muestra de WC-10Ni.

En la figura 3.10, se tiene el patrón de difracción de la muestra del material WC-15Ni, que fue sintetizada con una relación molar de W: 2, y C: 1, adicionada con 15 % en peso de Ni, mediante el método 3, el cual utilizó una temperatura de síntesis de 375 °C, con flujo de H₂ (6 L/h), durante 24 h. Como puede observarse, se encontraron dos tipos de fases, una sal (Na₂O₇W₂), y un óxido (NiO₄W), la cual esta última fue identificada con la tarjeta 01-072-1189 a través del software X'Pert HighScore Plus.

El NiO₄W presenta un sistema monoclinico cuyos picos característicos se encuentran en el intervalo $16.05 \leq 2\theta \leq 78.36$. Sin embargo, el pico situado en el ángulo 30.95 ° cuyo plano indexado (-111), es el más representativo de este tipo de fase.

En el caso de Na₂O₇W₂ presenta un sistema ortorrómbico cuyos picos característicos se observan en los ángulos 27.63 y 32.50 ° en escala 2θ, cuyos planos corresponden (202) y (042), respectivamente. No obstante, los picos ubicados en 16.06 y 18.75 ° cuyos planos indexados son (021) y (112), respectivamente, son los más representativos de este tipo de fase.

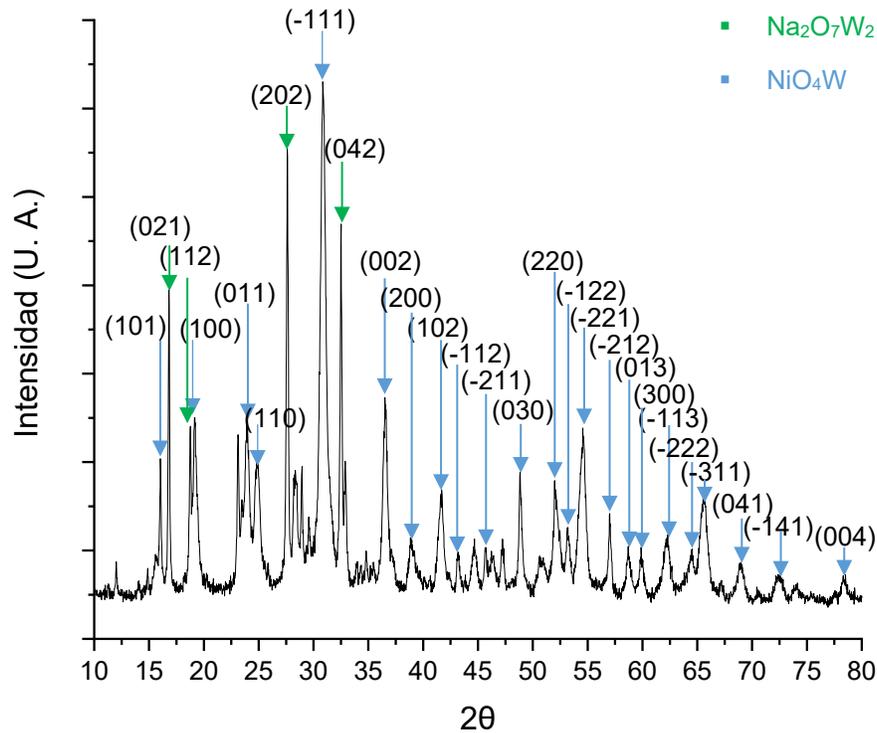


Figura 3.10 Patrón de Difracción de Rayos X de la muestra de WC-15Ni.

Como se pudo observar en los difractogramas anteriores, en la mayoría de las muestras, con excepción de la muestra WC-0 (fig. 3.8), mostraron picos característicos de diferentes tipos de fases. Sin embargo, en todas las muestras se encontró la presencia de sales, esto debido al uso de las sales precursoras de los metales y de NaBH_4 como agente reductor.

Las muestras que mostraron mejores resultados fueron las que se sintetizaron a partir molibdeno, MoC-0 (fig. 3.5) y MoC-15Ni (fig. 3.7) ya que se encontró la presencia de óxidos precursores (MoO_2) de carburo de molibdeno.

3.2 Dispersión de Luz Dinámica (DLS)

3.2.1 Distribución del tamaño de partícula

A continuación, se presentan los resultados de distribución del tamaño de partícula obtenidos mediante la técnica de Dispersión de Luz Dinámica (DLS), de las muestras de MoC-0 (figura 3.11), MoC-10Ni (figura 3.12), y MoC-15Ni (figura 3.13), así como WC-0 (figura 3.14), WC-10Ni (figura 3.15), y WC-15Ni (figura 3.16). Estas soluciones fueron preparadas a través de una solución con una proporción de 0.1 mg suspendidas en 10 mL de isopropanol (teniendo una concentración de 1 mg/mL) respectivamente, y fueron sonificadas en un baño de ultrasonido durante 10 min previamente al análisis para homogenizar las mezclas para posteriormente ser transferidas a una celda de cuarzo y para analizar en el equipo.

En la figura 3.11 se presenta la distribución de tamaño de partícula de la solución creada a partir de la muestra MoC-0, la cual fue sintetizada con una relación molar de Mo: 2, y C: 1, mediante el método 3. Se puede observar que se encontraron tamaños que van de los 240 a 600 nm, teniendo una mayor distribución de partículas en ± 350 nm.

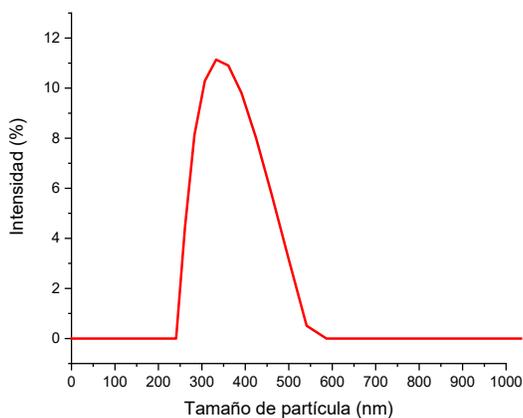


Figura 3.11 Distribución del tamaño de partícula de sol. de MoC-0.

En la figura 3.12 se presenta la distribución de tamaño de partícula de la solución creada a partir de la muestra MoC-10Ni, la cual fue sintetizada con una relación molar de Mo: 2, y C: 1, adicionada con 10 % en peso de Ni, mediante el método 3. Se puede apreciar que los tamaños de partícula aumentan y van desde los 450 hasta 880 nm, teniendo un promedio de partículas de ± 650 nm.

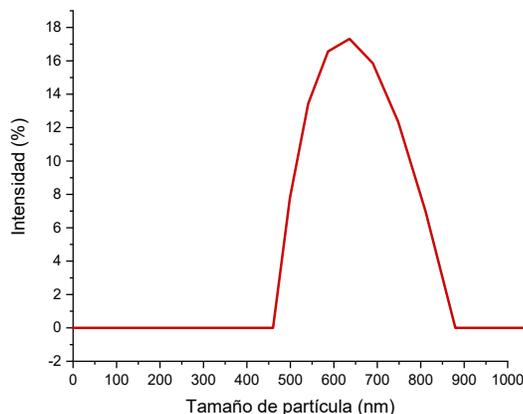


Figura 3.12 Distribución del tamaño de partícula de sol. de MoC-10Ni.

Como podemos observar, al aumentar la carga de Ni a un 15 % en peso (ver figura 3.13) se obtiene mayor variedad en los tamaños de partícula que están en un rango que van de 250 a 900 nm, y la mayor concentración de partículas se encuentra en ± 400 nm.

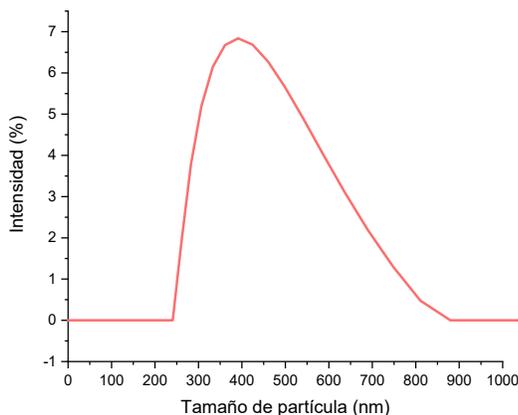


Figura 3.13 Distribución del tamaño de partícula de sol. de MoC-15Ni.

En la figura 3.20 se presenta la distribución de tamaño de partícula de la solución creada a partir de la muestra WC-0, la cual fue sintetizada con una relación molar de W: 2, y C: 1, mediante el método 3. Como podemos apreciar, los tamaños van de 200 hasta 580 nm, con una mayor concentración de tamaño de partícula a ± 350 nm, obteniéndose tamaños similares al MoC-0 (figura 3.14).

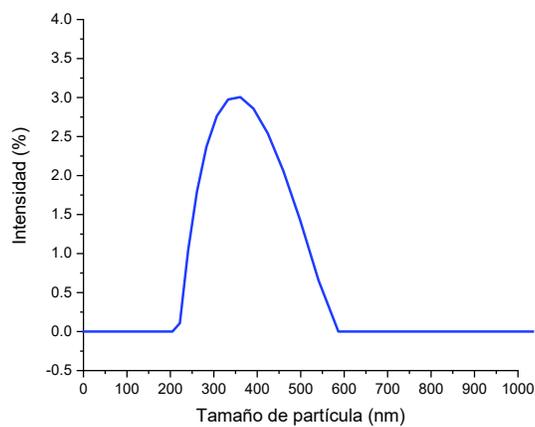


Figura 3.14 Distribución del tamaño de partícula de sol. de WC-0.

En la figura 3.15 se presenta la distribución de tamaño de partícula de la solución creada a partir de la muestra WC-10Ni, la cual fue sintetizada con una relación molar de W: 2, y C: 1, adicionada con 10 % en peso de Ni, mediante el método 3. Se encontraron tamaños en un rango de 180 hasta los 400 nm con una mayor concentración en 280 nm, como podemos apreciar, los tamaños de partícula son más pequeños en comparación con las muestras descritas anteriormente.

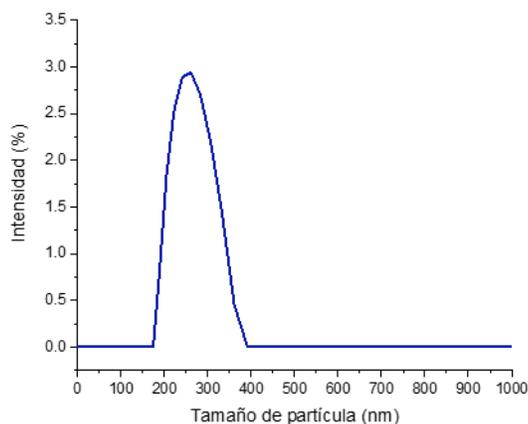


Figura 3.15 Distribución del tamaño de partícula de sol. de WC-10Ni.

En el caso de la solución creada a partir de la muestra WC-15Ni (figura 3.16), los tamaños de partícula van en un rango de 300 hasta 800 nm, y con una concentración mayor en tamaño de 500 nm, superando en tamaño a todas las muestras descritas anteriormente.

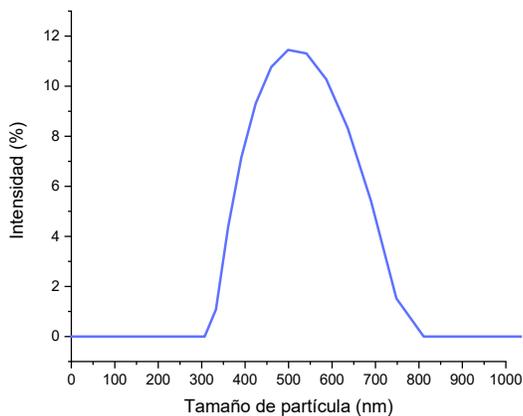


Figura 3.16 Distribución del tamaño de partícula de sol. de WC-15Ni.

En las distribuciones anteriormente presentadas, se pueden apreciar diversos tamaños de partícula, esto debido a la existencia de diferentes fases en las muestras, como se discutió previamente en los resultados de Difracción de Rayos X (XRD).

En el caso de la muestra MoC-10Ni (figura 3.12), presentó un mayor tamaño de partícula en comparación a las muestras MoC-0 (figura 3.11) y MoC-15Ni (figura 3.13), debido a que se encontraron picos característicos de fases de Na_2MoO_4 y $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ que se identificaron gracias a la técnica de XRD como se mostró en la figura 3.6, dichas fases se encontraron con estructura *core-shell* como se puede observar, gracias al análisis de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), en la micrografía de la figura 3.23 en el c).

3.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

3.3.1 Morfología de las muestras finales

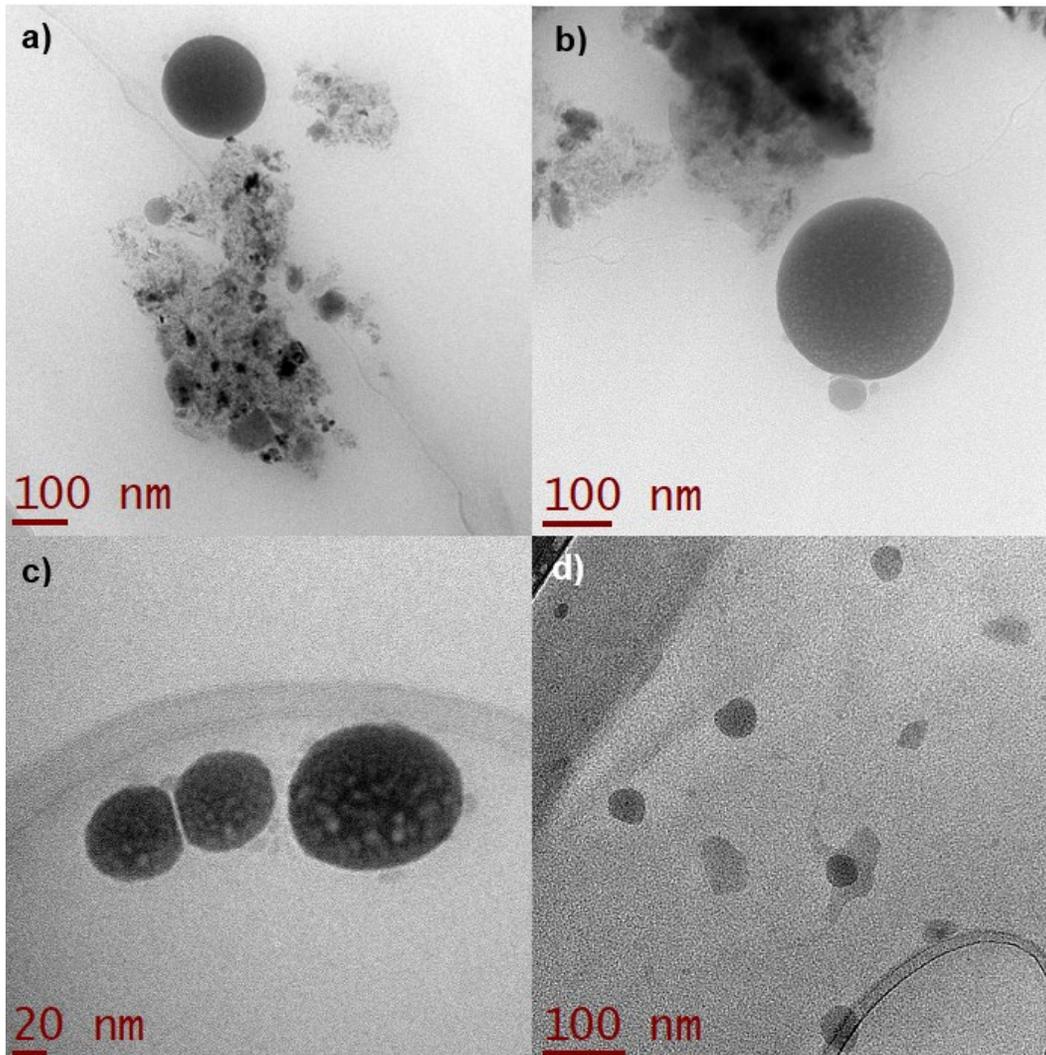


Figura 3.17 Microscopia Electrónica de Transmisión de la muestra MoC-10Ni.

En la figura 3.17 se muestran micrografías del material de Mo que cuenta con 10 % en peso de Ni (muestra MoC-10Ni), y demuestran la presencia de nanopartículas de diferentes morfologías, por ejemplo, en la figura 3.17 a) podemos observar un cúmulo de agregados de nanopartículas de diversos tamaños, que van desde los 10 hasta los 200 nm, sin embargo, todavía se encuentra material orgánico de la sales precursoras; en la micrografía b), se observó una partícula con forma esférica de tamaño 220 nm, se puede observar que la capa exterior es rugosa; en la imagen de la micrografía del c) se pudo observar que este material sintetizado se logró observar el proceso de nucleación de nanoesferas tipo *core-shell* Ni-Mo, como los que obtuvieron *Qian y col., en 2019* ^[77]; en la micrografía del d), la baja concentración de dichas esferas se atribuye a los tipos de fases que se lograron identificar mediante XRD, que son Na_2MoO_4 y $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, las cuales fueron identificadas con las siguientes tarjetas 00-012-0773 y 00-007-0277, respectivamente.

También se calculó las distancias interplanares para poder indexar los picos característicos de cada una de las fases como se muestra en la tabla 3.2.

Tabla 3.2 Distancias interplanares calculadas de las fases de la muestra MoC-10Ni.

Fase	Distancia interplanar calculada	(h k l)
Na_2MoO_4	2.7460	(3 1 1)
	3.2200	(2 2 0)
	5.2600	(1 1 1)
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2.9200	(3 0 3)
	4.3800	(2 0 2)

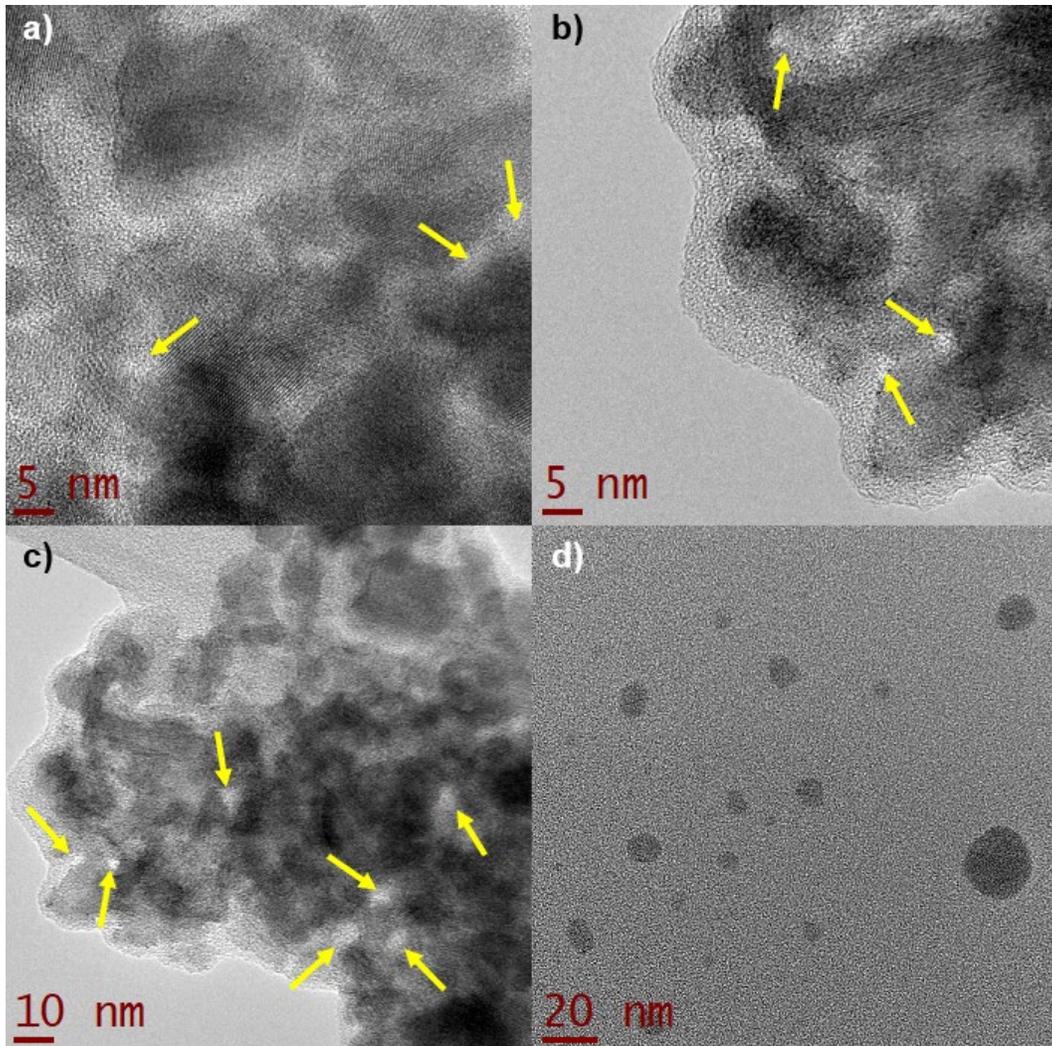


Figura 3.18 Microscopia Electrónica de Transmisión de la muestra WC-10Ni.

En la figura 3.18 se muestran micrografías del material de W que cuenta con 10 % en peso de Ni (muestra WC-10Ni). Como se puede observar, en la micrografía del a) se encuentran nanopartículas con forma romboide de diferentes tamaños que van desde los 5 a los 15 nm; sin embargo, en el b) se pueden apreciar también fibras de tamaños nanométricos. En el caso de la micrografía del c) se observan clústeres de nanopartículas de diversos tamaños que se encuentran entre 5 y 15 nm, que se atribuyen a los dos tipos de fases que se lograron identificar mediante XRD, que son C y NaO₃W, las cuales fueron identificadas con las siguientes tarjetas 01-080-0017 y 01-074-2270, respectivamente; en el d) se encuentran partículas dispersas de tamaño nanométrico menores a 20 nm. Las flechas amarillas que se encuentran en los incisos a), b), y c) de la figura 3.18, representan a las partículas metálicas que podrían ser de W o de Na.

También se calculó las distancias interplanares para poder indexar los picos característicos de cada una de las fases obtenidas como se muestra en la tabla 3.3.

Tabla 3.3 Distancias interplanares calculadas de las fases de la muestra WC-10Ni.

Fase	Distancia interplanar calculada	(h k l)
C	2.0432	(1 1 1)
NaO ₃ W	3.8500	(1 0 0)
	2.7223	(1 1 0)

4 Conclusiones

Las condiciones de síntesis para obtener nanocatalizadores de carburo de molibdeno (Mo_2C) y carburos de tungsteno (WC) no fueron las favorables para que se llevara a cabo la formación de las fases de Mo_2C y WC dopados con níquel (Ni), debido a la baja temperatura y corto tiempo que se empleó en la síntesis, como enfatizó *Miyao y col., en 1997* [78], sobre la importancia de la temperatura (500 – 900 °C) en el grado de carburación.

Sin embargo, las mejores muestras que resultaron del método final (método 3), fueron a las que se le adicionó 15 % de Ni (MoC-15Ni y WC-15Ni), ya que mediante Difracción de Rayos X (XRD) se pudieron apreciar fases propias de dióxido de molibdeno (MoO_2) y tungstato de níquel (NiO_4W), de las cuales, el MoO_2 parece ser un precursor para la formación de carburos a baja temperatura, como concluyen *Vitale y col., en 2015* [79].

Mediante la técnica de Dispersión de Luz Dinámica (DLS) se analizó la distribución del tamaño de partícula de los materiales finales sintetizados y se pudo apreciar gran variedad de tamaños, lo cual se atribuye a la presencia de varias fases en las muestras según los análisis de XRD. Pese a que en esta técnica se hallaron tamaños entre 100 y 900 nm, por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) se observaron partículas menores a 100 nm que se encontraban aglomeradas, lo cual explica los tamaños grandes de partícula en DLS.

Con el análisis de TEM, se encontró que el método 3 (final) presentó resultados favorables para la elaboración para la síntesis de nanomateriales, ya que las muestras MoC-10Ni y WC-10Ni mostraron tamaños de partículas que van de los 5 hasta los 100 nm, esto podría adjudicarse al uso de NaBH_4 como agente reductor. No obstante, se logró observar que el material MoC-10Ni presentó una estructura *core-shell*.

No se obtuvieron compuestos de carburos de metales de transición, sin embargo, se lograron obtener materiales de MoO₂ nanoestructurados, los cuales son de gran interés ya que tienen muchas ventajas en aplicaciones ópticas y eléctricas como dispositivos de emisión de campo, y algunos sensores. Además, debido a que la banda de valencia de Mo⁴⁺ en MoO₂ tiene una alta densidad de electrones libres, el MoO₂ puede tener buena actividad catalítica, como mencionaron Wang ^[80].

Tampoco se obtuvieron óxidos de tungsteno ya que el tiempo de reacción fue demasiado corto en comparación con la síntesis que llevaron *Huirache y col., en 2013* ^[81], dado que ellos sintetizaron precursor de tungsteno con carbón a 200 °C durante 48 h.

Referencias Bibliográficas

- [1] Ross, J. R. H. (2005). Natural gas reforming and CO₂ mitigation. *Catalysis Today*, 100(1–2), 151–158.
- [2] Houghton, J. T., Ding, Y., Griggs, D. J., Noguer, M., van der Linden, P. J., Dai, X., Maskell, K., & Johnson, C. A. (Eds.). (2001). *Climate change 2001: The scientific basis: Contribution of working group I to the third assessment report of the intergovernmental panel on climate change*. Cambridge University Press.
- [3] Garcia, Edder, & Rondón, Jairo, & Belandria, Lynda, & Meléndez, Hildemaro, & Lugo, Claudio, & Imbert, Freddy (2010). Reformado seco de metano sobre Ni-Co soportado mediante impregnación sobre nanopartículas de MgO. *Ciencia e Ingeniería*, 31(2),77-82.
- [4] Fan, M.-S., Abdullah, A. Z., & Bhatia, S. (2009). Catalytic technology for carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas. *ChemCatChem*, 1(2), 192–208.
- [5] Basu, P. (2018). *Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction: Practical design and theory* (3rd ed.). Academic Press.
- [6] Rincón, S., Gómez, A., & Klose, W. (2011).: *Gasificación de biomasa residual de procesamiento agroindustrial - Gasificación de carbonizados*. kassel universitypress, GmbH.
- [7] Rytter, E., Soušková, K., Lundgren, M. K., Ge, W., Nannestad, Å. D., Venvik, H. J., & Hillestad, M. (2016). Process concepts to produce syngas for Fischer–Tropsch fuels by solar thermochemical splitting of water and/or CO₂. *Fuel Processing Technology*, 145, 1–8.

[8] Huang, J., Schmidt, K. G., & Bian, Z. (2011). Removal and conversion of tar in syngas from woody biomass gasification for power utilization using catalytic hydrocracking. *Energies*, 4(8), 1163–1177

[9] Gollin, G. (1982). H. Jüntgen und K. H. van Heek: Kohlevergasung - Grundlagen und technische Anwendung. Verlag Karl Thieme, München 1981. 192 Seiten, Preis: DM 38,-. *Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie*, 86(6), 576–576.

[10] Syed-Hassan, S. S. A., Wang, Y., Hu, S., Su, S., & Xiang, J. (2017). Thermochemical processing of sewage sludge to energy and fuel: Fundamentals, challenges and considerations. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 80, 888–913.

[11] Asadullah, M., Ito, S.-I., Kunimori, K., Yamada, M., & Tomishige, K. (2002). Biomass gasification to hydrogen and syngas at low temperature: Novel catalytic system using fluidized-bed reactor. *Journal of Catalysis*, 208(2), 255–259.

[12] Asadullah, M., Fujimoto, K., & Tomishige, K. (2001). Catalytic performance of Rh/CeO₂ in the gasification of cellulose to synthesis gas at low temperature. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(25), 5894–5900.

[13] Cortright, R. D., Davda, R. R., & Dumesic, J. A. (2002). Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. *Nature*, 418(6901), 964–967.

[14] Chiarello, G. L., Selli, E., & Forni, L. (2008). Photocatalytic hydrogen production over flame spray pyrolysis-synthesised TiO₂ and Au/TiO₂. *Applied Catalysis. B, Environmental*, 84(1–2), 332–339.

- [15] Chiarello, G. L., Aguirre, M. H., & Selli, E. (2010). Hydrogen production by photocatalytic steam reforming of methanol on noble metal-modified TiO₂. *Journal of Catalysis*, 273(2), 182–190.
- [16] Davda, R. R., Shabaker, J. W., Huber, G. W., Cortright, R. D., & Dumesic, J. A. (2003). Aqueous-phase reforming of ethylene glycol on silica-supported metal catalysts. *Applied Catalysis. B, Environmental*, 43(1), 13–26.
- [17] Iojoiu, E. E., Domine, M. E., Davidian, T., Guilhaume, N., & Mirodatos, C. (2007). Hydrogen production by sequential cracking of biomass-derived pyrolysis oil over noble metal catalysts supported on ceria-zirconia. *Applied Catalysis. A, General*, 323, 147–161.
- [18] Dincer, I. (2012). Green methods for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(2), 1954–1971.
- [19] Levy, R. B., & Boudart, M. (1973). Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis. *Science (New York, N.Y.)*, 181(4099), 547–549.
- [20] NATO Advanced Study Institute on Surface Properties and Catalysis by Non-Metals (1982: Lille, France). (1983). *Surface properties and catalysis by non-metals* (J. P. Bonnelle, B. Delmon, & E. G. Derouane, Eds.; 1983rd ed.). Kluwer Academic.
- [21] Oyama. S. T. (1982). Catalysis by Intermetallic Compounds. *J. C. S. Special Periodical Reports: Catalysis*, 5, 333.

[22] Claridge, J. B., York, A. P. E., Brungs, A. J., Marquez-Alvarez, C., Sloan, J., Tsang, S. C., & Green, M. L. H. (1998). New catalysts for the conversion of methane to synthesis gas: Molybdenum and tungsten carbide. *Journal of Catalysis*, 180(1), 85–100.

[23] LaMont, D. C., & Thomson, W. J. (2005). Dry reforming kinetics over a bulk molybdenum carbide catalyst. *Chemical Engineering Science*, 60(13), 3553–3559.

[24] Zhang, A., Zhu, A., Chen, B., Zhang, S., Au, C., & Shi, C. (2011). In-situ synthesis of nickel modified molybdenum carbide catalyst for dry reforming of methane. *Catalysis Communications*, 12(9), 803–807.

[25] Zhang, S., Shi, C., Chen, B., Zhang, Y., Zhu, Y., Qiu, J., & Au, C. (2015). Catalytic role of β -Mo₂C in DRM catalysts that contain Ni and Mo. *Catalysis Today*, 258, 676–683.

[26] Delannoy, L., Giraudon, J.-M., Granger, P., Leclercq, L., & Leclercq, G. (2000). Group VI transition metal carbides as alternatives in the hydrodechlorination of chlorofluorocarbons. *Catalysis Today*, 59(3–4), 231–240.

[27] Hwu, H. H., & Chen, J. G. (2005). Surface chemistry of transition metal carbides. *Chemical Reviews*, 105(1), 185–212.

[28] Vitale, G., Frauwallner, M. L., Scott, C. E., & Pereira-Almao, P. (2011). Preparation and characterization of low-temperature nano-crystalline cubic molybdenum carbides and insights on their structures. *Applied Catalysis. A, General*, 408(1–2), 178–186.

[29] Meyer, S., Nikiforov, A. V., Petrushina, I. M., Köhler, K., Christensen, E., Jensen, J. O., & Bjerrum, N. J. (2015). Transition metal carbides (WC, Mo₂C, TaC, NbC) as potential electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction (HER) at medium temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(7), 2905–2911.

[30] Liu, P., & Rodriguez, J. A. (2003). Catalytic properties of molybdenum carbide, nitride and phosphide: A theoretical study. *Catalysis Letters*, 91(3/4), 247–252.

[31] Rostrup-Nielsen, J. R. (1984)., in “Catalysis Science and Technology (J. R. Anderson & M. Boudart, Eds.; Vol. 5). Springer-Verlag.

[32] Julia Máxima Uriarte (2019). Dióxido de Carbono. Caracteristicas.co. Última edición: Diciembre de 2021. Disponible en: <https://www.caracteristicas.co/dioxido-de-carbono/>.

[33] Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. (s/f). Boletín científico :: UAEH. Edu.Mx. Recuperado en diciembre de 2021, de <https://www.uaeh.edu.mx/scige/boletin/prepa3/n4/m2.html>.

[34] Gases de efecto invernadero. (s/f). Oceana Europe. Recuperado en diciembre de 2021, de <https://europe.oceana.org/es/node/46897>.

[35] Lugo González, Claudio Antonio (2009). Síntesis y caracterización de nanopartículas de Cu, Ni, Co y Mn sobre MgO y estudio de la actividad en reacciones catalíticas parte 1. Universidad de Los Andes - Facultad de Ciencias - Postgrado en Química Aplicada, Venezuela.

[36] Liu, S., Xiong, G., Dong, H., & Yang, W. (2000). Effect of carbon dioxide on the reaction performance of partial oxidation of methane over a LiLaNiO/γ-Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis. A, General*, 202(1), 141–146.

[37] Trimm, D. L., & Onsan, Z. I. (2001). On board fuel conversion for hydrogen fuel cell driven vehicles". *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 43(1–2), 31–84.

[38] Choudhary, T. V., Sivadinarayana, C., & Goodman, D. W. (2003). Production of CO_x-free hydrogen for fuel cells via step-wise hydrocarbon reforming and catalytic dehydrogenation of ammonia. *Chemical Engineering Journal (Lausanne, Switzerland: 1996)*, 93(1), 69–80.

[39] Pino, L., Vita, A., Cordaro, M., Recupero, V., & Hegde, M. S. (2003). A comparative study of Pt/CeO₂ catalysts for catalytic partial oxidation of methane to syngas for application in fuel cell electric vehicles. *Applied Catalysis. A, General*, 243(1), 135–146.

[40] Specchia, S., Negro, G., Saracco, G., & Specchia, V. (2007). Fuel processor based on syngas production via short contact time catalytic partial oxidation reactors. *Applied Catalysis. B, Environmental*, 70(1–4), 525–531.

[41] Bonzani, F., & Pollarolo, G. (2004). Ansaldo Energia Gas Turbine operating experience with low BTU fuels. Volume 7: Turbo Expo 2004.

[42] Eriksson, S., Nilsson, M., Boutonnet, M., & Järås, S. (2005). Partial oxidation of methane over rhodium catalysts for power generation applications. *Catalysis Today*, 100(3–4), 447–451.

[43] Burke, N., & Trimm, D. (2006). Co-generation of energy and synthesis gas by partial oxidation of methane. *Catalysis Today*, 117(1–3), 248–252.

[44] Bakkerud, P. K., Gol, J. N., Aasberg-Petersen, K., & Dybkjaer, I. (2004). Preferred synthesis gas production routes for GTL. In *Studies in Surface Science and Catalysis* (pp. 13–18). Elsevier.

[45] Rostrup-Nielsen, J. R. (1993). Production of synthesis gas. *Catalysis Today*, 18(4), 305–324.

[46] Hu, Y. H., & Ruckenstein, E. (2004). Catalytic conversion of methane to synthesis gas by partial oxidation and CO₂ reforming. *ChemInform*, 35(49).

[47] Choudhary, Tushar V., & Choudhary, V. R. (2008). Energieeffiziente Synthesegasproduktion durch katalytische Sauerstoff-Reformierung von Methan. *Angewandte Chemie (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 120(10), 1852–1872.

[48] Song, Y. F., Wilke, B.-M., Song, X. Y., Gong, P., Zhou, Q. X., & Yang, G. F. (2006). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and heavy metals (HMs) as well as their genotoxicity in soil after long-term wastewater irrigation. *Chemosphere*, 65(10), 1859–1868.

[49] González-Huerta, R. G., Chávez-Carvayar, J. A., & Solorza-Feria, O. (2006). Electrocatalysis of oxygen reduction on carbon supported Ru-based catalysts in a polymer electrolyte fuel cell. *Journal of Power Sources*, 153(1), 11–17.

[50] Sbriara, & Perfil, V. T. mi. (s/f). Reformado de metano. Blogspot.com. Recuperado en diciembre de 2021, de <http://cienciacatalisislibre.blogspot.com/2010/12/reformado-de-metano.html?m=1>.

[51] Ignacio. O. Costilla (2012). Reformado de CH₄ con CO₂. Caracterización fisicoquímica de catalizadores CeO_x-Pd/ α -Al₂O₃ (Tesis doctoral). UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR, Bahía Blanca, Argentina.

[52] Xiao, T., Suhartanto, T., York, A. P. E., Sloan, J., & Green, M. L. H. (2003). Effect of molybdenum additives on the performance of supported nickel catalysts for methane dry reforming. *Applied Catalysis. A, General*, 253(1), 225–235.

[53] Shi, C., Zhang, A., Li, X., Zhang, S., Zhu, A., Ma, Y., & Au, C. (2012). Ni-modified Mo₂C catalysts for methane dry reforming. *Applied Catalysis. A, General*, 431–432, 164–170.

[54] Tipos de catalizadores. (s/f). Khan Academy. Recuperado en diciembre de 2021, de <https://es.khanacademy.org/science/chemistry/chem-kinetics/arrhenius-equation/a/types-of-catalysts>.

[55] Ángeles Méndez (2013). Dióxido de Carbono. Características.co. Última edición: Diciembre de 2021. Disponible en: <https://quimica.laguia2000.com/ecuaciones-quimicas/catalizadores>.

[56] Ma, Y., Guan, G., Hao, X., Cao, J., & Abudula, A. (2017). Molybdenum carbide as alternative catalyst for hydrogen production – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 75, 1101–1129.

[57] Carburo. (s/f). Ecured.cu. Recuperado en diciembre de 2021, de <https://www.ecured.cu/Carburo>.

[58] Herrera Rodríguez, F. (2014). Propiedades estructurales y electrónicas del carburo de níquel-zinc [Tesis de maestría]. Centro De Investigación Científica y de Educación Superior De Ensenada, Baja California.

[59] Oyama, S. T. (1996). *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*. Blackie Academic & Professional.

[60] Delannoy, L., Giraudon, J.-M., Granger, P., Leclercq, L., & Leclercq, G. (2000). Group VI transition metal carbides as alternatives in the hydrodechlorination of chlorofluorocarbons. *Catalysis Today*, 59(3–4), 231–240.

[61] Wu, M., Lin, X., Hagfeldt, A., & Ma, T. (2011). Low-cost molybdenum carbide and tungsten carbide counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 50(15), 3520–3524.

[62] *Refractory Metals and Alloys*. En A. International, *Metals Handbook Desk Edition* (págs. 629-633). (1998). ASM international.

[63] Wang, H.-M., Wang, X.-H., Zhang, M.-H., Du, X.-Y., Li, W., & Tao, K.-Y. (2007). Synthesis of bulk and supported molybdenum carbide by a single-step thermal carburization method. *ChemInform*, 38(26).

[64] Pierson, H. (1996). *Handbook of Refractory Carbides & Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Applications*. Noyes Publications.

[65] Xia, Z. P., Shen, Y. Q., Shen, J. J., & Li, Z. Q. (2008). Mechanochemical synthesis of molybdenum carbides by ball milling at room temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, 453(1–2), 185–190.

[66] Ma, Y., Guan, G., Hao, X., Cao, J., & Abudula, A. (2017). Molybdenum carbide as alternative catalyst for hydrogen production – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 75, 1101–1129.

[67] Malpica-Maldonado, J. J., Melo-Banda, J. A., Martínez-Salazar, A. L., Garcia-Hernández, M., Díaz Z, N. P., & Meraz M, M. A. (2019). Synthesis and characterization of Ni-Mo₂C particles supported over hydroxyapatite for potential application as a catalyst for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(24), 12446–12454.

[68] Daintith, J. (2005). *The facts on file dictionary of chemistry* (4a ed.). Checkmark Books.

[69] Wells, A. F. (1984). *Structural Inorganic Chemistry* (5 edición). Oxford Science Publications.

[70] Sara, R. V. (1965). Phase Equilibria in the System Tungsten-Carbon. *Journal of the American Ceramic Society*, 48.

[71] Upadhyaya, G. S. (1998). Crystal Structure and Phase Equilibria. *Cem. Tungsten Carbides*, 7–54.

[72] Vallance, S. R., Kitchen, H. J., Ritter, C., Kingman, S., Dimitrakis, G., & Gregory, D. H. (2012). Probing the microwave interaction mechanisms and reaction pathways in the energy-efficient, ultra-rapid synthesis of tungsten carbide. *Green chemistry: an international journal and green chemistry resource: GC*, 14(8), 2184.

[73] Stanciu, V. I., Vitry, V., & Delaunois, F. (2016). Tungsten carbide powder obtained by direct carburization of tungsten trioxide using mechanical alloying method. *J. Alloys Compd*, 659, 302–308.

[74] Chen, W.-H., Nayak, P. K., Lin, H.-T., Chang, M.-P., & Huang, J.-L. (2014). Synthesis of nanostructured tungsten carbide via metal-organic chemical vapor deposition and carburization process. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 47, 44–48.

[75] Shabgard, M. R., & Najafabadi, A. F. (2014). The influence of dielectric media on nano-structured tungsten carbide (WC) powder synthesized by electrodischarge process. *Adv. Powder Technol*, 25(3), 937–945.

[76] Guzmán, H. J., Xu, W., Stacchiola, D., Vitale, G., Scott, C. E., Rodríguez, J. A., & Pereira-Almao, P. (2013). In situ time-resolved X-ray diffraction study of the synthesis of Mo₂C with different carburization agents. *Canadian Journal of Chemistry*, 91(7), 573–582.

[77] Liu, H., Qian, X., Niu, Y., Chen, M., Xu, C., & Wong, K.-Y. (2019). Hierarchical Ni-MoSex@CoSe₂ core-shell nanosphere as highly active bifunctional catalyst for efficient dye-sensitized solar cell and alkaline hydrogen evolution. *Chemical Engineering Journal*, 123129.

[78] Miyao, T., Kura, I. S., Matsuoka, M., Nagai, M., & Oyama, S. T. (1997). Preparation and Characterization of Alumina- Supported Molybdenum Carbide. *Applied Catalysis A: General*, 165, 419–428.

[79] Vitale, G., Guzmán, H., Frauwallner, M. L., Scott, C. E., & Pereira-Almao, P. (2015). Synthesis of nanocrystalline molybdenum carbide materials and their characterization. *Catalysis Today*, 250, 123–133.

[80] Wang, M., Peng, Z., Li, H., Zhao, Z., & Fu, X. (2018). C fibers@MoO₂ nanoparticles core-shell composite: Highly efficient solar-driven photocatalyst. *Journal of Materials Research*, 33(06), 685–698.

[81] Huirache, R., Romero, J., Rivera, E., Reyes, E., Franco, K., García, I., Castro, B., Paraguay, F. (2013). Síntesis Hidrotérmica de Nanoestructuras de Óxido de Tungsteno (WO_3) Monoclínico. Memorias del XXXIV Encuentro Nacional y III Congreso Internacional de la AMIDIQ. Mazatlán, Sinaloa, México.

[82] Ripoll, M. M. Cristalografía. Los rayos X. Csic.es. https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_02.html.

[83] Servicios Técnicos de Investigación. Universidad de Alicante. (2020, abril 11). Difracción De Rayos X. Sstti.ua.es. <https://sstti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/difraccion-de-rayos-x.html>.

[84] Dispersión de luz dinámica – fritsch.de. (s/f). Fritsch.es. Recuperado en diciembre de 2021, de <https://www.fritsch.es/medicion-de-particulas/conocimientos-de-fritsch/dispersion-de-luz-dinamica/>.

[85] Creative Proteomics. (s/f). DLS Based Analysis Service. Creative Proteomics. Recuperado en diciembre de 2021, de <https://www.creative-proteomics.com/support/dls-based-analysis-service.htm>

[86] Gleichmann, Nicolle. SEM frente a TEM (2020, febrero 25). News-courier.com. <http://www.news-courier.com/analysis/articles/sem-vs-tem-331262>.

[87] Servicios Técnicos de Investigación. Universidad de Alicante. (2021, mayo 18). Microscopía Electrónica de Transmisión. Sstti.ua.es. <https://sstti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-microscopia/microscopia-electronica-de-transmision.html>.

ANEXO A

Técnicas de Caracterización

A.1 Difracción de Rayos X (XRD)

La Difracción de Rayos X está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación. Los Rayos X tienen longitudes de onda de Angstroms, del mismo orden que las distancias interatómicas de los componentes de las redes cristalinas. Al ser irradiados sobre la muestra a analizar, los Rayos X se difractan con ángulos que dependen de las distancias interatómicas (fig. A.1.1).

El método analítico del Polvo al Azar o de Debye-Scherrer consiste en irradiar con rayos X sobre una muestra formada por multitud de cristales colocados al azar en todas las direcciones posibles. Para ello es aplicable la Ley de Bragg: $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$, en la que “n” es un número entero, “ λ ” es la longitud de onda de los Rayos X, “d” es la distancia entre los planos interatómicos que producen la difracción, y “ θ ” es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

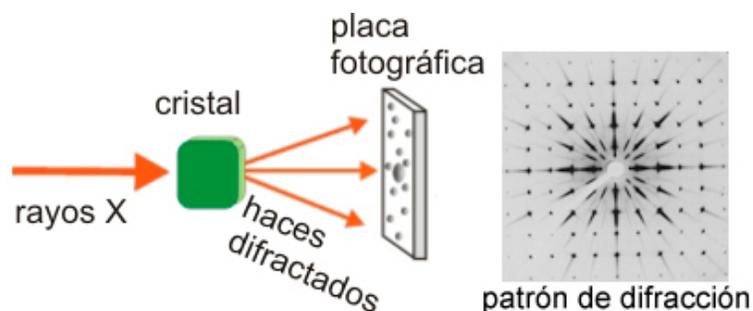


Figura A.1.1 Esquema de Difracción de Rayos X ^[82].

Es un método de alta tecnología no destructivo para el análisis de una amplia gama de materiales, incluso fluidos, metales, minerales, polímeros, catalizadores, plásticos, productos farmacéuticos, recubrimientos de capa fina, cerámicas y semiconductores. La aplicación fundamental de la Difracción de Rayos X es la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina.

Otras aplicaciones son el análisis cuantitativo de compuestos cristalinos, la determinación de tamaños de cristales, la determinación del coeficiente de dilatación térmica, así como cálculos sobre la simetría del cristal y en especial la asignación de distancias a determinadas familias de planos y la obtención de los parámetros de la red. Esta técnica de caracterización permite el análisis cualitativo y cuantitativo de fases cristalinas de cualquier tipo de material, en este caso de los materiales catalíticos que se sintetizaron ^[83].

A.2 Dispersión de Luz Dinámica (DLS)

La técnica de Dispersión de Luz Dinámica es utilizada para la determinación del tamaño promedio y de la distribución de tamaños de partículas disueltas o suspendidas en un líquido. Esta técnica es apropiada para tamaños de partícula de 50 o 100 nm, hasta cientos de μm , pero puede llegar a caracterizar tamaños en un intervalo de 2 nm hasta 2 μm .

A diferencia de la dispersión de luz estática, para determinar el tamaño de las partículas la dispersión de luz dinámica no tiene en cuenta la dependencia del ángulo, sino la variación de la intensidad de dispersión en el tiempo.

Al alcanzar las numerosas partículas que hay en una suspensión, la luz láser se dispersa en todas las direcciones posibles. Si se separa una dirección, los haces de luz dispersados por distintas partículas interfieren entre sí y se obtiene una intensidad de dispersión determinada.

Como consecuencia del movimiento de Brown'schen, las posiciones relativas de las partículas varían constantemente entre sí, cosa que también provoca cambios en las condiciones de interferencia y en la propia intensidad de dispersión. Si las partículas se mueven rápidamente (partículas pequeñas), también se acelera la variación de la intensidad de dispersión. Por el contrario, las partículas lentas (grandes) llevan a variaciones más lentas (fig. A.1.2) ^[84].

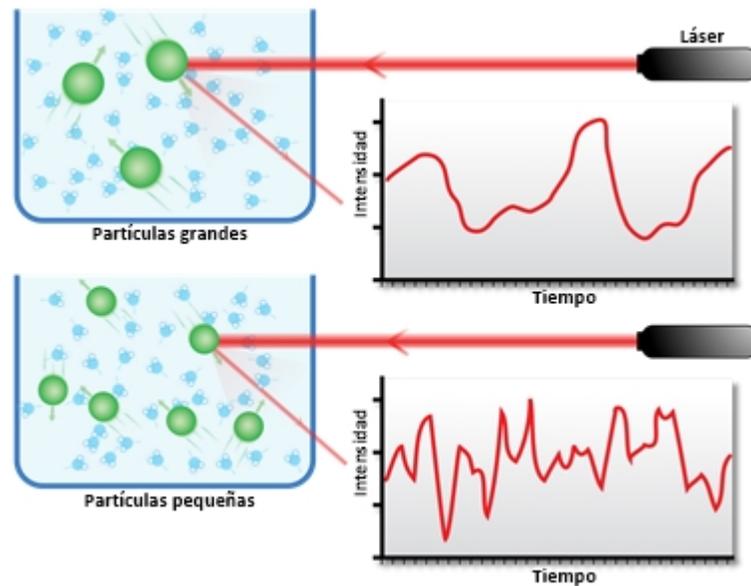


Figura A.1.2 Dos ejemplos de dispersión dinámica de luz por partículas según sus tamaños relativos: arriba, más grandes; abajo, más pequeñas ^[85].

A.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

En la Microscopía Electrónica de Transmisión se irradia una muestra delgada con un haz de electrones de 200 keV. Parte de esos electrones son transmitidos, otra parte son dispersados y otra parte da lugar a interacciones que producen distintos fenómenos como emisión de luz, electrones secundarios y Auger, Rayos X, etc. El microscopio electrónico de transmisión (fig. A.1.3) emplea la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina y la emisión de Rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra.

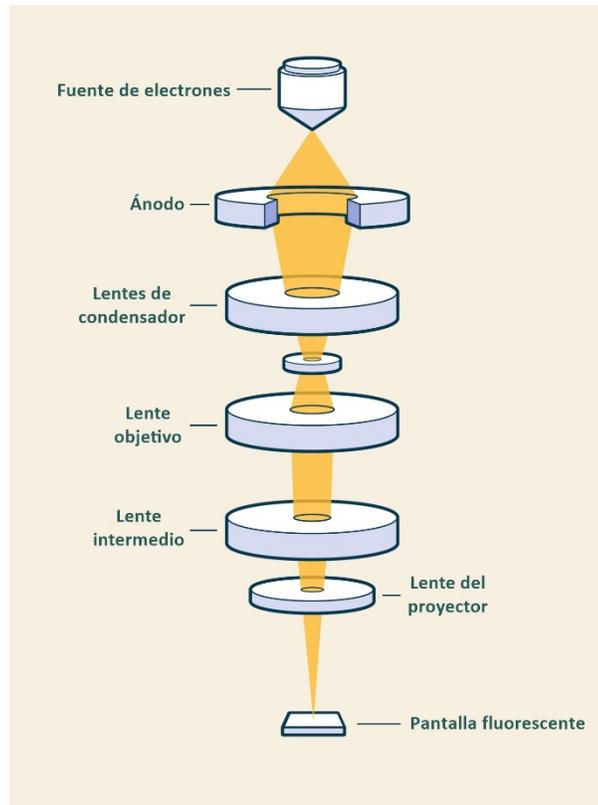


Figura A.1.3 Interacción haz electrones con la muestra en TEM ^[86].

Para que se produzca la transmisión de electrones a través de la muestra es necesario que ésta sea delgada, es decir, transparente a los electrones. Es recomendable no utilizar muestras de más de 100 nm de grosor ya que cuanto menor sea el espesor de la muestra mejor calidad de imágenes se puede obtener.

Las aplicaciones de la técnica son muy numerosas tanto en ciencia de materiales, como en ciencia biomédica. Se puede determinar la morfología: forma dimensiones y posición de microcristales o partículas observadas en la muestra; la cristalografía: posición de los planos cristalinos, estudio de los defectos, etc.; así como la composición química del material ^[87].