

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y REACTIVIDAD EN HIDRODESULFURACIÓN DE CARBUROS Y NITRUROS DE VANADIO Y VANADIO-MOLIBDENO A PARTIR DE POLIOXOMETALATOS.

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por las Brs. Gosling R. Ronny C.,
Suárez B. Noraima del C.
Para optar al Título de
Ingeniero Químico

Caracas, 2008

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y REACTIVIDAD EN HIDRODESULFURACIÓN DE CARBUROS Y NITRUROS DE VANADIO Y VANADIO-MOLIBDENO A PARTIR DE POLIOXOMETALATOS.

TUTOR: Msc. Carolina Pfaff

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por las Brs. Gosling R. Ronny C.,
Suárez B. Noraima del C.
Para optar al Título de
Ingeniero Químico

Caracas, 2008

Caracas, 7 de noviembre de 2008

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por las Bachilleres Ronny C. Gosling R. y Noraima del C. Suárez B., titulado:

“Síntesis, Caracterización y Reactividad en Hidrodesulfuración de Carburos y Nitruros de Vanadio y Vanadio-Molibdeno a partir de Polioxometalatos.”

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por los autores, lo declaran APROBADO.

Prof. Luis García
Jurado

Profa. Olgioy Domínguez
Jurado

Profa. Carolina Pfaff
Tutor Académico

Ronny Carolina Gosling Rivas

A ti mi Dios, quien me ha cumplido todos mis sueños.

A ti madre te lo dedico todo, mi presente y mi futuro.

Noraima del Carmen Suárez Bermúdez

A Dios, por ser quien guía mis pasos.

A mis padres y mi hermana por estar allí, sin ustedes no
hubiera llegado hasta donde estoy.

Ronny Carolina Gosling Rivas

A Dios por sobretodas las cosas, por darme día a día la salud, la fuerza, las ganas y la energía necesaria para levantarme cada mañana y seguir adelante.

A mi madre Ylse Rivas por estar siempre conmigo y vivir a mi lado todos los momentos fáciles y difíciles que me han llevado a ser quien soy.

A mis dos padres Ronald Gosling quien aunque no está presente para disfrutar este éxito en vida se que desde donde esté siempre me ha cuidado y protegido; y Leonardo Sánchez quien me ha apoyado en todo momento y ha estado ahí siempre que lo he necesitado.

A mis hermanos Ronald Gosling y Vladimir Acosta por siempre colaborar conmigo en todo sentido e incondicionalmente sin importar fecha, hora y lugar.

A mi novio el Ing. Jean Carlos Castillo quien ha sido un gran apoyo para mí, sus sabios consejos y su disposición absoluta ha sido fundamental para el logro de mis metas.

A Noraima Suarez quien comenzó siendo mi compañera de tesis, pero ahora es una gran amiga con quien compartí momentos buenos y no tan buenos durante la realización del Trabajo Especial.

A mi tío Reinaldo Calderón, a mi abuela Teodora Rivas y a mis ahijados Jheison y Aaron por confiar en mi y siempre darme aliento cuando lo necesité.

A la Universidad Central de Venezuela por brindarme la oportunidad de estudiar en ella, ser mi casa de estudio y formarme como la Ingeniero que soy hoy en día, nunca olvidaré los buenos momentos que en ella pasé.

Al Instituto Venezolano de Investigación Científica, por darme la posibilidad de realizar las pruebas correspondientes al Trabajo Especial de Grado, a todas las personas que allí laboran y colaboraron con este trabajo de una forma u otra, entre las

que se encuentran la Ing. Yraida, el Sr. Alberto Alborn y la Sra. Mary Labady, el Sr. Carlos, la Ing. Alida entre otros.

A la profesora Carolina Pfaff por brindarnos la oportunidad de realizar este proyecto tan importante en nuestra carrera. A la Prof. Olgioly Dominguez quien pacientemente nos supo explicar muchas de las cosas que no comprendíamos y que hoy en día recordaré en mi desarrollo como profesional, al prof Kum por apoyarnos en el desarrollo del anteproyecto y al Prof. Luis García quien fue nuestro jurado.

A mis amigas Mayra, Ana, Yulyanna, Sasha e Iralis con quienes he compartido gratos momentos desde el inicio de mi carrera y a quienes jamás olvidaré porque son parte importante de mi vida.

A Iliana Hernández y Minela Moncada, quienes tuvieron la amabilidad de compartir sus conocimientos con nosotras dentro del Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies, lugar donde realizamos las pruebas.

Noraima del Carmen Suárez Bermúdez

En primer lugar quiero agradecer a Dios, por ser mi guía, y por no dejarme flaquear a lo largo de la vida y de lo que significó esta experiencia.

A mis Padres, Carmen y Manuel, por ser los pilares fundamentales de lo que soy, y así prestarme el más grande de los apoyos en toda mi carrera y mi vida. A mi hermana, M^a de las Nieves, por tener siempre ese toque de picardía que es necesario para levantarse cuando en realidad lo que se quiere es caer. A mi familia, por ser de gran apoyo y por nunca perder la confianza que una vez depositaron en mí.

A mi novio, Aquiles Escarrá, por formar parte de mi vida, por estar en los mejores momentos, siendo incluso uno de ellos, y ser mi gran apoyo en los más difíciles, y por ser además de novio, mi Mejor Amigo.

A mi compañera de tesis, Ronny Carolina, por ser parte fundamental de este proyecto, que aunque lleno de altibajos, se levantó para finalmente otorgarnos el título por el que tanto nos desvelamos. A su familia, por recibirme durante todo este tiempo con el gran cariño que los describe.

A la Universidad Central de Venezuela, por darme la gran oportunidad de ser Ucevista, y saber el orgullo que se siente formar parte de La Casa que vence la Sombra. De la misma manera, A la Facultad de Ingeniería y a sus profesores por abrir el camino hacia un crecimiento que no tiene fin.

A mis compañeros de clase, Mon, Chico, Bam Bam, Benito, Yari, Arle, Lizza, Negro, Puchi, Tupa, Cris, Rey, Carlitos, Lili, Lipo, Iralis, Eyra, (disculpen aquellos que no recuerdo en este momento) por formar parte de cada una de las emociones que estuvieron presentes en los cuatro salones que conforman nuestra escuela, y muy especialmente a mis amores y mis tormentos, Andru, Miguel y Albert, quienes con sus elocuencias llenaban cada uno de los espacios necesarios para hacer surgir una sonrisa dentro de tanta rabia, rabia que en algunas ocasiones se convirtió en lágrimas.

A la prof. Carolina Pfaff, por brindarnos la oportunidad de formar parte de este gran proyecto, y quien supo dirigir un largo camino lleno de dudas, alegrías y tristezas. Al departamento de Química Aplicada y a todos los que forman parte de él, por recibirnos como parte de su familia.

A nuestro jurado quienes con paciencia, desde los salones de clase supieron forjar lo que luego de varios años se convirtió en nuestro Trabajo Especial de Grado.

Al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, por brindarnos la oportunidad de desarrollar nuestro proyecto en sus instalaciones, y con esto a Yraida, Sra. Alida y Julia, David, Iliana, Minela, Orlanys, Jhonathan, Sra. Mary, Sr. Carlos, Sr. Alberto y a todos aquellos que de una u otra manera colocaron el granito de arena que nos permitió culminar nuestro trabajo satisfactoriamente

Gosling R., Ronny C.
Suárez B., Noraima del C.

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y REACTIVIDAD EN HIDRODESULFURACIÓN DE CARBUROS Y NITRUROS DE VANADIO Y VANADIO-MOLIBDENO A PARTIR DE POLIOXOMETALATOS.

Tutor: Prof. Carolina Pfaff. Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería.
Escuela de Ingeniería Química. Año 2008. 117p

Palabras Clave: HDS, Catalizadores, Carburos, Nitruros, Vanadio, Molibdeno

Resumen: Se sintetizaron carburos y nitruros máxicos de vanadio y molibdeno, utilizando el método RTP y CH_4/H_2 (80/20) y NH_3 como gases de síntesis, respectivamente. Los precursores fueron formados a partir de CH_4VO_3 y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot\text{H}_2\text{O}$ con $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ (HMTA) como agente acomplejante. Para la síntesis se variaron condiciones de reacción tales como Temperatura, Tiempo de Tratamiento, Flujo de Gas Reactante y Tasa de Calentamiento. Los sólidos obtenidos fueron caracterizados con las técnicas de Análisis Elemental, Difracción de Rayos-X (DRX), Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS) y Área superficial (Método de BET). Los resultados de DRX y XPS mostraron presencia de fases monometálicas tales como $\delta\text{-Mo}_2\text{N}$ y VN, Mo_2C y V_8C_7 , obteniéndose en algunos casos mezclas de Mo_2O_5 , MoO_3 y V_2O_5 para nitruros y VO_2 para carburos. La cristalinidad fue mayor con el aumento de la temperatura. El Flujo de gas de síntesis mostró efectos inversamente proporcionales tanto en nitruros como en carburos, obteniéndose mayor composición de nitrógeno y carbono a menores flujos de gas. El tiempo de tratamiento influyó en la síntesis de nitruros pero no tuvo efectos significativos en la síntesis de los carburos. Los sólidos presentaron áreas superficiales variables respecto de las conmutaciones en las condiciones de síntesis. Los compuestos de vanadio presentaron áreas mayores que los de molibdeno y los mixtos, siendo mayores las áreas de carburos respecto de los nitruros con 80 y $20\text{m}^2/\text{g}$ respectivamente. Los Nitruros mostraron conversiones iniciales cercanas al 25% desactivándose lentamente. En el caso de los carburos, las actividades estuvieron por el orden del 1%, mostrando desactivación temprana.

ÍNDICE

| | |
|-------------------------|-----|
| ÍNDICE DE TABLAS | XIV |
| ÍNDICE DE FIGURAS | XV |
| INTRODUCCIÓN | 1 |

CAPITULO I

| | |
|---|---|
| <i>FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN</i> | 3 |
| Objetivos | 4 |

CAPÍTULO II

| | |
|--|----|
| <i>REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</i> | 5 |
| II.1.- Catálisis | 6 |
| II.1.1 Catálisis Heterogénea | 7 |
| II.1.2 Catalizadores | 9 |
| II.1.2.1.- Características de los Catalizadores: | 9 |
| II.1.2.2.- Composición del catalizador: | 10 |
| II.1.2.3.- Características que debe poseer un buen sólido catalítico: | 10 |
| II.2.- Características generales de los Procesos de Hidrotratamiento | 11 |
| II.3.- Hidrodesulfuración (HDS) | 13 |
| II.3.1.- Reactividad | 13 |
| II.3.2.- Caminos de Reacción | 14 |
| II.3.3.- Cinética | 15 |
| II.3.4.- Adsorción y Sitios de reacción | 16 |
| II.3.5.- Mecanismos de Reacción | 17 |
| II.3.6.- Catalizadores de Hidrodesulfuración | 20 |
| II.3.6.1.- Preparación | 21 |
| II.3.6.2.- Activación | 22 |
| II.4.- Características Generales de los Carburos y Nitruros de Metales de Transición | 23 |
| <i>ANTECEDENTES</i> | 30 |

| | |
|--|----|
| CAPÍTULO III | |
| METODOLOGÍA | 35 |
| <i>III.- Metodología</i> | 36 |
| III.1.- Preparación de Precursores..... | 36 |
| III.2.- Caracterización del Precursor..... | 37 |
| III.3.- Preparación de Nitruros Metálicos | 39 |
| III.4.- Preparación de Carburos Metálicos | 40 |
| III.5.- Caracterización de los Catalizadores | 42 |
| III.6.- Reacción de Hidrodesulfuración..... | 46 |
| | |
| CAPÍTULO IV | |
| DISCUSIÓN DE RESULTADOS | 48 |
| | |
| <i>IV.1.- Precursores Bimetálicos y Monometálicos de Vanadio y Molibdeno.</i> .. | 49 |
| IV.1.1.-Análisis Elemental:..... | 49 |
| IV.1.2.-Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X | 50 |
| IV.1.2.1.-Precursor Bimetálico:..... | 50 |
| IV.1.2.2.-Precursor Monometálico de Vanadio:..... | 51 |
| IV.1.2.3.-Precursor Monometálico de Molibdeno:..... | 53 |
| | |
| <i>IV.2.- Nitruros de Vanadio y de Molibdeno</i> | 55 |
| IV.2.1.-Análisis Elemental:..... | 55 |
| IV.2.1.1.-Nitruros Bimetálicos: | 55 |
| IV.2.1.2.-Nitruros Monometálicos: | 57 |
| IV.2.2.-Difracción de Rayos X..... | 58 |
| IV.2.2.1.-Nitruros sintetizados a diferentes temperaturas | 58 |
| IV.2.2.2.-Nitruros sintetizados a diferentes tiempo de Tratamiento | 60 |
| IV.2.2.3.-Nitruros sintetizados a diferentes flujos de gas de síntesis | 61 |

| | |
|---|-----------|
| IV.2.2.4.-Nitruros sintetizados a diferentes velocidades de calentamiento | 62 |
| IV.2.2.5.-Nitruro de Molibdeno monometálico..... | 64 |
| IV.2.2.6.-Nitruro de Vanadio monometálico..... | 64 |
| IV.2.2.7.-Comparación de Nitruros Bimetálicos y Monometálicos sintetizados a las mismas condiciones..... | 65 |
| IV.2.3.-Área Superficial por el Método BET | 66 |
| IV.2.3.1.-Nitruros de Vanadio y Molibdeno | 66 |
| IV.2.4.-Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS) | 69 |
| IV.2.4.1.-Nitruros de Vanadio y de Molibdeno Bimetálicos: | 69 |
| IV.2.4.2.-Nitruros Monometálicos: | 75 |
| | |
| IV.3.- Carburos de Vanadio y de Molibdeno | 77 |
| IV.3.1.-Análisis Elemental: | 77 |
| IV.3.1.1.-Carburos Bimetálicos: | 77 |
| IV.3.1.2.-Carburos Monometálicos: | 79 |
| IV.3.2.-Difracción de Rayos-X (DRX) | 80 |
| IV.3.2.1.-Carburos sintetizados a diferentes temperaturas | 80 |
| IV.3.2.2.-Carburos sintetizados a diferentes flujos de gas de síntesis..... | 82 |
| IV.3.2.3.-Carburos sintetizados a diferentes tiempos de Tratamiento..... | 83 |
| IV.3.2.4.-Carburo de Molibdeno monometálico | 84 |
| IV.3.2.5.-Carburo de Vanadio monometálico | 85 |
| IV.3.2.6.-Carburos sintetizados a las mismas condiciones..... | 86 |
| IV.3.2.7.-Carburo de Vanadio y Molibdeno con la relación inversa de mezcla CH_4/H_2 | 87 |
| IV.3.2.8.-Comparación de Carburos de Vanadio y Molibdeno sintetizados con relación inversa CH_4/H_2 | 88 |

| | |
|--|------------|
| IV.3.3.-Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS): | 89 |
| IV.3.3.1.-Carburo Bimetálicos: | 89 |
| IV.3.3.2.-Carburos Monometales: | 94 |
| IV.3.4.-Área Superficial por el Método de BET | 97 |
| | |
| <i>IV.4.- Evaluación catalítica de los catalizadores:.....</i> | <i>99</i> |
| | |
| IV.4.1.-Nitruros Bimetálicos Mésicos de Vanadio-Molibdeno: | 99 |
| IV.4.2.-Carburos Bimetálicos Mésicos de Vanadio-Molibdeno: | 104 |
| | |
| CONCLUSIONES | 108 |
| RECOMENDACIONES | 110 |
| BIBLIOGRAFÍA | 111 |
| APÉNDICE | 118 |

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N° II.1: Características y Propiedades de Carburos de Vanadio y Molibdeno . 25

Tabla N° II 2: Características y Propiedades de Nitruros de Vanadio y Molibdeno... 26

Tabla N° IV.1: Composición Elemental de Precusores. 49

Tabla N° IV.2: Composición Elemental de metales del Precursor bimetálico. 49

Tabla N° IV.3: Señales emitidas por el Espectrograma del Precursor Bimetálico. 51

Tabla N° IV.4: Señales emitidas por el Espectrograma del Precursor Vanadio. 52

Tabla N° IV.5: Señales emitidas por el Espectrograma del Precursor Molibdeno. 54

Tabla N° IV.6: Composición Nitrógeno de nitruros a diferentes Temperaturas..... 55

Tabla N° IV.7: Composición Nitrógeno de nitruros a diferentes Tiempos..... 56

Tabla N° IV.8: Composición Nitrógeno de nitruros a diferentes Flujos de Gas..... 56

Tabla N° IV.9: Composición Nitrógeno de nitruros a diferentes Tasas de Calent.. ... 57

Tabla N° IV.10: Composición de Nitrógeno de los Nitruros Monometálicos 58

Tabla N° IV.11: Área Superficial de Nitruros Bimetálicos..... 67

Tabla N° IV. 12: Área Superficial de Nitruros Monometálicos 68

Tabla N° IV.13: Señales emitidas por el Espectrograma del nitruro RN-N2..... 70

Tabla N° IV.14: Señales emitidas por el Espectrograma del nitruro RN-N9..... 72

Tabla N° IV.15: Señales emitidas por el Espectrograma del nitruro RN-N10..... 74

Tabla N° IV.16: Señales emitidas por el Espectrograma del Nitruro de Molibdeno .. 75

Tabla N° IV.17: Señales emitidas por el Espectrograma del Nitruro de Vanadio 76

Tabla N° IV.18: Composición de Carbono de carburos a diferentes Temperaturas. .. 77

Tabla N° IV.19: Composición de Carbono de carburos a diferentes Flujos de Gas. .. 78

Tabla N° IV.20: Composición de Carbono de carburos a diferentes Tiempos 78

Tabla N° IV.21: Composición de Carbono de carburos a diferente relación CH₄/H₂. 79

Tabla N° IV.22: Composición de Carbono de Carburos Monometálicas 80

Tabla N° IV.23: Señales emitidas por el Espectrograma del Carburo RN-C2..... 90

Tabla N° IV.24: Señales emitidas por el Espectrograma del Carburo RN-C6..... 92

Tabla N° IV.25: Señales emitidas por el Espectrograma del Carburo RN-C3..... 93

| | |
|---|-----|
| Tabla N° IV.26: Señales emitidas por el Espectrograma del Carburo de Molibdeno. | 95 |
| Tabla N° IV.27: Señales emitidas por el Espectrograma del Carburo de Vanadio..... | 96 |
| Tabla N° IV.28: Área Superficial de Carburos Bimetálicos | 97 |
| Tabla N° IV.29: Área Superficial de Carburos Monometálicos..... | 98 |
| Tabla N° IV.30: Composición de Nitrógeno y Azufre luego de reacción de HDS... | 102 |
| Tabla N° IV.31: Señales del Espectrograma de Nitruro Bimetálico luego de HDS . | 103 |
| Tabla N° IV 32: Composición de Carbono y de Azufre luego de reacción de HDS | 106 |
| Tabla N° IV.33: Señales del Espectrograma de Carburo Bimetálico luego de HDS | 107 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura N° II. 1: Etapas de un Proceso de reacción en Superficie..... | 8 |
| Figura N° II. 2: Caminos de Reacción propuestos para la HDS. | 15 |
| Figura N° II. 3: Mecanismo para HDS de tiofeno vía adsorción perpendicular. | 18 |
| Figura N° II. 4: Mecanismo para HDS de tiofeno vía dihidrotiofeno intermediario. ... | 19 |
| | |
| Figura N° III.1: Configuración del Sistema de Reacción para la Nitruración..... | 40 |
| Figura N° III.2: Configuración del Sistema de Reacción para la Carburización | 41 |
| Figura N° III 3: Diagrama del sistema de Hidrodesulfuración y Cromatografía | 46 |
| | |
| Figura N° IV.1:Espectrogramas de elementos presentes en el precursor de V-Mo ... | 50 |
| Figura N° IV.2: Espectrogramas de elementos presentes en el precursor de V..... | 52 |
| Figura N° IV.3: Espectrogramas de elementos presentes en el precursor de Mo | 53 |
| Figura N° IV.4: Difractogramas de Nitruros sintetizados a diferentes Temperaturas. | 59 |
| Figura N° IV.5: Difractograma de Nitruros Sintetizados a diferentes Tiempos | 60 |
| Figura N° IV.6: Difractograma de Nitruros Sintetizados a diferentes Flujos de Gas. | 62 |
| Figura N° IV.7:Difractograma de Nitruros Sintetizados a diferentes Tasa de Calent. | 63 |
| Figura N° IV 8: Difractograma del Nitruros de Molibdeno Monometálico..... | 64 |

| | |
|---|-----|
| Figura N° IV.9: Difractograma del Nitruros de Vanadio Monometálico..... | 65 |
| Figura N° IV.10: Difractograma de Nitruros Sintetizados bajo iguales condiciones.. | 66 |
| Figura N° IV.11: Espectrogramas de elementos presentes en el catalizador RN-N2. | 70 |
| Figura N° IV.12: Espectrogramas de elementos presentes en el catalizador RN-N9. | 72 |
| Figura N° IV.13:Espectrogramas de elementos presentes en el catalizador RN-N10. | 73 |
| Figura N° IV.14:Espectrogramas de elementos presentes en el catalizador RN-MoN. | 75 |
| Figura N° IV.15: Espectrogramas de elementos presentes en el catalizador RN-VN. | 76 |
| Figura N° IV.16:Difractograma de Carburos Sintetizados a diferentes Temperaturas. | 81 |
| Figura N° IV.17:Difractograma de Carburos Sintetizados a diferentes Flujos de Gas | 82 |
| Figura N° IV.18: Difractograma de Carburos Sintetizados a diferentes Tiempos..... | 83 |
| Figura N° IV.19: Difractograma del Carburo de Molibdeno Monometálico..... | 84 |
| Figura N° IV.20: Difractograma del Carburos de Vanadio Monometálico | 85 |
| Figura N° IV.21: Difractograma de Carburos sintetizados a las mismas condiciones | 86 |
| Figura N° IV.22: Difractograma de Carburo sintetizado con relación 20/80 (CH ₄ /H ₂) . | 87 |
| Figura N° IV.23: Difractograma de los Carburos sintetizados con la relación inversa de Gas de Síntesis | 88 |
| Figura N° IV.24: Espectrogramas de elementos presentes en el catalizador RN-C2.. | 89 |
| Figura N° IV.25: Espectrogramas de elementos presentes en el catalizador RN-C6.. | 91 |
| Figura N° IV.26: Espectrogramas de elementos presentes en el catalizador RN-C3.. | 93 |
| Figura N° IV.27: Espectrogramas de elementos presente en el catalizador RN-MoC. | 94 |
| Figura N° IV.28: Espectrogramas de elementos presentes en el catalizador RN-VC.. | 96 |
| Figura N° IV.29: Comportamiento catalítico de Nitruros bimetálicos en HDS..... | 100 |
| Figura N° IV.30: Actividad mostrada por Nitruros bimetálicos en HDS | 101 |
| Figura N° IV.31: Espectrogramas del catalizador RN-N10H (Después de HDS) | 102 |
| Figura N° IV.32: Comportamiento catalítico de Carburos bimetálicos en HDS | 104 |
| Figura N° IV.33: Actividad mostrada por Carburos bimetálicos en HDS de Tiofeno | 105 |
| Figura N° IV.34: Espectrogramas del catalizador RN-C2H (Después de HDS) | 106 |

INTRODUCCIÓN

En el mundo moderno, la contaminación del aire es causada en gran medida por la emisión de gases producidos por el proceso de combustión de las fracciones de petróleo, que son utilizadas como fuentes de energía. Estas emisiones se han incrementado debido al aumento en el tratamiento de crudos pesados y extrapesados, los cuales contienen gran cantidad de heteroátomos y fracciones pesadas.

En todo proceso de combustión donde el combustible utilizado contiene azufre, este se transforma casi totalmente en óxidos de Azufre, los cuales tienen un profundo impacto en el ambiente, siendo la causa principal de las lluvias ácidas. Por esta razón, con frecuencia los entes reguladores del medio ambiente utilizan como estrategia para mantener o mejorar la calidad del aire, fijar, por ley o por resolución, las especificaciones de cantidad mínima de contaminantes en los combustibles, siendo estas restricciones cada vez mayores y aumentando así la necesidad de mejorar aquellos procesos ya existentes.

El proceso de Hidrotratamiento es de gran relevancia en el la industria petrolera, ya que mediante este se reduce el contenido de oxígeno, nitrógeno, azufre y metales como el níquel y el vanadio, que son los principales contaminantes presentes en el crudo y sus fracciones mas pesadas. En los últimos años, ha habido un aumento sustancial en la investigación básica respecto a las reacciones involucradas en el proceso de hidrotratamiento (Hidrodesulfuración, Hidrodesnitrogenación, Hidrodesoxigenación, Hidrodesmetalización), estudiando aspectos en las condiciones de reacción, las características de los catalizadores, tales como: la textura de los sólidos, nuevos soportes, promotores, nuevas fases activas y la variación de sitios activos, para de esta manera desarrollar catalizadores que posean características particulares, que favorezcan la eliminación de los contaminantes y resistan condiciones de operación requeridas para el procesamiento de cortes cada vez más pesados, y que además de esto logren disminuir a los valores previstos la concentración de los compuestos de azufre contenidas en el petróleo.

A pesar de los grandes avances obtenidos con las modificaciones realizadas a los catalizadores convencionales, estos no son lo suficientemente activos y selectivos para enfrentar las futuras exigencias que se imponen a los combustibles en cuanto a contenido de aromáticos y de azufre; con el fin de satisfacer los requerimientos en el futuro se necesitará una nueva generación de catalizadores los cuales deben presentar una mayor actividad, mayor selectividad hacia los productos deseados y mayor resistencia al envenenamiento. Algunos desarrollos en catálisis incluyen la introducción de novedosas técnicas y mezclas de composiciones de carburos y nitruros de metales de transición, el uso de metales nobles y el uso de zeolitas. (Oyama, S., 1992, Schaaf, P., 2005, Chouzier, S., 2006).

En cuanto a los metales de transición, se han realizado diversos trabajos que involucran gran cantidad de métodos de obtención a diversas condiciones de síntesis; para lo cual se manipulan variables como el flujo de gas, la temperatura y el tiempo de tratamiento, entre otros (Oyama, S., 1992, Schaaf, P., 2005, Chouzier, S., 2006).

En este trabajo de investigación se hizo uso de la Reacción a Temperatura Programada, técnica que sirvió para la síntesis de carburos y nitruros de vanadio y molibdeno, a partir de precursores formados por sus respectivos polioxometalatos. Para ello se realizaron variaciones de las condiciones de operación antes mencionadas de manera tal, de obtener condiciones óptimas de síntesis que permitan alcanzar las propiedades estructurales y catalíticas requeridas para cumplir con las restricciones ambientales futuras.

Los sólidos obtenidos se sometieron a varios métodos de caracterización estructural, tales como; Análisis Elemental, Difracción de Rayos X (XRD), Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y determinación de área superficial por el método de BET, a partir de los cuales se obtuvieron las condiciones que brindaron las propiedades estructurales que según lo reportado en la bibliografía, que conducirían a las más altas conversiones en la medición de la actividad catalítica en la Hidrodesulfuración de Tiofeno.

CAPITULO I
FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

Objetivos

General:

Sintetizar Carburos y Nitruros de Vanadio y de Vanadio-Molibdeno a fin de determinar las propiedades fisicoquímicas y catalíticas hacia la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de tiofenos.

Específicos:

- Sintetizar complejos de Vanadio, a partir de sales de Vanadio y Hexametilentetramina (HMTA)
- Sintetizar complejos de Vanadio-Molibdeno, a partir de sales de Vanadio-Molibdeno, y HMTA.
- Sintetizar Carburos y Nitruros de Vanadio, utilizando como gas de síntesis: amoníaco y metano/hidrógeno, por descomposición térmica de polioxovanadato.
- Sintetizar Carburos y Nitruros de Vanadio-Molibdeno, utilizando como gas de síntesis: amoníaco y metano/hidrógeno, por descomposición térmica de heptamolibdato de amonio.
- Caracterizar los sólidos obtenidos por medio de Análisis Químico, Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia Fotelectrónica de Rayos X (XPS) y Área Específica (Método de BET).
- Evaluar las propiedades catalíticas de los sólidos obtenidos en la reacción de HDS de Tiofenos a presión atmosférica.

CAPÍTULO II
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

II.1.- Catálisis

La catálisis es el proceso según el cual se incrementa la velocidad de una reacción química; este proceso de catálisis implica la presencia de una sustancia que, si bien es cierto, es parte del sistema en reacción, la misma se puede llevar a cabo sin su presencia; esta sustancia se llama catalizador. El catalizador no aparece en la ecuación estequiométrica total de la reacción, sin embargo esta directamente involucrado con la conversión y la cinética de la reacción (Bowker, M., 1998).

La catálisis es una tecnología vital en el mundo de hoy, aproximadamente el 90% de todos los químicos y materiales son producidos usando catalizadores en un estado u otro.

La catálisis se clasifica en función de la naturaleza química del medio de la reacción. A partir del número de fases presentes y de la química implicada es posible agrupar de acuerdo a su aplicación.

- Catálisis homogénea
- Catálisis ácido-base
- Catálisis heterogénea
- Catálisis enzimática

La Catálisis Homogénea tiene lugar cuando los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase, sea líquida o gaseosa. En la catálisis homogénea se tiene un acceso más fácil al mecanismo de reacción y por consecuencia se puede dominar mejor el proceso catalítico correspondiente. Otra ventaja no menos despreciable de este tipo de catálisis es la ausencia de efectos de envenenamiento tan frecuentes en el caso de la catálisis heterogénea, y que obliga a tratamientos costosos de eliminación de impurezas. Uno de los inconvenientes de la catálisis homogénea es la dificultad de separar el catalizador del medio reaccionante, lo que presenta un mayor costo que el de los procesos heterogéneos convencionales (Bowker, M., 1998).

La Catálisis ácido-base fue de los primeros fenómenos catalíticos observados por numerosos investigadores. La constatación de que la presencia de un ácido aceleraba u orientaba ciertas reacciones químicas fue el inicio para una serie de investigaciones realizadas a fines del siglo pasado e inicios de éste, que se tradujeron en una serie de numerosas aplicaciones industriales como la esterificación, la saponificación, la hidrólisis, la halogenación, la condensación, etc.(Bowker, M., 1998).

La Catálisis Enzimática es una disciplina de la enzimología que estudia los mecanismos de catálisis por los cuales las proteínas o ácidos nucleicos con actividad enzimática pueden favorecer la reacción de ciertos sustratos y su conversión en productos (Bowker, M., 1998).

II.1.1 Catálisis Heterogénea

En catálisis heterogénea sólido-fluido, el fenómeno catalítico está relacionado muy particularmente con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador, siendo por supuesto estas propiedades superficiales un reflejo de la química del mismo (Levenspiel, 1975).

Para que el fenómeno catalítico heterogéneo ocurra, es necesaria una interacción química entre el catalizador y el sistema reactivos-productos, esta interacción no debe modificar la naturaleza química del catalizador con la posible excepción de sus características superficiales. Esto significa que la interacción entre el catalizador y el reactivo (o reactivos) se lleva a cabo en la superficie del catalizador y no involucra el interior del sólido. Para que un centro activo pueda iniciar una secuencia de etapas elementales cerrada debe adsorber químicamente moléculas de la fase fluida (gas o líquido). Este tipo de adsorción se conoce como adsorción química la cual está estrechamente ligada al fenómeno catalítico heterogéneo (Levenspiel, 1975).

Para que una reacción catalizada por sólidos tenga lugar, se pueden identificar las siguientes etapas

1. Difusión de reactivos a través de la película límite externa que rodea a una partícula de catalizador.
2. Difusión a través de la estructura porosa del sólido hasta algún centro activo expuesto del catalizador (Figura N° I.1, a y b)
3. Adsorción química de los reactivos (Figura N° I.1, c y d)
4. Reacción en la superficie (Figura N° I.1, e y f)
5. Desorción de los productos (Figura N° I.1, g)
6. Difusión de productos hacia la superficie externa del catalizador (Figura 1-h)
7. Difusión de los productos a través de la película límite hacia el seno del fluido.

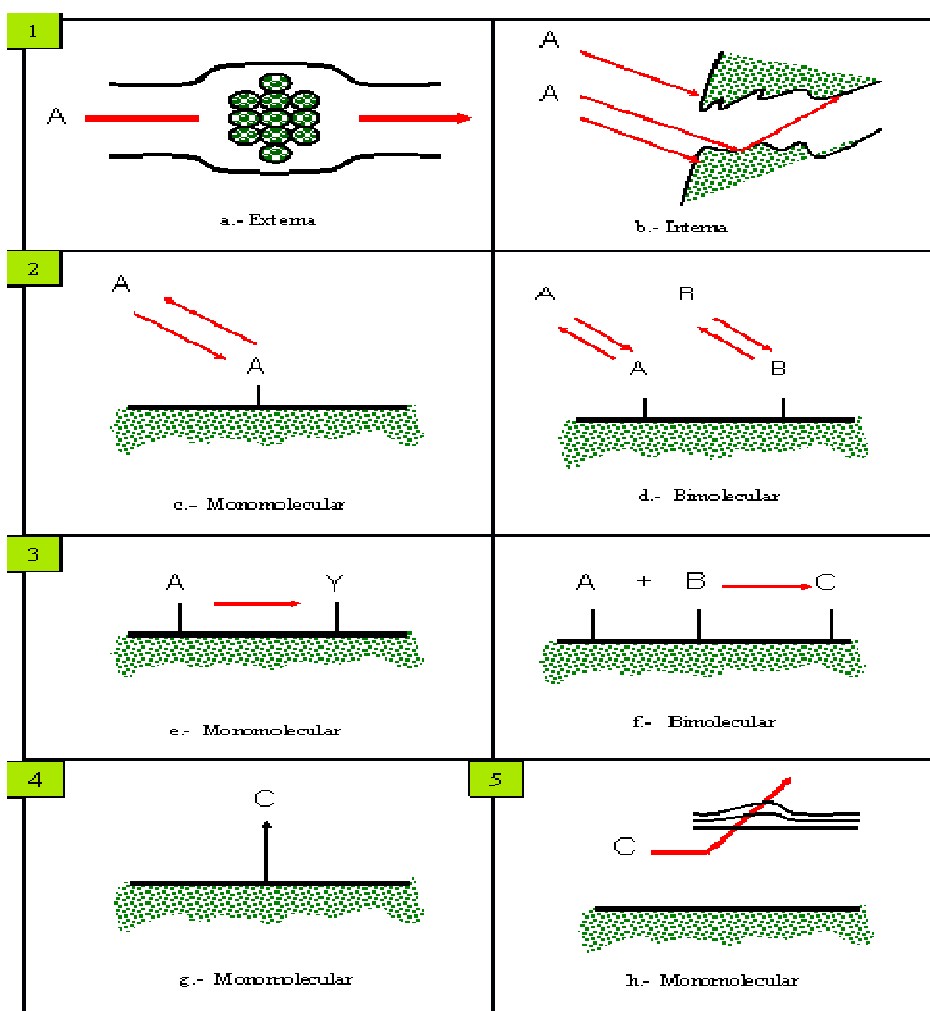


Figura N° II. 1: Etapas de un Proceso de reacción en Superficie

II.1.2 Catalizadores

Cuando la velocidad de un gran número de reacciones permanece sin alterarse químicamente por la presencia de sustancias que no son reactantes originales ni productos finales de la reacción, se define estas sustancias como catalizadores (Levenspiel, 1975).

La principal característica de los catalizadores es que aceleran o retardan (catalizadores negativos) las reacciones pero no afectan al estado de equilibrio; lo que indica que catalizan tanto la reacción directa como la inversa. Los catalizadores funcionan formando complejos químicos superficiales con los reactantes inestables, conocidos como centros activos. Este complejo reacciona para producir nuevos compuestos con disociación del complejo y regeneración del catalizador que estará disponible para la transformación de moléculas adicionales de los reactivos (Levenspiel, 1975).

II.1.2.1.- Características de los Catalizadores:

La actividad que es una medida de su capacidad para acelerar en mayor o menor medida, una determinada reacción, se expresa en moles transformados por segundo por gramo de catalizador o por unidad de superficie específica.

La selectividad que mide la capacidad del catalizador para favorecer la producción de determinados productos. Es siempre importante y a veces resulta ser el factor determinante. La selectividad se expresa como la cantidad transformada de reactante hacia un producto determinado dividido por el total transformado.

La estabilidad del catalizador es una medida de su tiempo de vida y de la producción, en cantidad de productos, que se puede generar en dicho tiempo. La naturaleza fisicoquímica del catalizador es responsable de la estabilidad del mismo (Droguett, E. Sergio, 1983).

II.1.2.2.- Composición del catalizador:

Aunque algunos catalizadores se usen en estado puro, la gran mayoría de ellos están formados por varios componentes, entre los cuales los más importantes son:

- a) **El Agente Activo:** Es propiamente la sustancia catalítica y la que produce la aceleración de la reacción química.
- b) **El soporte:** Es una sustancia, de gran superficie específica y porosidad, cuyo objeto principal es extender el área del agente activo.
- c) **Promotores:** Son sustancias químicas que se agregan al catalizador con el objeto de mejorar sus cualidades. Dichas sustancias son muy poco activas catalíticamente, o no lo son, pero adicionadas a un agente activo aumenta significativamente su eficiencia (Droguett, E. Sergio, 1983).

II.1.2.3.- Características que debe poseer un buen sólido catalítico:

Un catalizador ideal debe satisfacer ciertos criterios de aplicación, tales como: tamaño de partícula óptimo, forma externa, resistencia mecánica, densidad y conductividad térmica. Este criterio está ampliamente determinado por el tipo de reactor dentro del cual se maneja el catalizador.

En términos generales, un buen sólido catalítico usado para el hidrotratamiento de crudos pesados debe poseer las siguientes características:

- Una extensa estructura macroporosa, que permita el acceso de las especies con alto peso molecular, con la finalidad de prevenir una rápida desactivación del catalizador.
- Una buena actividad, selectividad y estabilidad que permitan una mayor eficiencia en los procesos de HDS y HDN.
- Debe poseer una función de hidrogenizante

II.2.- Características generales de los Procesos de Hidrotratamiento

El hidrotratamiento es uno de las tecnologías más utilizadas en los procesos de refinería, está diseñado para remover contaminantes tales como azufre, nitrógeno o metales, con un rango de alimentación que va desde nafta hasta residuos de vacío, y los productos pueden ser usados como combustibles “limpios” en la mayoría de las aplicaciones (Marty, C., 2007).

En estos procesos las variables esenciales son: El tipo de catalizador, el tipo de reactor y las condiciones de operación de este: Temperatura, Presión, velocidad espacial, y relación H_2 / alimentación.

En cuanto al **catalizador**, estos deben poseer dos funciones: Una de craqueo y una hidrogenante. La primera le da acidez a los sólidos y la segunda la presencia de sulfuros de metal. Sin embargo la deposición de metal modifica continuamente el catalizador, variando su acidez y su actividad hidrogenante.

Además deben presentar buena aceptación de metales, lo que significa distribución porosa adecuada, sobre esto existen métodos ya probados, los cuales incluyen en el proceso de preparación del catalizador, la mezcla con una sustancia porógena, que promueve un mayor volumen poroso.

Su resistencia al rompimiento, a los cambios de temperatura y a la erosión debe ser buena. Todo esto debe ser unido a un bajo costo y a la probabilidad de ser regenerable.

Los catalizadores de hidrotratamientos se seleccionan de acuerdo a su eficiencia en determinada reacción, así como también en la relación conversión/costo, como consecuencia, se han estudiado una gran variedad de metales de transición para observar el efecto que estos presentan como promotores en catalizadores de hidrotratamiento. Existen, otros metales que también han recibido atención para su utilización en Hidrotratamiento, tal es el caso del hierro, que posee alta actividad

desmetalizadora, pero su actividad en HDS suele ser pobre comparada con los catalizadores de cobalto-molibdeno.

La búsqueda de catalizadores de bajo costo representa otro enfoque al problema. Catalizadores basados en bauxita y arcillas sometidas a varios pretratamientos han sido propuestos para ello. Igualmente, los nódulos de manganeso, presenta grandes yacimientos en los fondos marinos, representa un recurso potencialmente barato. Estos nódulos han demostrado tener una buena actividad en HDM, inclusive a bajas presiones, aunque también se ha señalado que su actividad es inducida térmica y no catalíticamente (Marty, C., 2007).

En cuanto a los *reactores* usados, son principalmente de lecho fijo o ebullente, del tipo de tres fases. En los de lecho fijo, el fluido es paralelo descendente. Las velocidades usadas son altas. Los reactores operan bajo condiciones de flujo pistón y el catalizador es mojado totalmente por el líquido. Dan altas conversiones por una unidad de lecho catalítico.

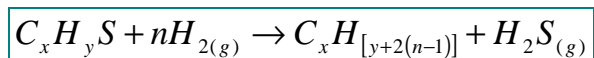
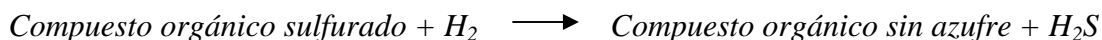
En los reactores de lecho fluidizado se usan catalizadores de pequeño diámetro para minimizar la difusión intrapartícula. Dan una mejor flexibilidad en la mezcla de las fases, recuperación de calor y control de temperatura. Son efectivos cuando la desactivación es rápida. La conversión obtenida es baja, debido a la mezcla axial, siendo posible obtener altas conversiones al utilizar varios reactores en serie. Son mucho más complejos que los de lecho fijo (Marty, C., 2007).

Para los fines de la actividad y la estabilidad del proceso *las variables de operación* se agrupan en dos partes: Velocidad espacial- temperatura y presión-flujo de hidrógeno.

El primer par influye en la selectividad y actividad del catalizador y el segundo en la estabilidad del mismo, ya que controla la formación de coque (Marty, C., 2007).

II.3.- Hidrodesulfuración (HDS)

La HDS es un proceso catalítico de remoción, en presencia de hidrógeno, del azufre contenido en varios compuestos orgánicos presentes en los cortes finales de petróleo, el cual está regido por la siguiente reacción:



La HDS ha sido, por largo tiempo, uno de los procesos más importantes en las refinerías de petróleo. Por consiguiente, esta reacción ha sido estudiada, de manera extensa, presentándose en los últimos años, un gran repunte en su estudio, debido a la implementación de estrictas legislaciones medioambientales, especialmente en lo concerniente al azufre presente en el diesel y gasolina del petróleo

II.3.1.- Reactividad

La reactividad en la HDS depende críticamente del tamaño de la molécula y de la estructura del compuesto que contiene azufre. Debido a esto se ha reportado el siguiente orden de velocidades de desulfuración (Nag, Sapre, Broderick y Gates 1979).



Generalmente, grupos sustituyentes metilos adyacentes al átomo de azufre generan un retardo en la velocidad de reacción de la HDS, mientras que los grupos metilo distantes del átomo de azufre generalmente incrementan la actividad de esta reacción (un efecto atribuido al incremento de la densidad electrónica sobre el átomo de azufre, efecto inductivo), estos mismos grupos adyacentes a este átomo disminuyen la reactividad debido a un efecto estérico. El último efecto esta especialmente marcado para dibenzotiofeno, los compuestos 4-6 dimetil son aproximadamente diez veces

menos activos que los compuestos sin grupo metilo. Esto es importante para el procesamiento de alimentaciones reales debido a que ha sido encontrado que los sustitutos en las posiciones del carbón 4,6 de los dialquildibenzotiofenos se mantienen intactos hasta la etapa final de HDS de petróleo liviano (Topsoe, Clausen y Massoth, 1996)

II.3.2.- Caminos de Reacción

En la literatura, han sido sugeridas dos alternativas de caminos de reacción para la formación de butenos a partir de HDS de tiofenos, como se describe en la Figura N° 2 basados en la presencia de butadieno y en la ausencia de tetrahidrotiofenos en los productos de reacción obtenidos en los estudios realizados a presión atmosférica, Hargreaves y Ross (1979), han propuesto que la vía a través del butadieno, es la ruta principal. Por lo tanto ha sido planteado que el paso inicial de la reacción de HDS es la ruptura del enlace C-S, es decir, la expulsión directa del átomo de azufre. Trabajos realizados por Ruette y Ludena (1981), Rong y Qin (1991), aseveran que los pasos que involucran una hidrogenación parcial previa para la ruptura de los enlaces C-S ocurren con alta probabilidad. Una vía de reacción directa para HDS de tiofenos para obtener butano ha sido propuesta por Startsev y Col. (1988), basado en la ausencia de tetrahidrotiofeno en la fase gaseosa.

Blake y col. en un estudio de tetrahidrotiofeno sobre MoS_2 a bajas presiones, encontraron cantidades sustanciales de tiofeno, así como también de butadieno, por lo cual sugieren mecanismos de reacción para HDS de este compuesto e-b y c-a-b, los cuales se presentan en la Figura N° II.2

Estudios a presiones elevadas, con moléculas altamente análogas al tiofeno, han revelado que se presentan hidrogenaciones intermedias del átomo de azufre, sugiriendo vías o mecanismos paralelos, o aun que la prehidrogenación puede ser necesaria antes que la división de los enlaces C-S ocurra. Por ejemplo Schulz (1984)

reportó que el tetrahidrotiofeno es el principal intermediario en la HDS de tiofenos a altas presiones.

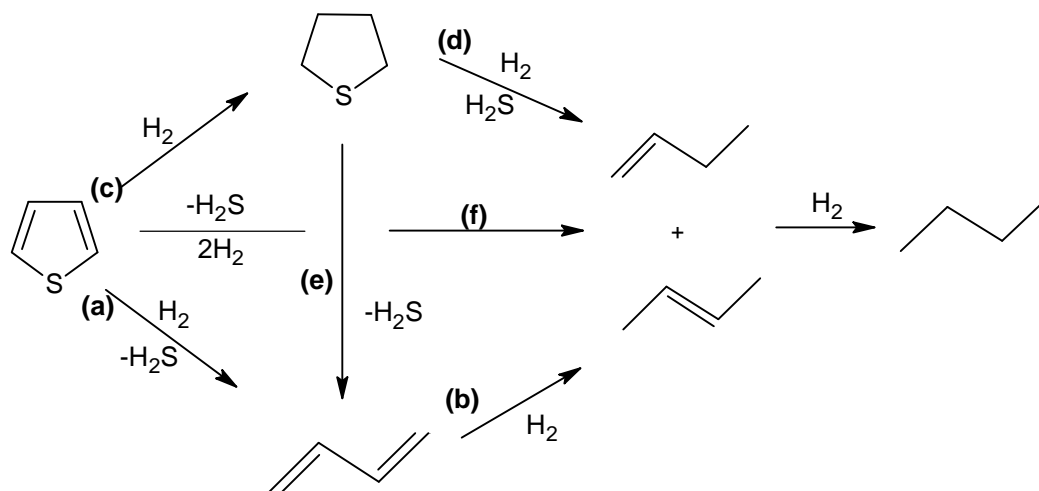


Figura N° II. 2: Caminos de Reacción propuestos para la HDS.

(Topsoe, Clausen y Massoth, 1996)

En resumen, parece que varias de las vías de reacción de la figura coexisten y la contribución relativa de cada una está determinada por las condiciones de reacción especialmente la presión de hidrógeno utilizada.

II.3.3.- Cinética

Vrinat (1983), Massoth, (1977), han publicado resultados sobre la cinética de HDS. La velocidad de reacción propuesta por el modelo de Langmuir- Hinshelwood (L-H), ha sido comúnmente usada para correlacionar la cinética de HDS para tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos. Este tipo de reacciones son capaces de contabilizar la fuente de inhibición observada por los compuestos que contienen azufre y por el H₂S.

En el modelo L-H usualmente se asume que uno de los pasos es lento (paso limitante de la velocidad) y todos los demás pasos están en equilibrio. Generalmente se considera que el paso limitante de la velocidad es la reacción entre las especies orgánicas adsorbidas y las especies de hidrógeno adsorbidas. En la literatura, usualmente se asume un comportamiento de primer orden en hidrógeno. Si el hidrógeno es adsorbido sobre diferentes tipos de sitios provenientes del reactivo orgánico, un término de inhibición y diferentes órdenes en hidrógeno deben ser considerados.

II.3.4.- Adsorción y Sitios de reacción.

Las vacancias aniónicas de azufre han sido consideradas, por largo tiempo, los sitios activos para HDS. En vista de esto, parece lógico sugerir que la adsorción de tiofenos ocurre en estos sitios insaturados coordinadamente (CUS), y que el acoplamiento es a través de átomos de azufre. Durante HDS la molécula de tiofeno adsorbida se verá sometida a reacciones subsecuentes para formar productos de hidrocarburos, liberándose el átomo de azufre localizado en la vacancia original. Este átomo de azufre es seguidamente hidrogenado para formar H_2S y desorbido, regenerándose la vacancia. Este esquema fue discutido por Amberg (1974), y más tarde por la teoría del orbital molecular. El esquema anterior corresponde a un mecanismo de HDS que involucra la expulsión directa de azufre.

La adsorción de tiofeno a través del átomo de azufre ha sido sugerida a partir de estudios de intercambio de Deuterio (D_2), donde el intercambio se lleva a cabo en átomos de carbono adyacentes al átomo de azufre (posiciones α -carbono) implicando un ataque a los enlaces C-S por el grupo superficial S-D, mediante cálculos de Química Cuántica de uno, dos y tres centros de vacancias de MoS_2 , Joffre et al. (1986), han concluido que la adsorción vertical perpendicular a la superficie activa es favorecida sobre la adsorción planar de acuerdo con los mas recientes trabajos de Diez y Jubert (1993). El cálculo del orden de enlace indicó que

la adsorción planar es también posible sobre centros de multivacancia. Sobre la base de la similitud de la hidrogenación de aromático, se puede esperar que la prehidrogenación pueda ser favorecida cuando la adsorción se presenta por enlaces π . Sin embargo Zdrzil (1997), ha indicado que la adsorción planar no tiene que ser exclusivamente vía enlace π , ya que la molécula puede σ -enlazarse con la superficie a través del átomo de azufre debido a que los orbitales σ de este, tienen esencialmente simetría esférica. Cálculos teóricos han llevado a Harris y Chianelli (1984), a concluir que tanto los enlazamientos σ como los π son importantes en la adsorción de tiofeno.

Las consideraciones anteriores sugieren que la adsorción de tiofeno ocurre principalmente en una configuración perpendicular al sitio vacante. Si el mecanismo de HDS posee una expulsión directa de azufre, es razonable asumir la adsorción a través del átomo de azufre; mientras que, si requiere una prehidrogenación, una adsorción planar parece ser la más adecuada. Desikan y Amberg (1964), propusieron dos sitios diferentes, uno exclusivamente para HDS, y otro para la hidrogenación, el cual también tiene efectos para la HDS. Satterfield (1975), modeló la cinética de la HDS de tiofeno basándose en estos sitios diferentes.

II.3.5.- Mecanismos de Reacción

Un gran número de mecanismos detallados para la reacción de HDS han sido propuestos, algunos de estos sugieren diferentes tipos de enlaces entre el compuesto de azufre y los sitios activos, además de la estructura de posibles superficies de los productos intermedios, mientras otros califican el rol específico del hidrógeno o especies como SH (OH) en la secuencia de la reacción.

Un mecanismo para HDS de tiofenos fue propuesta por Lipsch y Schuit (1969), este mecanismo, observado en la Figura N° II.3 involucra una adsorción perpendicular del tiofeno a través del átomo de azufre en una vacancia seguido por el ataque al enlace S-C por el hidrógeno adyacente al grupo OH, formando butadieno como producto

primario. Una hidrogenación subsiguiente del azufre adsorbido conduce a H_2S y a la regeneración del sitio.

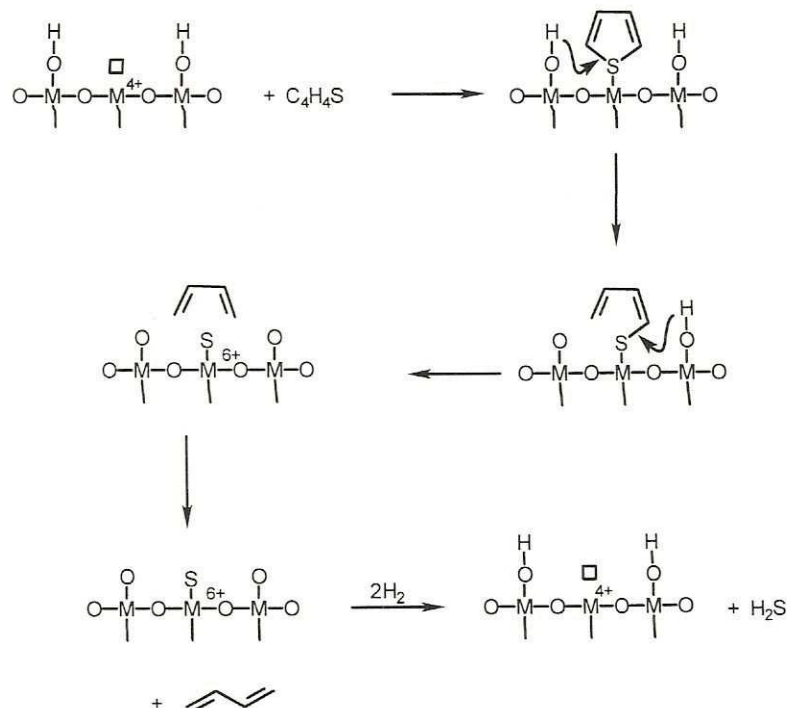


Figura N° II. 3: Mecanismo propuesto para HDS de tiofeno vía adsorción perpendicular.

Fuente: Topsøe, Clausen y Massoth, 1996

Kwart y Col. (1980), sugirieron un mecanismo para HDS de compuestos tiofénicos involucrando una adsorción multi-puntual del reactante, en el cual un enlace $\text{C}=\text{C}$ interactúa con una vacancia, y el átomo de azufre interactúa con una superficie S^{2-} . Estos investigadores argumentan en contra de una adsorción en un punto a través de átomo de azufre basado en la baja basicidad de este átomo en el tiofeno. Sin embargo, tal modo de adsorción no está en concordancia con los cálculos teóricos de las formas de adsorción discutidos anteriormente, además de que no explica el efecto estérico.

Isagulyants et al. (1988), usando los radioisotopos ^{35}S y ^3H , recientemente reportaron que el azufre en el catalizador es reemplazado por el azufre proveniente del tiofeno. Ellos sugieren que existen dos tipos de sitios para HDS contienen átomos de azufre móviles, intercambiables en esta reacción.

Spies y Angelici (1987), propusieron un ataque nucleófilo del tiofeno adsorbido por un grupo Mo-S superficial, conllevando a un butadienolato adsorbido, produciéndose una rápida desulfuración.

Más recientemente, un estudio detallado de HDS de tiofenos y productos asociados, Angelici et al (1989), propusieron al dihidrotiofeno como intermediario en HDS, basado en una rápida conversión a butadieno (Figura N° II.4), ellos sugieren que tanto el 2,3 y el 2,5-Dihidrotiofeno son intermediarios importantes en la reacción. Un mecanismo similar para HDS de derivados del tiofeno (que puede ser aplicable a otros compuestos heterociclicos de 5 miembros), brindado por Delmon y Dallons (1988), involucra la reacción con grupos S-H, la conversión a especies 2,3 semihidrogenadas, y la formación de un enlace C-Mo. Subsecuentes divisiones del enlace C-S se presentan en dos etapas rápidas.

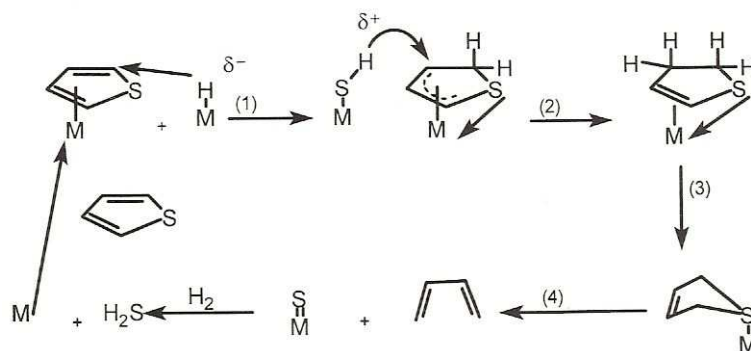


Figura N° II. 4: Mecanismo propuesto para HDS de tiofeno vía dihidrotiofeno intermediario.
(Topsoe, Clausen y Massoth, 1996)

Startsev y colaboradores (1988), propusieron un camino para HDS de tiofeno basado en estudios de catalizadores de complejos de metales de transición. Según su punto de vista, la secuencia de reacción principal para HDS involucra la adsorción en un centro activo, seguido por la hidrogenación de las especies adsorbidas, sin la evolución de productos intermedios, teniendo como producto principal desorbido, el butano. Ellos además propusieron que algunos intermediarios observados (butadieno, tetrahidrotiofeno) provienen de otros sitios no asociados con el mecanismo principal de HDS, debido a esta propuesta se derivan una geometría específica plana-sencilla

asociada con un respectivo catalizador preparado mediante complejos metálicos superficiales.

Ramachandran y Massot (1982), han indicado que una especie carbonácea adsorbida que contiene azufre puede ser un intermediario en HDS de tiofeno. Payen et al. (1982), encontraron evidencia de especies carbonáceas cuando el tiofeno reaccionaba sobre un catalizador sulfurado NiMo/Al₂O₃.

Es ciertamente evidente que no hay una cantidad limitada de propuestas para el mecanismo de HDS, cada propuesta probablemente tiene algún mérito, pero unas están obviamente en conflicto con otras. Realizando un balance, pareciera que los mecanismos de HDS involucran de alguna manera una hidrogenación parcial de los intermediarios, la naturaleza exacta de estos es aún controversial. Por otro lado, parece plantearse una fuerte evidencia de la adsorción del tiofeno a través del átomo de azufre, y que la hidrogenación ocurre vía grupos S-H especialmente híbridas. También debería ser resaltado que todos los mecanismos anteriores están basados en resultados con tiofenos a bajas presiones (atmosférica). A altas presiones de hidrógeno, el mecanismo de HDS puede ser bastante diferente como para tener de primer intermediario al tetrahidrotiofeno en vez del butadieno. Obviamente todavía existe la necesidad de mayores evidencias experimentales para los pasos básicos propuestos, especialmente bajo condiciones de alta presión y con compuestos bastante análogos al tiofeno.

II.3.6.- Catalizadores de Hidrodesulfuración

En general, los catalizadores de HDS están formados por mezclas de óxidos de metales de los grupos VIB y VIIIB de la tabla periódica. En principio cualquier catalizador de hidrogenación puede emplearse, pero el uso industrial de catalizadores de HDS está restringido principalmente a mezclas de óxidos de molibdeno y cobalto soportados sobre alúmina, en segundo lugar se encuentran las mezclas de óxidos de

molibdeno y níquel, y en tercer lugar las mezclas de tungsteno con óxido de cobalto o con óxido de níquel. (Gates, Katsen y Schuit, 1979).

La razón de utilizar óxidos binarios se debe a que han resultado ser más eficientes como catalizadores, presentando una actividad que no presenta cada óxido por separado, siendo este conocido como efecto sinergia, generalmente el molibdeno y el tungsteno son considerados las especies activas, y al níquel y al cobalto se les atribuye el papel de promotores, sin embargo, recientemente tales denominaciones tienden a invertirse, y se ha tratado de explicar en base a una correlación lineal de los calores de formación de los sulfuros con los calores de absorción (Gates, Katsen y Schuit, 1979).

Todo lo anterior bajo condiciones catalíticas, se relaciona tanto a la fácil formación de vacancias de azufre como al a fuerza de enlazamiento de la moléculas que poseen azufre a la superficie.

Los metales están generalmente soportados en un material supuestamente inerte de alta área superficial (alúmina, sílica, etc), con el fin de dispersar mejor los metales activos y por ende aumentar la actividad, así como aumentar la resistencia mecánica y térmica de los catalizadores, sin embargo, se ha encontrado que el soporte juega un rol importante sobre la actividad catalítica. (Laine, Severino y Labady, 1994)

II.3.6.1.- Preparación

Los catalizadores de HDS son generalmente preparados por métodos de impregnación. Esta técnica consiste de varios pasos; primero, la colocación del soporte en una solución con las sales inorgánicas de los metales de interés, con el fin de que estos se adsorban en la superficie. Es deseable que estas sales sean muy solubles, que se descompongan fácilmente y que no dejen residuos contaminantes. Segundo, un secado a baja temperatura para eliminar el solvente y tercero, una

calcinación a temperaturas entre 400-500°C para transformar las sales en óxidos, los cuales son bastantes estables. (VanGestel, Leglise y Duchet, 1994)

El método anteriormente descrito puede ser modificado y la mayoría de los cambios importantes se encuentran protegidas por patentes, obviamente el método de preparación influirá notablemente en la actividad para la reacción de Hidrodesulfuración.

II.3.6.2.- Activación

Para activar los catalizadores de HDS se deben someter a un proceso previo de sulfuración que transforma a los óxidos en sulfuros, esta etapa lleva a la formación de la fase activa de un catalizador y se realiza “in situ” en el mismo reactor donde luego se ha de procesar el crudo (Konings et al., 1978). Esta sulfuración se puede realizar con una mezcla de un compuesto sulfurado como H₂S, CS₂, etc., diluido en hidrógeno o con la misma alimentación a procesar. Se ha estudiado la sulfuración de los catalizadores de HDS con polisulfuros de alquilo, según este estudio, este método es comparable con la manera usual de sulfuración (VanGestel, Leglise y Duchet, 1994).

El estudio de los sulfuros de los metales de transición (ob. cit) ha servido como herramienta para proponer cuáles especies sulfuradas forman parte de la fase activa. Hay muchos estudios que han comprobado que durante el paso de la sulfuración se forman cristales de MoS₂ (o de WS₂), estos productos como tal están favorecidos termodinámicamente, además se postula la idea de que forman parte importante de la fase activa, sin embargo, la naturaleza exacta de este compuesto en su forma activa no se ha logrado determinar.

Eltzner, Breysse, Lacroix y Vrinat (1986) y Muller et al. (1990) estudiaron la utilización de compuestos ya sulfurados en la preparación de catalizadores para HDS. Un método prometedor para la preparación de catalizadores de HDS, pudiera ser

aquel donde se utiliza directamente un compuesto tipo “agregado metal-azufre” o complejo tiometalato como precursor depositado sobre un soporte. Estos compuestos contienen enlaces metal-azufre de diferentes tipos que pueden influir en el mecanismo de formación de la especie activa.

II.4.- Características Generales de los Carburos y Nitruros de Metales de Transición

Los carburos y nitruros de metales de transición poseen propiedades físicas, químicas, electrónicas y catalíticas únicas. Estos son conocidos por su dureza, resistencia, y los altos puntos de fusión, característicos de los materiales cerámicos. También poseen propiedades magnéticas y electrónicas similares a los de los metales (Pierson 1996). Suelen adoptar simples estructuras cristalinas, como de cúbico centrado en las caras (fcc), cúbico centrado en el cuerpo (bcc), o simple estructura hexagonal (hex), con los elementos metaloides que ocupan los espacios intersticiales entre los átomos de metal. Por esta razón, los nitruros y carburos metálicos son a menudo denominados aleaciones intersticiales.

La primera síntesis de nitruros y carburos de metales de transición se deriva de procesos metalúrgicos a altas temperaturas y como resultados generales se obtuvieron sólidos de baja superficie específica (Sg). El desarrollo de un método de Síntesis a Temperatura Programada en condiciones más moderadas fue de vital importancia para las aplicaciones en catálisis (Boudart y Volpe, 1985). La utilización de este método permite un equilibrio óptimo entre las tasas de síntesis y sinterización y ha dado lugar a productos con alto Sg.

Esta clase de compuestos ha mostrado un excelente potencial para ser usados como catalizadores en Hidrodesulfuración e Hidrodesnitrogenación, obteniéndose, para ambas, resultados comparables con los catalizadores comerciales, y para esta última una mayor selectividad en la formación de productos aromáticos (Oyama y Schlatter, 1988).

Los carburos y nitruros de metales de transición, también han sido ampliamente estudiados en reacciones de isomerización de alcanos, hidrogenólisis (Neylon, Choi, Kwon, Curry y Thompson, 1999) síntesis de amoníaco, hidrogenación de etileno (Afanasiev, 2002), metanación de CO (Oyama, 2000) entre otras.

Kwon, Thompson, Eng y Chen en el año 1999, encontraron que los carburos y nitruros del grupo VB fueron más selectivos a la deshidrogenación de alcanos pero con menor actividad que aquellos del grupo VIB, siendo estos últimos muy activos en este tipo de reacciones. Además se ha encontrado que los carburos y nitruros de metales del grupo VIB contienen pequeñas cantidades de microporos, en cambio los compuestos de los metales del grupo VB presentaron alta densidad de poro, la cual se encuentra en el rango de los mesoporos (Neylon et al, 1999).

II.4.1.- Carburos de Metales de Transición

El carbono forma compuestos con la mayoría de los elementos de la tabla periódica, pero por convención, se denomina carburos a aquellos compuestos formados solo por carbono y otro elemento, con menor o igual electronegatividad (Pierson 1996).

Los metales de los grupos IV-VIB forman carburos intersticiales, ya que la diferencia de electronegatividad entre los dos elementos del carburo es muy grande, y el carbono tiene mayor tamaño que estos metales, permitiéndole permanecer en los intersticios de la estructura, lo cual los lleva a formar combinaciones no estequiométricas. Son compuestos cristalinos y sus enlaces son particularmente covalentes, iónicos, pero mayormente metálicos, lo cual explica por qué estos carburos presentan un gran parecido con los metales. Como aleaciones metálicas, su composición es a menudo indeterminada y su conductividad eléctrica y térmica es muy alta, además, tienen altos puntos de fusión y elevada dureza, esto aunado a que son compuestos químicamente inertes.

En la Tabla N° II.1 se presentan las principales características y propiedades de los carburos de vanadio y molibdeno:

Tabla N° II.1: Características y Propiedades de los Carburos de Vanadio y Molibdeno

| | | |
|----------------------------------|---|--|
| Fases y Parámetros estructurales | α V ₂ C Ortorómbica β V ₂ C hexagonal VC fcc | α MO ₂ C: Ortorómbica β MO ₂ C: hexagonal, MoC: hexagonal encima de 1655°C y cúbica por encima 1960°C |
| Peso Molecular | V ₂ C: 113.89 g/mol VC: 62.95 g/mol | Mo ₂ C: 203.91 g/mol MoC 107.96 g/mol |
| Densidad | V ₂ C: 5.75 g/cm ³ VC: 5.65 g/cm ³ | β MO ₂ C: 9.06 g/cm ³ MoC: 9.15 g/cm ³ |
| Color | Gris | Gris |
| Punto de Fusión | 2830°C | 2520°C (Funde sin descomponerse) |

Fuente: Handbook of Refractory Carbides and nitrides- Hugh O. Pierson

II.4.2.- Nitruros de Metales de Transición

Al igual que el carbono, el nitrógeno forma compuestos con la mayoría de los elementos de la tabla periódica, y de la misma manera se denominan nitruros a aquellos compuestos que contienen elementos de menor o igual electronegatividad, igualmente, los elementos de los grupos IV-VIB forman los nitruros intersticiales, ya que la diferencia de electronegatividad entre el nitrógeno y el metal es grande y esto hace que exista una gran diferencia entre los radios atómicos, así que los átomos de nitrógeno se sitúan fácilmente en los intersticios de la estructura.

Como los carburos, los nitruros intersticiales poseen, en algunos casos, enlaces covalentes e iónicos, pero en su mayoría los lazos son metálicos, lo que les proporciona características metálicas tales como altas conductividades térmicas y eléctricas. Además estos materiales presentan altos puntos de fusión y elevada dureza, e igual que los carburos poseen alta resistencia química. Y pueden ser utilizados en variadas aplicaciones industriales, pero solo los nitruros de los grupos IV y V son considerados materiales refractarios.

Igual que el caso de los carburos, los compuestos de vanadio y molibdeno poseen las mismas características que los nitruros intersticiales, a continuación, en la Tabla N° II.2 se presentan las características y propiedades de estos compuestos:

Tabla N° II 2: Características y Propiedades de los Nitruros de Vanadio y Molibdeno

| | | |
|----------------------------------|---|---|
| Fases y Parámetros estructurales | β -V ₂ N (hcp) δ -VN _{1-x} (fcc) δ -VN _{0,8} (hex) | γ -MoN _{1-x} (fcc) β -Mo ₂ N (hex) δ -MoN (hcp) |
| Peso Molecular | V ₂ N: 115.89g/mol VN: 64.95g/mol | Mo ₂ N:205.87 g/mol MoN:109.95 g/mol |
| Densidad | VN: 6.05 g/cm ³ | MoN: 9.5 g/cm ³ |
| Color | Marrón | Gris |
| Punto de Fusión | 2177°C (descompone) | 1750°C |

Fuente: Handbook of Refractory Carbides and nitrides- Hugh O. Pierson

II.4.3.- Obtención de Nitruros y Carburos de Metales de Transición:

Algunos de los métodos de obtención utilizados por numerosos investigadores en los últimos años se presentan a continuación:

Método de descomposición térmica:

Este método fue estudiado para la síntesis de MoN a través de la descomposición de la molécula precursora. El precursor es preparado mezclando una solución de sal de Molibdeno con una solución de un agente acomplejante, la Hexametilentetramina (HMTA). El sólido obtenido es calentado en un reactor de cuarzo en presencia de una corriente de argón, la temperatura es incrementada linealmente y luego de alcanzar el valor máximo debe mantenerse en ese valor por 2h, finalmente el producto se enfría y se pasiva utilizando argón (Afanasiev, Pavel., 2002).

Este método también se utilizó para la obtención de nitruros y carburos bimetalicos de metales de transición, donde el precursor en este caso es obtenido por combinación de una solución de sal de Molibdeno, con una solución de sal de cobalto o de níquel y HMTA bajo agitación

Los carburos y nitruros bimetálicos son preparados por descomposición térmica del precursor, siguiendo las mismas condiciones que para los sólidos monometálicos, Después del enfriamiento el material es pasivado por 2h por una corriente de fluido de nitrógeno saturado con agua. La pasivación es realizada para prevenir la oxidación del material (Chouzier, Afanasiev, Vrinat, Cseri y Roy-Aubrger, 2006).

Estudios posteriores han utilizado este método en la obtención de nitruros y carburos de metales de transición de los grupos IV, V y VI.

Método de la Reacción de Metatesis:

La reacción de metátesis puede ser usada para sintetizar diferentes nitruros de metales de transición (TaN, Mo₂N, CrN) a condiciones ambientales. Esta reacción se realiza bajo condiciones de atmósfera inerte y se genera a alta presión y alta temperatura, limitándose síntesis a pequeñas escalas.

Esta reacción de metatesis tiene lugar en menos de 1 segundo, por lo cual, el gas nitrógeno producido por la descomposición de los reactantes puede no ser suficiente para formar los nitruros, por otro lado, tanto el CrN y Mo₂N tiene un corto rango de estabilidad en comparación a los nitruros del grupo 4 y 5 (O'Loughlin, Wallace, Knox y Kaner, 2000).

Método de Reacción a temperatura programada del Óxido Precursor:

La síntesis involucra la transformación directa de un óxido para la obtención un carburo o nitruro, y esta se lleva a cabo en dos etapas; primero la temperatura del reactor es incrementada una tasa fija de calentamiento y al alcanzar la temperatura deseada se mantiene fija por un tiempo determinado. El incremento de temperatura puede hacerse en uno, dos o tres etapas con tasas de calentamiento fijas o variables.

Usando gas CH₄/H₂ como reactivo en la preparación de Mo₂C, en la primera etapa solo se produce agua y el precursor se reduce a MoO₂. En la segunda etapa se forma

más agua pero con metano, concluida la reducción simultánea, ocurre la carburización.

Si se usa NH_3 puro como reactivo, el nitrógeno reemplaza al oxígeno con la mínima perturbación de los átomos de molibdeno, al reemplazar átomos de oxígeno por átomos de nitrógeno no hay fase intermedia MoO_2 , sin embargo, la transformación podría ocurrir a través de la formación del oxinitruro (Ramanathan y Oyama, 1995).

Método de alta temperatura

La preparación involucra la vaporización de componentes metálicos volátiles del precursor a bajas presiones bajo atmósfera de N_2 o NH_3 , utilizando un haz de electrones, en una campana de vidrio que contiene hidrocarburos.

Variando la composición de la atmósfera dentro del reactor ($\text{C}_3\text{H}_8/\text{H}_2$, CO/H_2) y/o el precursor ($\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$, WCl_6), es posible preparar varios carburos y oxicarburos.

Este método utiliza la combinación de altas temperaturas y corto tiempo de contacto en la síntesis, la cual está limitada por la difusión y es complicada por la formación de varias fases y composición de productos, esta síntesis genera productos de poca área superficial.

El problema de este método es el bajo rendimiento del producto que se puede lograr, pero tiene la ventaja de la excepcional estabilidad termodinámica de los carburos y nitruros (Oyama, S.T., 1992).

Método de carburización:

Este método se basa en la carburización de un sólido con un agente gaseoso, entre los cuales se pueden utilizar, CO puro o hidrocarburos (HC) y mezclas (CO/CO_2 , CO/H_2 , HC/H_2), este método requiere de altas temperaturas.

El problema frecuente en la carburización es la deposición de carbono amorfo o de grafito en la superficie del catalizador, la cual se puede controlar usando una mezcla de gases que termodinámicamente no favorezcan la producción de carbono libre. El éxito de la síntesis puede ser muy sensible a la composición del gas (Oyama, S.T., 1992).

ANTECEDENTES

En marzo de 1988, S.Ted Oyama y James C. Schlatter; Joseph E. Metcalfe y Joseph M. Lambert, Jr., hicieron estudios sobre la preparación y caracterización de carburos y nitruros de metales de transición utilizando el método de Reacción a Temperatura Programada. En la síntesis del carburo el proceso se dio en dos etapas; la primera involucró la reducción del óxido de metal (TiO_2 a Ti_2O_3 en el caso del titanio) a una temperatura 1270K; la segunda etapa incluye la reducción/carburización del óxido de metal a carburo de metal (Ti_2O_3 a TiC en el mismo caso), lo cual fue un proceso lento, que ocurrió a una temperatura superior de 1410K. De la experimentación se obtuvieron productos con mayor área superficial.

En febrero de 1992 Rajat Kapoor y Ted Oyama estudiaron la síntesis de nitruros de vanadio con gran área superficial por el método de Reacción a Temperatura Programada. En este procedimiento la temperatura se estabilizó en dos etapas, la primera temperatura se alcanzó rápidamente, para luego en forma lenta y uniforme se llegar a la temperatura T_{max} (la cual está en un rango de 837–1073K). Durante la reacción ocurrió la reducción inicial de varios sub-óxidos e inmediatamente ocurrió la nitración de VO a VN. De este estudio se obtuvieron nitruros con alta área superficial ($90\text{m}^2/\text{gr}$).

A mediados de 1992 S.T. Oyama estudió la preparación y propiedades catalíticas de nitruros y carburos de metales de transición por tres métodos distintos. El primero de ellos es el método de Alta Temperatura, en el cual los nitruros de metales de transición fueron preparados por vaporización de componentes metálicos volátiles de precursor a baja presión en gas N_2 o NH_3 . Los nitruros y carburos obtenidos por este método poseían una gran estabilidad termodinámica, sin embargo el producto que se obtuvo era de bajo rendimiento.

El segundo método es el de Reacción a Temperatura Programada, en el cual la síntesis involucró la transformación directa de un óxido para un carburo o nitruro. En

el caso de los carburos se usó gas CH_4/H_2 como reactivo; en la primera etapa solo se produce agua y la reducción del óxido de metal, en la segunda etapa se formó más agua y se concluyó la reducción ocurriendo en forma simultánea la carburización. En el caso de los nitruros, el proceso es similar, usando en este caso NH_3 puro como reactivo.

El último de los métodos estudiados es el de carburización, el cual es un método que requería altas temperaturas para que ocurriera la carburización de un sólido con un agente gaseoso. El problema frecuente de la carburización fue la deposición de carbono amorfo o de grafito en la superficie del catalizador.

De estos estudios se concluyó que los carburos y nitruros de metales de transición pueden tener actividad semejante que los metales del grupo VIII, sin embargo su comportamiento catalítico es altamente influenciado por la composición de la superficie. Por otro lado se obtuvieron carburos y nitruros de gran área superficial con el método de Reacción a Temperatura Programada (un rango de 50-90 m^2/gr para los carburos y 225 m^2/gr para los nitruros).

En junio de 1993 Hiroshi Abe, Tsk-Keung Cheung y Alexis T. Bell, realizaron estudios sobre la actividad de los nitruros de metales de transición para los hidrotratamientos. La síntesis consistió en la reducción del óxido del metal precursor, usando amoníaco como reactivo en la preparación de los nitruros. En la reducción la temperatura aumentó de 395°C a 623°C en un período de 3.5 horas, esta temperatura se mantuvo por 1 hora; luego fue incrementada a 723°C en un periodo de 3 horas y esta a su vez se incrementa hasta 973°C en 1 hora, para finalmente mantenerse este valor constante por 1 hora. Los nitruros obtenidos por este método exhibieron una significativa actividad para Hidrodesnitrogenación, esta actividad decrece en el siguiente orden: $\text{Mo}_2\text{N} > \text{W}_2\text{N} > \text{VN}$.

En septiembre de 1994, C. Charles Yu, S. Ramanathan, Fawzy Sherif y S. Ted Oyama, estudiaron las características catalíticas, estructurales y superficiales de

oxinitruros bimetálicos V-Mo para hidrogenación, haciendo uso del método de Reacción a Temperatura Programada, ya que este método ha sido estudiado desde 1980 y se ha demostrado que haciendo uso del mismo se obtienen carburos y nitruros de gran área superficial. Para la síntesis se utilizó una corriente de gas amoníaco, empleando una tasa de calentamiento de 5K/min hasta alcanzar la temperatura $T_f=1037K$, finalizada la reacción la muestra fue pasivada con una mezcla de 0,5% O_2 -99,5% He. Los oxinitruros obtenidos por este método ($V_{2.0} Mo_{1.0} O_{1.7} N_{2.4}$) demostraron tener mayor actividad hacia la hidrogenación de quinolina y mayor área superficial ($74m^2/gr$) que los nitruros convencionales (VN, Mo_2N).

En agosto de 1995, S. Ramanathan y S.T.Oyama estudiaron los nitruros y carburos de metales de transición para probar su actividad en reacciones de hidrotreatmento, por el método de Reacción a Temperatura Programada. La síntesis fue llevada en dos etapas, en la primera etapa la temperatura en el reactor fue incrementada 10K/min hasta 523K; en el segundo estado la temperatura aumentó linealmente hasta la temperatura final (1148°C para VN). De los resultados obtenidos se determinó que el Mo_2C muestra mayor actividad para HDN que el resto de los catalizadores obtenidos por esta vía, mientras que el VN exhibe excelente actividad y selectividad en la reacción de HDO. La secuencia en actividad hacia la reacción de HDS es el siguiente: Ni-Mo/ Al_2O_3 > Mo_2C > WC > Mo_2N > NbC > VC > VN > TiN y es el mismo orden que el observado para el HDN, grupo6 > grupo5 > grupo4.

En el año 2000, Jennifer L. O'Loughlin, Charles H. Wallace, Meredith S.Knox y Richard B. Kaner, estudiaron la síntesis de nitruros de cromo, molibdeno y tantalio, por la reacción de metátesis, esta reacción se llevó a cabo a condiciones ambientales, aplicando suficiente presión antes de iniciarse la reacción. El material producido fue altamente cristalino, pero con baja área superficial, sin embargo algunos de estos nitruros particularmente el Mo_2N demostró ser un material potencialmente catalítico.

En febrero de 2002 Pavel Afanasiev, estudió una nueva ruta de síntesis para el nitruro de molibdeno (Mo_2N) a partir del método de Descomposición Térmica. Este

método se basa en la descomposición de la molécula precursor (sal del metal), en el cual la temperatura es incrementada linealmente en una tasa de calentamiento de 10°C/min y luego debía mantenerse en un determinado valor por 2 horas (los estudios se realizaron utilizando un rango de temperaturas entre 500-800°C). Los resultados muestran que a mayor temperatura el sólido tiene mayor pureza y tiene un alto rendimiento, a bajas temperaturas se encuentran cantidades considerables de carbón y oxígeno las cuales pueden ser eliminadas con el incremento de la temperatura. Por otro lado, el área superficial específica decrece con el aumento de la temperatura. Sin embargo la gran dispersión de nitruros en todas las muestras obtenidas presenta un interés considerable para aplicaciones como catalizador.

En febrero de 2003 Rodríguez S., Patrick A., Pfaff, Carolina y Brito, Joaquín, estudiaron las propiedades superficiales, estructurales y catalíticas de carburos y nitruros de vanadio por el método de Reacción a Temperatura Programada, partiendo de la sal monovanadato de amonio. Para la síntesis del carburo se utilizó una mezcla CH₄/H₂ 20/80 y NH₃ al 100% para el nitruro. En el caso del sulfuro se preparó añadiendo ácido clorhídrico y sulfuro de amonio. Los catalizadores obtenidos se probaron en HDS, HID y HDN. Los resultados mostraron que el carburo de vanadio mostró la mejor conversión en las reacciones estudiadas, seguido por el sulfuro de vanadio en HDI y HDN y finalmente el nitruro de vanadio.

En marzo de 2005 P. Schaaf, M. Kahle y E. Carpené, obtuvieron carburos y nitruros por síntesis directa con irradiación de pulsaciones láser en atmósfera reactiva, además investigaron la nitruración y carburización en Fe, Al, Ti, Si, con diferentes tipos de pulsos láser. El proceso de pulsos láser de aluminio, hierro y silicón en nitrógeno reactivo o atmósfera de metano, fue un método eficiente de incorporación de nitrógeno y carbono y representó otra alternativa para las técnicas de nitruración y carburización. Los análisis mostraron que los parámetros que tuvieron influencia en la estructura y propiedades mecánicas de los materiales fueron los números de pulsos

láser, la presión del gas, la duración del pulso y la longitud de onda, sin embargo existen componentes que no pueden ser sintetizados por esta técnica.

En junio de 2006 Sandra Chouzier, Pavel Afanasiev, Michel Vrinat, Tivadar Cseri y Magalie Roy-Auberger estudiaron la síntesis de carburos y nitruros bimetálicos de metales de transición por Descomposición Térmica del precursor (el cual era una mezcla de una sal de molibdeno con una sal de cobalto y hexametilentetramina (HMTA). En la síntesis el precursor se calentó con una corriente de gas hasta una temperatura que estaba en el rango 823-1123K. Finalmente, el material fue pasivado por 2 horas con una corriente de nitrógeno saturada de agua, esto se hace con el fin de prevenir la oxidación de la muestra. Los resultados obtenidos muestran que la naturaleza de la fase obtenida depende de la composición del precursor y de la naturaleza del gas usado durante la descomposición. El avance de esta técnica está en que el sólido obtenido posee gran área superficial (entre 90-110m²/gr) para aplicaciones catalíticas.

En Enero de 2008, Piotr Krawiec, Rabi Narayan Panda, Emanuel Kockrick, Dorin Geiger y Stefan Kaskel sintetizaron nitruros de vanadio-molibdeno (V-Mo-N), vía nitruración de aminas intercaladas en una espuma de mezclas de óxidos binarios o ternarios. La síntesis se realizó en tres etapas, la primera de ellas fue la preparación de óxidos ternarios, este proceso se llevo a cabo a 700°C. El segundo paso fue la preparación de nitruros ternarios vía óxido-nitración, para lo cual se utilizó un flujo de amoníaco de 1047 cm³/min, hasta alcanzar una temperatura de 800°C. El producto es pasivado con una mezcla de O₂/N₂. La última etapa, la nitruración ternaria vía ruta de espumas, ocurrió con un flujo de amoníaco de 170cm³/min, a una tasa de calentamiento de 120°C/min, hasta que alcanzó 800°C. Los productos obtenidos poseen mayor selectividad y área superficial que los obtenidos vía nitruración directa, un ejemplo es el caso del V₄MoN_y que por nitración directa tuvo un área de 55m²/gr, en cambio vía espumas (V₄MoN_y-FS) se obtuvo un área de 198m²/gr.

CAPÍTULO III
METODOLOGÍA

III.- Metodología

Para una mejor comprensión de esta investigación que tuvo como objetivo *sintetizar carburos y nitruros de vanadio y vanadio-molibdeno para la hidrodesulfuración de tiofenos* y de acuerdo a la documentación realizada previamente, el procedimiento experimental se dividió en las seis etapas que se presentan a continuación:

III.1.- Preparación de Precursores

Los precursores que se utilizaron en la investigación se prepararon por disolución, para ello se pusieron en contacto soluciones de sales de vanadio, y molibdeno, utilizando hexametilentetramina ((CH₂)₆N₄ - HMTA) como agente acomplejante, las sales de los metales que se utilizaron, fueron las siguientes:

- a) Metavanadato de Amonio (NH₄VO₃)
- b) Heptamolibdato de Amonio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O)

Para la preparación del precursor bimetalico, primero se realizaron los cálculos estequiométricos a partir de una relación 1:1 de los metales en cuestión.

Se pesaron 8,5192 g de heptamolibdato de amonio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) lo equivale a 0,05 moles de molibdeno, esta sal fue disuelta en un beaker con 70 ml de agua destilada, calentándose hasta 110°C en una plancha de calentamiento durante 45 minutos bajo agitación constante a 130 rev/min.

En el caso del metavanadato de amonio (NH₄VO₃) se pesaron 5,8287g, equivalentes a 0,05 moles de vanadio, la cual se disolvió en agua destilada bajo el siguiente procedimiento:

1. Se agregaron 70 ml de agua destilada en un beaker y se dejó calentar en una plancha de calentamiento durante 2 horas a 110°C bajo agitación constante a 130 rev/min.

2. Se agregaron 50 ml adicionales de agua destilada y 1 ml de Ácido Oxálico (1M) para favorecer la disolución de la sal en el agua, se dejó por 1 hora, luego se retiró lo que hasta el momento se había disuelto.
3. Se añadieron 30 ml de agua destilada y 1 ml de Ácido y se dejó calentar por 2 horas hasta que la sal se disolvió completamente en el agua.

Se pesaron 14,3665 g de (HMTA), la cual fue disuelta en 20 ml de agua. Posteriormente se mezclaron las soluciones de las sales de vanadio y molibdeno y luego se adicionó el agente acomplejante. Esta solución se calentó durante 4 horas a 110°C para evaporar el solvente, luego se dejó reposar por media hora para llevarlo a la etapa de congelamiento por 8 horas, de manera de garantizar que precipitara la mayor cantidad de muestra posible. Finalmente el precipitado se filtró y secó en una estufa a 110°C por 1 hora.

Para los precursores monometálicos se siguió el mismo procedimiento y se utilizó la misma cantidad de ambas sales, con la salvedad de que cada una de las soluciones de dichas sales fueron mezcladas por separado con la solución del agente acomplejante (HMTA), y de esta manera se obtuvieron los dos precursores necesarios para las síntesis respectivas.

III.2.- Caracterización del Precursor.

El sólido obtenido en la etapa anterior fue sometido a un análisis químico a fin de conocer las proporciones en que se encontraban elementos como V, Mo, C, H, O y N en los mismos, para así proponer la fórmula molecular del compuesto obtenido.

Se utilizó el *Análisis Elemental* utilizando (Elemental Analyzer EA-1018 ubicado en el Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas) para determinar el contenido de C, H y N. Para ello, este método analítico se basa en la oxidación completa e instantánea de la muestra, que transforma todos los compuestos en productos de combustión. Los gases resultantes de la reacción son transportados mediante el gas

portador (He) a través de un tubo de reducción, y después selectivamente separados en columnas específicas para ser luego desorbidos térmicamente. Finalmente, los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica que origina una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla.

En el caso de los metales V y Mo, la caracterización se llevó a cabo por *Espectroscopia Inductiva de Plasma Acoplado (ICP)*, la cual presenta la posibilidad de obtener límites de detección en el rango de las partes por trillón para la mayor parte de los elementos de la tabla periódica, generalmente 2-3 órdenes de magnitud menores que con la espectroscopia de emisión atómica.

El Plasma de Acoplamiento Inductivo ICP (Inductively Coupled Plasma) se obtiene por la acción de una corriente de alta frecuencia que genera un campo magnético oscilante hasta el que se lleva el gas que va a sustentar el plasma.

Estos campos magnéticos provocan la aparición de iones y electrones que se mueven siguiendo trayectorias anulares acelerados por efecto de alternancia de los campos magnéticos, produciéndose por efecto Joule una liberación de energía calorífica que permite alcanzar temperaturas de hasta 10.000 K en el interior de las zonas de máxima corriente circular. De esta forma se consigue una configuración toroidal del plasma confinado en el campo magnético con una fuerte intensidad luminosa radiante que se denomina, por semejanza, «llama».

Físicamente el plasma se confina en un conjunto de 3 tubos concéntricos (generalmente de cuarzo) abiertos por un extremo a la presión atmosférica. El tubo interior denominado «inyector», se utiliza para hacer llegar el aerosol a la muestra hasta el interior de la «llama» del plasma. Los otros dos tubos forman una corona cilíndrica a través de la cual se transporta el argón que sustenta el plasma en régimen de turbulencia. Este argón tiene la doble misión de mantener el plasma y de refrigerar las paredes del tubo exterior, a fin de evitar su fusión por las elevadas temperaturas alcanzadas en la «llama».

III.3.- Preparación de Nitruros Metálicos

Para la obtención de los nitruros de vanadio (V_aN_b), molibdeno (Mo_cN_d) y vanadio-molibdeno ($V_eMo_eN_f$), se utilizó el método de Reacción a Temperatura Programada (RTP), dicha reacción se llevó a cabo en un reactor de cuarzo haciendo fluir amoníaco (NH_3) como gas de síntesis.

En el desarrollo de este procedimiento, y a fin de conocer las condiciones óptimas de síntesis se manipularon las siguientes variables:

a) Temperatura de Tratamiento:

- 500°C
- 600°C
- 700°C

b) Tiempo de Tratamiento:

- 1h
- 2h
- 3h

c) Flujo de Gas de Síntesis:

- 100 mL/min
- 150 mL/min
- 200 mL/min

d) Tasa de Calentamiento:

- 5 °C/min
- 10°C/min
- 20°C/min

Para todos los casos, se pesaron 2g de la sal precursora, que fueron introducidos en un reactor de cuarzo de lecho fijo, el cual se insertó en un horno tubular vertical THERMOLYNE TUBE FURNACE 21100.

La selección de las condiciones se realizó manejando combinaciones de las variables antes mencionadas en cada procedimiento. En primer lugar se manipuló la temperatura de tratamiento (a), manteniendo el tiempo (b), el flujo de gas de síntesis

(b) y la tasa de calentamiento (c) en un valor fijo. A partir de lo cual se obtuvo el valor de temperatura que más se acercó a los resultados esperados en la investigación. Luego, se varió el tiempo de tratamiento, fijando el valor de a, c, y d, seguido de la variación del flujo de gas con valores constantes de a, b, y d, y por último se varió la tasa de calentamiento y se fijó a, b, y c.

De esta manera se obtuvieron las condiciones para proceder a las síntesis de los nitruros monometálicos.

En la figura N° III.1 se muestra un diagrama de la configuración que se utilizó para llevar a cabo las nitruraciones.

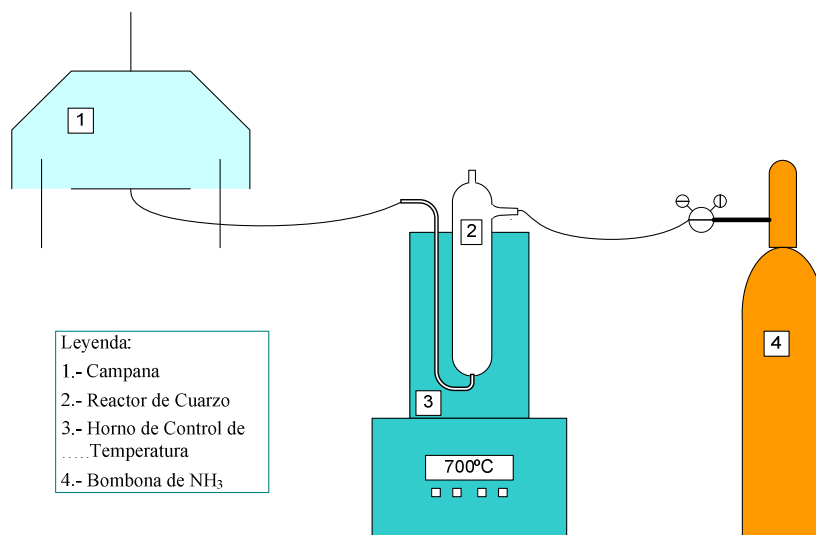


Figura N° III.1: Configuración del Sistema de Reacción para la Nitruración.

III.4.- Preparación de Carburos Metálicos

Al igual que el caso anterior, se trabajó con RTP y un reactor de cuarzo de lecho fijo para obtener los carburos monometálicos y bimetálicos (V_gC_h , Mo_iC_j y $V_kMo_kC_l$ respectivamente). Para ello se utilizó una mezcla CH_4/H_2 y 2g de muestra precursora, en un reactor de cuarzo de lecho fijo, el cual fue alojado en un horno vertical THERMOLYNE TUBE FURNACE 21100. Luego de la síntesis, se procedió a la

etapa pasivación, la cual se llevó a cabo a una temperatura de 60°C con un flujo de 50ml/min de O₂/Ar 1% molar por 2 horas.

El esquema de reacción utilizado, se basa en el mismo fundamento que el caso anterior, y puede observarse en la Figura N° III.2:

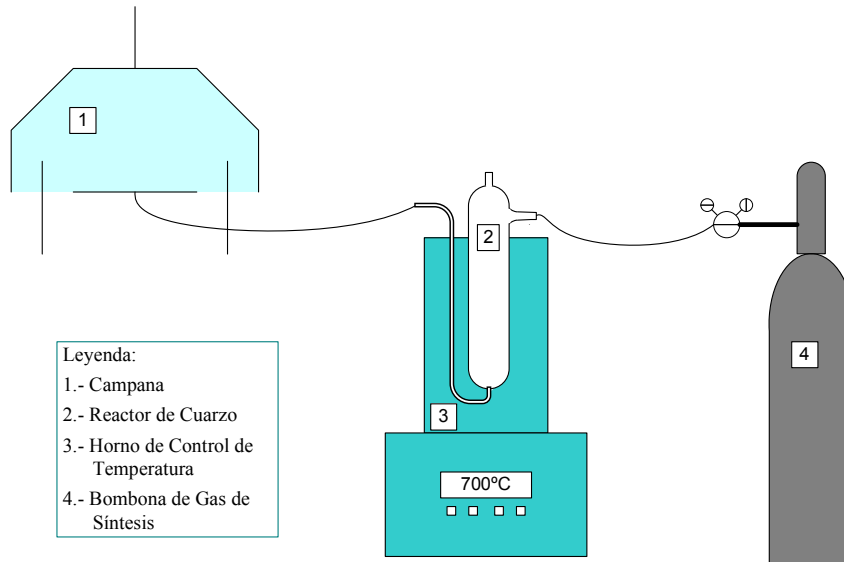


Figura N° III.2: Configuración del Sistema de Reacción para la Carburización

Para la selección de las condiciones óptimas de síntesis, se realizaron combinaciones de las variables, de modo similar a como se realizó en el caso de los nitruros. Las variables a manipular fueron:

a) Temperatura de Tratamiento:

- 700°C
- 800°C
- 900°C

b) Tiempo de Tratamiento:

- 2h
- 3h

c) Flujo de Gas de Síntesis:

- 100 mL/min
- 200 mL/min

d) Tasa de Calentamiento:

- 20°C/min

III.5.- Caracterización de los Catalizadores

Los sólidos obtenidos en los dos pasos anteriores se sometieron igualmente a un *Análisis Elemental* que proporcionará las correspondencias de H, C y N. En el caso de los metales, se utilizará de igual manera que en el caso de los precursores la *Espectroscopia Inductiva de Plasma (ICP)*.

Para conocer las propiedades estructurales de los catalizadores, se utilizarán tres caracterizaciones adicionales, estas son:

Difracción de Rayos X (XRD)

Para este análisis se utilizó el equipo X-Ray Diffractometer D5005, con capacidad para 40 muestras y con tubo de cobre, el cual está ubicado en el Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas.

Esta es la técnica empleada en la identificación de las fases cristalinas presente en un catalizador. El análisis de los defectos de las estructuras de los sólidos es importante en el entendimiento de su comportamiento en las reacciones catalíticas. Es un fenómeno netamente ondulatorio que conlleva a la generación de interferencias constructivas entre las ondas dispersadas por un medio, luego de producirse la interacción de las ondas incidentes en ese medio (Skoog, 1994).

Los rayos X se producen al bombardear un metal con electrones de alta energía. Cuando los electrones penetran en el metal se desaceleran y emiten radiación con un intervalo de longitudes de onda. Sobre la radiación continua aparecen superpuestas unos cuantos picos agudos de alta intensidad, estos picos tienen su origen en la interacción de los electrones incidentes con los electrones de las capas internas de los átomos: una colisión expulsa un electrón y el electrón de mayor energía desciende a la vacante, emitiendo exceso de energía como un fotón de rayos X.

Los defectos de las estructuras de los sólidos pueden ser responsables de la movilidad de los componentes de la red, los cuales a su vez, juegan un papel importante en la capacidad de transformar el complejo intermediario y la facilidad de desorción de los productos de reacción. Este factor es de particular relevancia en el caso de reacciones en las cuales uno de los constituyentes de la red es insertado o abstraído de la molécula reaccionante, realizándose entonces, un intercambio entre la red y la fase gaseosa; este tipo de efecto ha sido postulado en las reacciones de desulfuración sobre catalizadores sulfurados (Skoog, 1994).

La identificación de una fase por el patrón de difracción se basa en la posición de las líneas en términos de θ ó 2θ y sus intensidades relativas. El ángulo de difracción 2θ se determina por el (espaciamiento interplanar, d), por medio de comparación directa con patrones de sustancias puras. La relación entre d y θ viene dada por la siguiente ecuación:

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (\text{Ec 1})$$

Donde:

d : Distancia entre los planos del cristal

λ : Longitud de onda del haz de rayos X

θ : Ángulo de incidencia del haz.

Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Esta técnica de análisis ha sido ampliamente utilizada para la caracterización de catalizadores y la identificación de las fases soportadas presentes, para ello se utilizó un VG-Cientific, modelo ESCALAAB 200 I-XL, ubicado en el Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas. La técnica XPS posee una alta sensibilidad a escala superficial lo cual le permite la determinación y cuantificación de casi todos los elementos de la tabla periódica a excepción del hidrógeno y el helio, además posee la habilidad de diferenciar el estado químico y electrónico de los elementos analizados, extendiéndose la posibilidad de análisis a los más diversos materiales y compuestos. (Ruiz, 2004)

La superficie a analizar se irradia con fotones de rayos X blandos, la fuente de emisión está formada por un ánodo de Mg. Cuando un fotón de energía $h\nu$ interacciona con un electrón en un nivel con una energía de enlace E_B , la energía del fotón se transfiere completamente al electrón, con el resultado de la emisión de un fotoelectrón con una energía cinética

$$E_{Kin} = h\nu - E_B - e\phi \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde:

E_{Kin} = Energía Cinética del fotoelectrón que sale

$e\phi$ = función de trabajo del aparato, es pequeña y casi constante.

Cada elemento tiene un espectro de "impresión digital" y cuando varios elementos están presentes en la misma superficie, éstos pueden identificarse claramente y sus estados son determinados por la energía de los fotoelectrones emitidos, esta energía permite realizar el análisis cualitativo de la muestra, y la intensidad de la señal será proporcional a la concentración de cada elemento, lo que permitirá un análisis cuantitativo de la misma (Skoog, 1994).

Área Superficial (Método de BET)

El área de un sólido es proporcional a la capacidad que ésta tiene para absorber y alojar un número determinado de moléculas de un gas. Ésta es mayor cuanto mayor es el número de poros contenidos en un sólido, por lo tanto, es de suponer que los sólidos microporosos presentan mayores áreas superficiales que los mesoporosos y estos que los macroporosos.

La técnica de fisisorción de gases es la más usual en la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poros de catalizadores (Pavan, 2005) El método de Brunauer-Emmet-Teller (BET), está basado en la adsorción de nitrógeno líquido. Tiene la característica de producir multicapas adsorbidas que terminan llenando los micros y mesoporos del sólido. La principal suposición que realiza para desarrollar el modelo BET es que el calor de adsorción para capas distintas a la primera, es igual al calor de licuefacción del gas adsorbido.

La fisisorción se produce por la acción de fuerzas débiles tipo Van Der Waals, aquí no existen enlaces permanentes de la molécula con la superficie y ésta última no se modifica, es decir, no se forman ni rompen enlaces. Al ponerse en contacto un gas con la superficie del sólido se establece un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción, la cual puede interpretarse mediante el modelo BET. La forma de la isoterma varía dependiendo del sólido y se han caracterizado varios tipos. El modelo BET, simula el volumen de gas adsorbido a una determinada presión, y convenientemente utilizada permite calcular el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución; además de los calores de adsorción entre las más importantes (Pavan, 2005).

El equipo empleado para este análisis fue el modelo ASAP 2010, marca Micrometric, ubicado en el Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas.

III.6.- Reacción de Hidrodesulfuración

Las propiedades catalíticas de los nitruros y carburos obtenidos se midieron de acuerdo a su actividad en la Hidrodesulfuración del Tiofeno, debido a que este es una molécula que se utiliza a escala de laboratorio a fin de simular el HDS atmosférico de un crudo.

En primer lugar los catalizadores se presulfuraron; para ello inicialmente se pesaron 250mg del catalizador, la muestra se colocó en un reactor tubular de lecho fijo, el cual se introdujo en el interior de un horno conectado a un controlador de temperatura. Se utilizó un flujo de 100mL/min de Hidrógeno, el cual se hizo fluir por un burbujeador de Disulfuro de Carbono (CS_2) que se mantuvo a temperatura constante de 0°C para asegurar que la concentración inicial de este último no se alterara a lo largo del tratamiento, el cual se llevó a cabo a 300°C por 2 horas.

Luego de transcurrido ese tiempo, se hizo fluir una corriente de 100 mL/min de Hidrógeno por un burbujeador de Tiofeno ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$), que igualmente se mantuvo a temperatura constante (0°C) a manera de evitar el cambio de concentración inicial del mismo. La corriente de salida del burbujeador se dirigió al mismo reactor para llevar a cabo la reacción de HDS, la cual se realizó a 350°C , durante un tiempo aproximado de 2 horas. El diagrama del equipo se puede observar en la Figura N° III.3

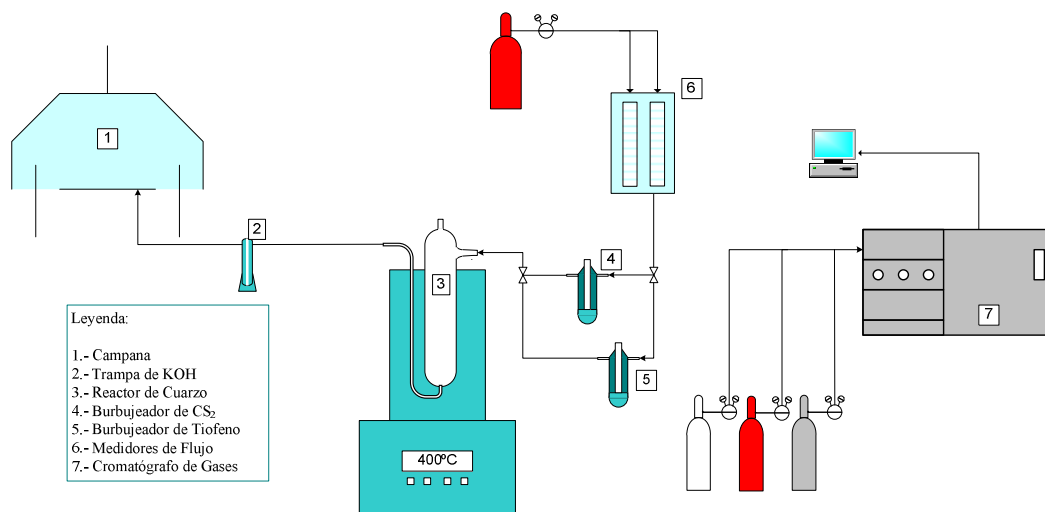


Figura N° III 3: Diagrama del sistema de Hidrodesulfuración y Cromatografía

Los productos de reacción fueron inyectados periódicamente en un cromatógrafo de gases, el cual midió la cantidad de tiofeno en la mezcla de reacción, lo que fue relacionado directamente con la conversión alcanzada en cada punto.

CAPÍTULO IV
DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados obtenidos a lo largo de la investigación, los cuales serán divididos en tres secciones, enfocándose cada una en los precursores, nitruros y carburos de vanadio y molibdeno, y por último la evaluación catalítica.

IV.1.- Precursores Bimetálicos y Monometálicos de Vanadio y Molibdeno.

IV.1.1.- Análisis Elemental:

Esta técnica se empleó para la determinación de la composición en peso de carbono, hidrógeno y nitrógeno de las muestras en estudio. A continuación, se presenta en la siguiente Tabla, cómo varió la composición elemental para cada uno de los precursores preparados.

Tabla N° IV.1: Composición Elemental de Precursores.

| Muestra | %C (p/p) | %N (p/p) | %H (p/p) |
|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| RN-MoV | 10,168 | 10,683 | 3,154 |
| RN-V | 0,838 | 11,790 | 3,534 |
| RN-Mo | 9,935 | 11,129 | 3,379 |

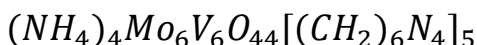
Se puede observar que las cantidades de nitrógeno e hidrógeno fueron similares en los tres casos, a diferencia del carbono que en el complejo de vanadio monometálico fue 10 veces menor; lo que indica que el complejo que se formó con la sal de vanadio es diferente al complejo que pudo haberse formado con la sal de molibdeno y con las dos sales juntas.

En el caso del precursor bimetálico, se realizó análisis de la composición de metales por la técnica de ICP, los resultados se presentan a continuación en la siguiente tabla:

Tabla N° IV.2 Composición Elemental de Vanadio y Molibdeno del Precursor bimetálico.

| Muestra | %V (p/p) | %Mo (p/p) |
|----------------|-----------------|------------------|
| RN-MoV | 30,21 | 44,58 |

A partir de estas cantidades y haciendo uso de química elemental se propone la siguiente fórmula molecular para el precursor bimetálico:



IV.1.2.- Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X

A manera de identificar la formación de los complejos formados en los precursores metálicos, se presenta a continuación los espectrogramas correspondientes a las muestras monometálicas y bimetalicas acomplejadas con HMTA.

IV.1.2.1.- Precursor Bimetálico:

Las Figuras IV.1 muestran las señales de XPS del precursor bimetalico obtenido a partir de metavanadato de amonio, heptamolibdato de amonio y hexametilentetramina como agente acomplejante.

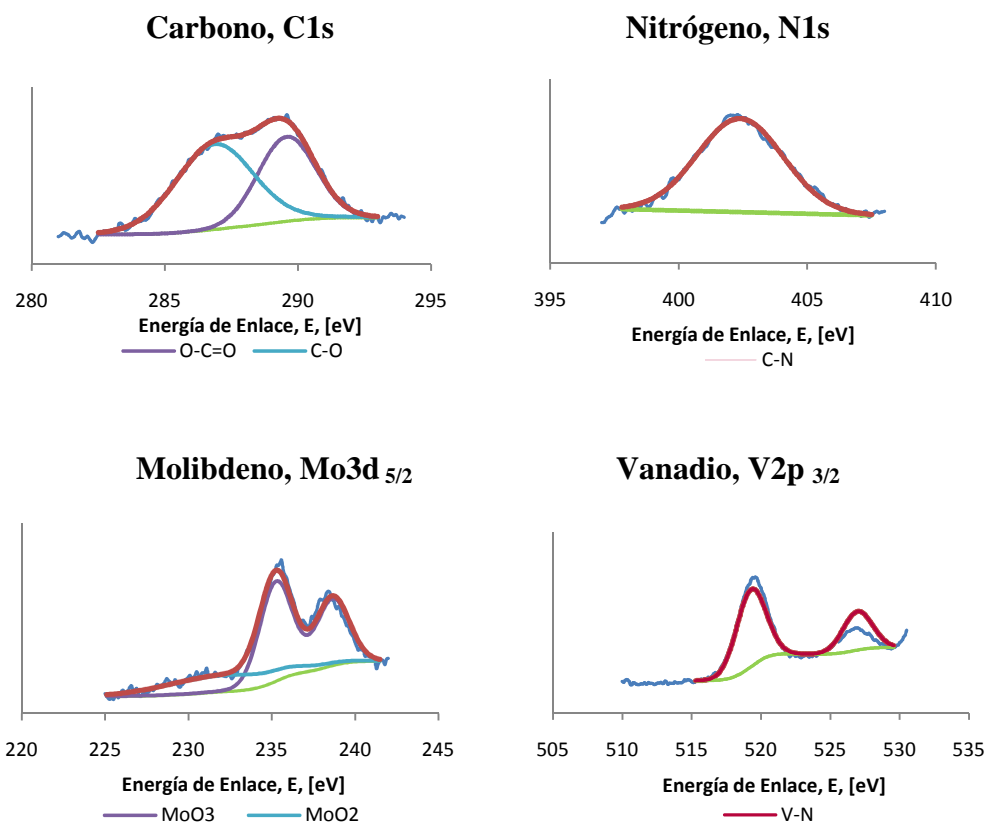


Figura N° IV.1: Espectrogramas de los elementos presentes en el precursor de Vanadio y Molibdeno

De acuerdo a la figura anterior, se pueden tabular las energías de enlace de cada una de las especies en la muestra, las mismas pueden ser observadas en la Tabla N° IV.2:

Tabla N° IV.3: Señales emitidas por el Espectrograma del Precursor Bimetálico.

| Especie | Elemento | Señal Experimental | χ^2 | Señal Referencia | Referencia Bibliográfica |
|------------------|---------------------|--------------------|----------|------------------|--------------------------|
| MoO ₂ | Mo3d _{5/2} | 230,40 | 4,35E-3 | 230,60 | lasurface.com |
| MoO ₃ | Mo3d _{5/2} | 235,40 | 2,18E-3 | 235,40 | lasurface.com |
| C-N | N1s | 402,39 | 6,37E-4 | 402,40 | lasurface.com |
| O-C=O | C1s | 289,62 | 5,23E-4 | 289,00 | lasurface.com |
| C-O | C1s | 286,83 | 5,23E-4 | 286,60 | lasurface.com |
| V-N | V2p _{3/2} | 520,08 | 1,31E-3 | 520,32 | lasurface.com |

En la Tabla N° IV.3 se muestran los valores de energías de enlaces arrojados por el espectrograma del precursor bimetálico RN-MoV. La señal Mo3d del molibdeno presentó una energía de enlace de 235,40 eV correspondiente al óxido de molibdeno según lo establecido en la bibliografía (www.lasurface.com, 2008); lo anterior advierte que se mantuvo el mismo estado de oxidación para este elemento que en la sal de partida.

El nitrógeno presentó una energía de enlace correspondiente al N1s de 402,39 eV, este valor se asemeja al valor reportado por la bibliografía (www.lasurface.com, 2008) para el enlace de tipo C-N. Las señales correspondientes al C1s muestra valores de energías de 286,83 eV y 289,62 eV que representan los enlaces de tipo C-O y O-C=O.

En el caso del vanadio se reportó una energía de enlace de 520,08eV correspondiente al V2p, lo que indica que hay presencia de un enlace vanadio-nitrógeno, lo cual indica que se pudo haber formado el complejo entre estos dos elementos.

IV.1.2.2.- Precursor Monometálico de Vanadio:

Las figuras IV.2 muestran las señales de XPS del precursor monometálico obtenido a partir de metavanadato de amonio y hexametilentetramina como agente acomplejante.

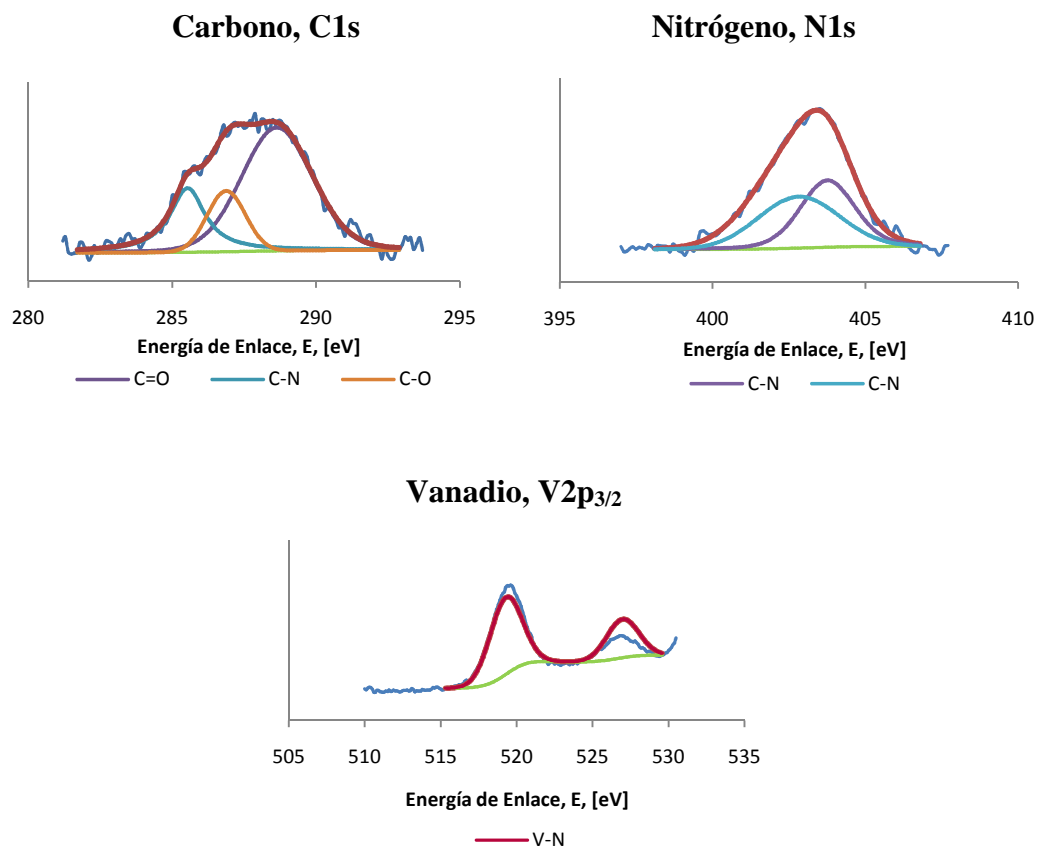


Figura N° IV.2: Espectrogramas de los elementos presentes en el precursor de Vanadio.

En la Tabla N° IV.4 se encuentran las energías de enlace correspondientes a cada una de las especies observadas en la figura anterior:

Tabla N° IV.4: Señales emitidas por el Espectrograma del Precursor Monometálico de Vanadio.

| Especie | Elemento | Señal Experimental | χ^2 | Señal Referencia | Referencia Bibliográfica |
|---------|--------------------|--------------------|----------|------------------|--------------------------|
| C-N | N1s | 403,62 | 8,73E-4 | 403,60 | lasurface.com |
| C-N | N1s | 402,00 | 8,73E-4 | 402,40 | lasurface.com |
| C-O | C1s | 288,64 | 1,01E-3 | 288,50 | lasurface.com |
| C-N | C1s | 285,53 | 1,01E-3 | 285,70 | lasurface.com |
| C=O | C1s | 286,88 | 1,01E-3 | 286,80 | lasurface.com |
| V-N | V2p _{3/2} | 519,35 | 1,79E-3 | 520,38 | lasurface.com |

El espectrograma del precursor monometálico RN-V mostró los valores de energías de enlaces que se encuentran en la Tabla N° IV.4. La señal N1s del nitrógeno presentó una energía de enlace de 403,62 eV este valor se asemeja al valor reportado por la bibliografía (www.lasurface.com, 2008) para el enlace C-N. En el caso del carbono se mostró una señal correspondiente a C1s de 286,88 eV lo cual se relaciona con el enlace C=O según lo reportado en la bibliografía (www.lasurface.com, 2008). Otra señal reportada por el carbono fue 285,53 eV, la cual corresponde al enlace C-N.

El vanadio presentó una energía de enlace correspondiente al V2p de 519,35 eV el cual representa una especie del tipo complejo con el nitrógeno.

IV.1.2.3.- Precursor Monometálico de Molibdeno:

Las figuras IV.3 muestran las señales de XPS del precursor monometálico obtenido a partir de Heptamolibdato de amonio y Hexametilentetramina como agente acomplejante.

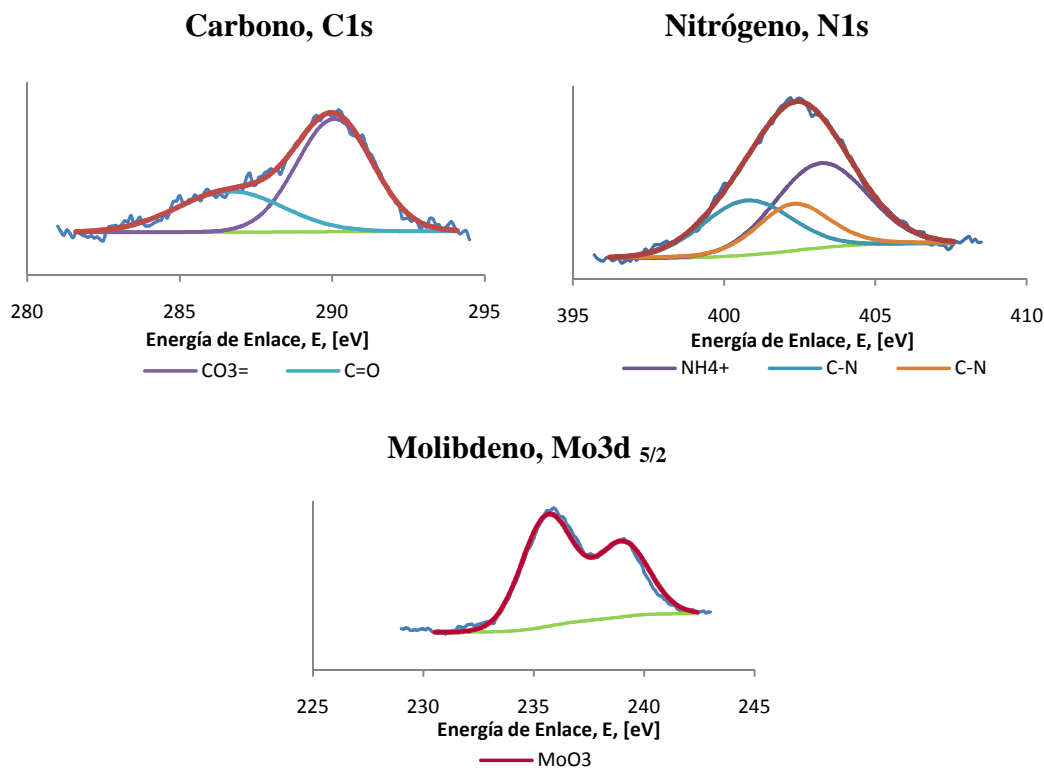


Figura N° IV.3: Espectrogramas de los elementos presentes en el precursor de Molibdeno

A continuación, se presentan las energías de enlace de cada una de las especies presentes en el Precursor de molibdeno

Tabla N° IV.5: Señales emitidas por el Espectrograma del Precursor Monometálico de Molibdeno.

| Especie | Elemento | Señal Experimental | χ^2 | Señal Referencia | Referencia Bibliográfica |
|------------------------------|----------|--------------------|----------|------------------|--------------------------|
| MoO ₃ | Mo3d | 235,63 | 0,54 | 235,40 | lasurface.com |
| C-N | N1s | 402,28 | 0,43 | 402,40 | lasurface.com |
| C-N | N1s | 400,75 | 0,43 | 401,00 | lasurface.com |
| NH ₄ ⁺ | N1s | 403,20 | 0,43 | 403,60 | lasurface.com |
| C=O | C1s | 286,66 | 5,23E-4 | 286,80 | lasurface.com |
| CO ₃ ⁼ | C1s | 290,07 | 5,23E-4 | 290,60 | lasurface.com |

El precursor monometálico RN-Mo mostró los valores de energías de enlaces que se encuentran en la Tabla N° IV.5. La señal Mo3d presentó una energía de enlace de 235,63 eV correspondiente al óxido de molibdeno (www.lasurface.com, 2008); Como en el caso del precursor bimetalico ocurrió la oxidación del precursor al ponerse en contacto con el oxígeno del ambiente.

El nitrógeno presentó una energía de enlace correspondiente al N1s de 403,20 eV este valor se asemeja al valor reportado por la bibliografía para el NH₄⁺; lo que hace pensar que el grupo NH₄⁺, el cual inicialmente se encontraba en la sal de molibdeno de partida, es posible que el grupo no se disolvió durante la preparación del precursor, por lo que se encuentra presente en el mismo, o que se volvió a formar al final de la preparación. Además mostró una señal de 400,75eV, la cual representa un enlace C-N.

La señal correspondiente al C1s muestra valores de energías de 286,66 eV y 290,07eV, las cuales se relacionan con enlace de tipo C-O.

IV.2.- Nitruros de Vanadio y de Molibdeno

IV.2.1.- Análisis Elemental:

IV.2.1.1. - Nitruros Bimetálicos:

La Tabla N° IV.6 muestra la composición elemental de Nitrógeno de los catalizadores sintetizadas a partir de Metavanadato de amonio, Heptamolibdato de amonio y Hexametilentetramina como agente acomplejante, dichas muestras corresponden a los nitruros RN-N1, RN-N2 y RN-N3 los cuales fueron sintetizadas a 500, 600 y 700°C respectivamente, utilizando para los tres casos un flujo de gas de síntesis (NH₃) de 100 ml/min, un tiempo de 3 horas de tratamiento y una tasa de calentamiento de 5 °C/min

Tabla N° IV.6: Composición elemental de Nitrógeno de muestras tratadas a diferentes temperaturas.

| Muestra | Temperatura (°C) | %N |
|--------------|------------------|-------|
| RN-N1 | 500 | 9,973 |
| RN-N2 | 600 | 9,910 |
| RN-N3 | 700 | 9,872 |

Se puede observar que no hubo variación significativa en el contenido de nitrógeno con el cambio de temperatura de síntesis en el caso de los nitruros, lo que conlleva a pensar que la temperatura podría no ser un factor determinante en la cantidad de nitruro que se forma.

En la Tabla N° IV.7 se puede observar las variación de la composición de nitrógeno de las muestras RN-N3, RN-N4 y RN-N5, sintetizadas con un flujo de (NH₃) de 100 ml/min, aumentando la temperatura 5 °C/min hasta 700°C y con tiempos de tratamiento de 1, 2 y 3 horas respectivamente.

Tabla N° IV. 7: Composición elemental de Nitrógeno de muestras tratadas a diferentes Tiempos de Tratamiento.

| Muestra | Tiempo (h) | %N |
|--------------|------------|--------|
| RN-N3 | 1 | 9,872 |
| RN-N4 | 2 | 13,613 |
| RN-N5 | 3 | 14,273 |

Al observar la composición de nitrógeno, es notable que el tiempo de tratamiento tuvo un papel importante en este caso, puesto que a mayor tiempo de tratamiento la cantidad de nitrógeno aumentó en la muestra, lo que da indicio a se formaron más compuestos nitrogenados a mayores tiempos de reacción.

Seguidamente, y a manera de ver la influencia del flujo de gas de síntesis en la composición de los sólidos, se analizaron las muestras sintetizadas a 700°C por 3h, calentando igualmente a 5°C/min pero con flujos de 100, 150 y 200mL/min, correspondientes a las muestras RN-N4, RN-N6 y RN-N7 respectivamente, los resultados son mostrados en la Tabla N° IV.8.

Tabla N° IV.8: Composición elemental de Nitrógeno de muestras tratadas a diferentes flujos de gas de síntesis.

| Muestra | Flujo de Gas (mL/min) | %N |
|--------------|-----------------------|--------|
| RN-N4 | 100 | 13,613 |
| RN-N6 | 150 | 13,850 |
| RN-N7 | 200 | 11,999 |

En este caso, se puede observar que no hay mayores cambios en el contenido de nitrógeno si comparamos las muestras sintetizadas a 100 y 150 ml/min del gas de síntesis (NH₃), sin embargo para la muestra sintetizada a 200 ml/min se observa una disminución en el contenido de nitrógeno de aproximadamente 2%, lo que sugiere

que a mayores flujos del gas de síntesis ocurren reacciones colaterales que favorecen la formación de otros compuestos, como podría ser el caso de los óxidos.

La tabla N° IV.9, presenta la variación de la composición de nitrógeno de las muestras RN-N8, RN-N9 y RN-N10 las cuales fueron sintetizadas aumentando la temperatura a 5 y 10 y 20°C/min respectivamente, hasta 700°C por 3h y con un flujo de NH₃ de 200mL/min.

Tabla N° IV.9: Composición elemental de Nitrógeno de muestras tratadas a diferentes tasas de calentamiento.

| Muestra | Tasa de Calent. (°C/min) | %N |
|----------------|---------------------------------|-----------|
| RN-N8 | 5 | 12,834 |
| RN-N9 | 10 | 13,777 |
| RN-N10 | 20 | 1,496 |

Se puede observar la gran diferencia existente en la muestra RN-N10 (20°C/min) respecto de el resto de los nitruros sintetizados, la cual presenta bajas cantidades de nitrógeno, lo que permite inferir que bajo estas condiciones de síntesis es posible que se favorezca la producción de óxidos, debido a que el calentamiento fue muy brusco y con un alto flujo de gas de síntesis. A medida que la temperatura se incrementaba se favoreció la formación de los óxidos y al momento en que se alcanzó la temperatura de tratamiento (700°C) el fuerte enlace entre el metal y el óxido (M-O) resultó difícil de romper, por lo cual no se formó el nitruro esperado.

IV.2.1.2. - Nitruros Monométálicos:

La Tabla N° IV.10 presenta la variación de la composición de nitrógeno de las muestras RN-MoN y RN-VN, las cuales corresponden al nitruros de molibdeno y al nitruro de vanadio sintetizados partiendo de los precursores monometálicos RN-Mo y RN-V a 600°C, con un flujo del gas de síntesis (NH₃) de 200ml/min, 3h de tratamiento y a una tasa de calentamiento de 20°C/min.

Tabla N° IV.10: Composición elemental de Nitrógeno de los Nitruros Monometálicos

| Muestra | %N |
|---------------|--------|
| RN-MoN | 11,860 |
| RN-VN | 15,175 |

Como se puede observar en la tabla el contenido de nitrógeno es mayor en el nitruro de vanadio en aproximadamente 4% respecto al nitruro de molibdeno, esto debido a que son nitruros que parten de distintos precursores y por tanto su composición es diferente, a pesar de haber sido sintetizados a las mismas condiciones. Es posible inferir que debido a que los calores de formación de los compuestos de vanadio son menores a aquellos de molibdeno, fue más fácil la nitruración del vanadio que del molibdeno

IV.2.2.- Difracción de rayos X

La técnica de DRX, según el método de polvo fue la técnica de caracterización más utilizada en esta investigación debido a la rapidez de la identificación del producto de la síntesis y la disponibilidad del equipo en las instalaciones del IVIC. Esta identificación se lleva a cabo al comparar las distancias interplanares de los difractogramas de las muestras con los patrones de DRX de compuestos que han sido reportados en la literatura y recopilados en la base de datos de la International Center for Diffraction Data.

A continuación se presentan los difractogramas de los distintos catalizadores, con la finalidad de identificar las fases presentes.

IV.2.2.1.- Nitruros sintetizados a diferentes temperaturas

La Figura IV.4 muestra la difracción de rayos X por el método de polvo de los catalizadores sintetizadas a partir de metavanadato de amonio, heptamolibdato de amonio y hexametilentetramina como agente acomplejante, dichas muestras

corresponden a RN-N1, RN-N2 y RN-N3 las cuales fueron sintetizadas a 500, 600 y 700°C respectivamente, utilizando para los tres casos un flujo de gas de síntesis (NH_3) de 100 ml/min, un tiempo de 3 horas de tratamiento y una tasa de calentamiento de 5 °C/min.

Se realizó un barrido en un rango de 5 a 90° de 2θ . Es importante acotar que en la base de datos de difracción de rayos X disponibles en el centro de investigación, no está reportado ningún difractograma para la fase mixta nitrurada de vanadio-molibdeno, sin embargo, se puede identificar por comparación, la correspondencia del difractograma con el reportado en la base de datos, mediante la tarjeta (35-0768) para la fase de nitruro de vanadio (VN) y la tarjeta (25-1366) para el nitruro de molibdeno ($\delta\text{-Mo}_2\text{N}$), lo cual indica que las condiciones de síntesis son óptimas para la preparación del nitruro de vanadio y del nitruro de molibdeno en fases separadas, ya que según lo que se observa en los difractogramas ambos nitruros están sobrepuestos.

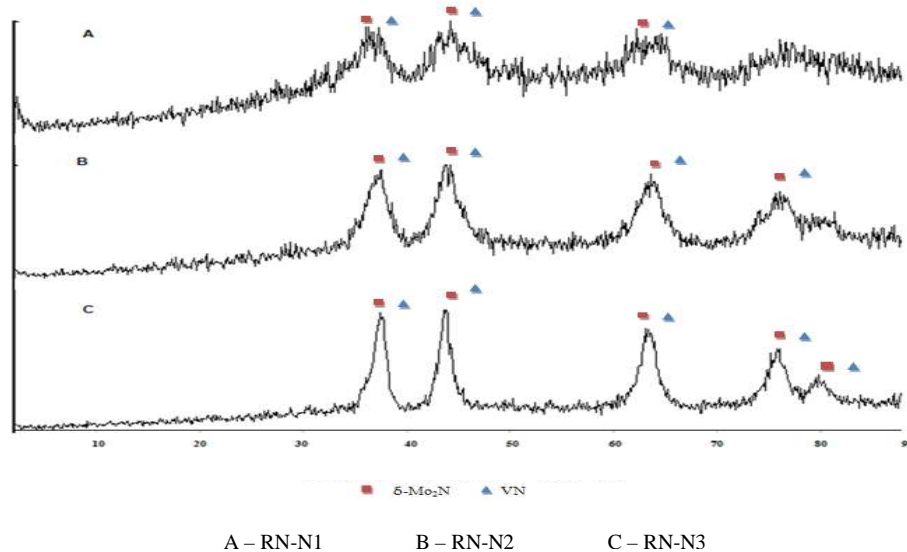


Figura N° IV.4: Difractogramas de Nitruros sintetizados a diferentes Temperaturas.

Esta figura muestra el comportamiento de los catalizadores a diferentes temperaturas de nitruración. A la menor temperatura (500°C) se observa una tendencia a la formación del nitruro de vanadio y del nitruro de molibdeno, sin embargo es una muestra poco cristalina y a medida que se aumenta la temperatura presenta mayor

cristalinidad observándose con mayor claridad la presencia de la fase existente. A 700°C el difractograma muestra con nitidez la formación de nitruro de vanadio y nitruro de molibdeno (δ -Mo₂N y VN).

IV.2.2.2.- Nitruros sintetizados a diferentes tiempos de Tratamiento

La figura IV.5 muestra la difracción de rayos X de los catalizadores RN-N3, RN-N4 y RN-N5, las cuales fueron sintetizadas a 1, 2 y 3 horas de tratamiento, manteniendo una temperatura de 700°C/min, un flujo de 100 ml/min y una tasa de calentamiento de 5°C/min para todos los casos.

Nuevamente se realizó un barrido en un rango de de 5 a 90° de 2 θ . Se pudo identificar por comparación del difractograma con la base de datos disponible, la presencia de la fase nitruro de vanadio (VN) mediante la tarjeta (35-0768) y la fase nitruro de molibdeno (δ -Mo₂N) mediante la tarjeta (25-1366), lo cual indica que las condiciones de síntesis son óptimas para la preparación del nitruro de vanadio y del nitruro de molibdeno por separado, ya que nuevamente se observa en los difractogramas que ambos nitruros están sobrepuestos.

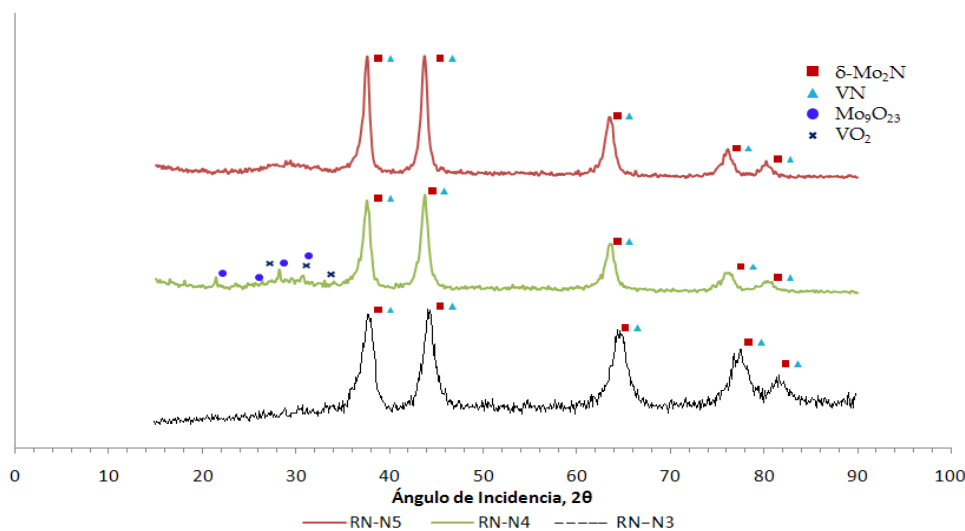


Figura N° IV.5: Difractograma de los Nitruros Sintetizados a diferentes Tiempos de Tratamiento

En la Figura N° IV.5 se muestra el DRX de los catalizadores a diferentes tiempos de nitruración. Se observa la formación de nitruros en el menor tiempo de reacción (1 hora), sin embargo a mayores tiempos de reacción se obtienen fases nitradas con la menor cantidad de impurezas. Es importante señalar que la sal precursora produce diversas fases dependiendo del tiempo en exposición en la atmósfera reductora, por ejemplo, a 1h de reacción la fase aparentemente no presenta impurezas, sin embargo a 2h de reacción comienza la aparición de pequeñas trazas de óxidos de vanadio y de molibdeno que corresponden a la tarjeta (76-0603) para el óxido de vanadio (VO_2) y la tarjeta (84-1466) para el óxido de molibdeno (Mo_9O_{26}), estas trazas desaparecen a las 3 horas de tratamiento. Lo que pudo haber sucedido en este caso, es que a 1h de tratamiento las partículas de las impurezas eran imperceptibles en el difractograma, pero estaban presentes en la muestra y se hicieron evidentes por aglomeración a las 2h de tratamiento, sin embargo a las 3h ya se habían transformado esas trazas en el producto de interés.

IV.2.2.3.- Nitruros sintetizados a diferentes flujos del gas de síntesis

La figura N° IV.6 muestra la difracción de rayos X, de los catalizadores RN-N4, RN-N6 y RN-N7, las cuales fueron sintetizadas utilizando flujos de 100, 150 y 200 ml/min del gas de síntesis (NH_3), manteniendo la temperatura en 700°C , el tiempo de tratamiento en 3h y la tasa de calentamiento en $5^\circ\text{C}/\text{min}$ durante las tres experiencias.

Por comparación del difractograma con los valores reportados en la base de datos disponible, se pudo identificar mediante la tarjeta (35-0768) la fase de nitruro de vanadio (VN) y la tarjeta (25-1366) para el nitruro de molibdeno ($\delta\text{-Mo}_2\text{N}$), lo que indica la formación de ambos nitruros en diferentes fases, observándose en los difractogramas que ambos nitruros están sobrepuesto; esto afirma que las condiciones no fueron óptimas para la formación de la fase bimetálica esperada.

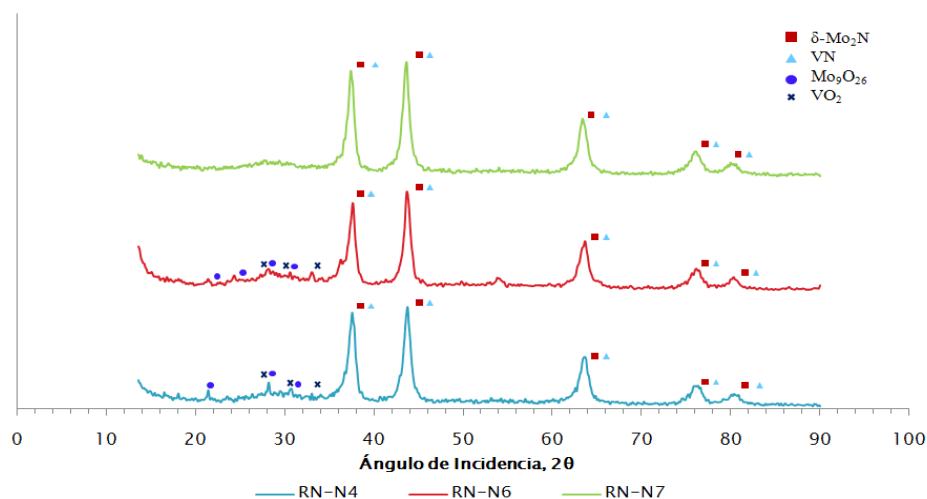


Figura N° IV.6: Difractograma de los Nitruros Sintetizados a diferentes Flujos de Gas de Síntesis.

La Figura N° IV.6 muestra cómo se comportaron los catalizadores sintetizados a diferentes flujos del gas de síntesis. En los tres casos se observa la formación de los nitruros de vanadio y de molibdeno con pequeñas trazas de óxidos de vanadio y de molibdeno que corresponde a la tarjeta (76-0603) para el óxido de vanadio (VO₂) y las tarjetas (84-1466 y 81-1263) para los óxidos de molibdeno (Mo₉O₂₆ y Mo₉O₂₅).

La cantidad de impurezas presentes en las muestras pareciera ser poco considerable, y tomando en cuenta que las señales emitidas por las tres muestras se corresponden con los mismos ángulos 2θ , no se pudo hacer una selección confiable del flujo del gas de síntesis tomando en cuenta únicamente los resultados arrojados por los difractogramas.

IV.2.2.4.- Nitruros sintetizados a diferentes velocidades de calentamiento

La Figura N° IV.7 muestra la difracción de rayos X, de los catalizadores RN-N8, RN-N9 y RN-N10 las cuales fueron sintetizadas utilizando tasas de calentamiento de 5, 10 y 20°C/min, manteniendo la temperatura en 700°C, el tiempo de tratamiento en 3 horas y el flujo del gas de síntesis en 200 ml/min para todos los casos.

Se pudo identificar por comparación del difractograma con los valores reportados en la base de datos, la fase nitruro de vanadio (VN) mediante la tarjeta (35-0768), y la fase de molibdeno (δ -Mo₂N) según la tarjeta (25-1366). Nuevamente se observa en el difractograma ambos nitruros sobrepuestos.

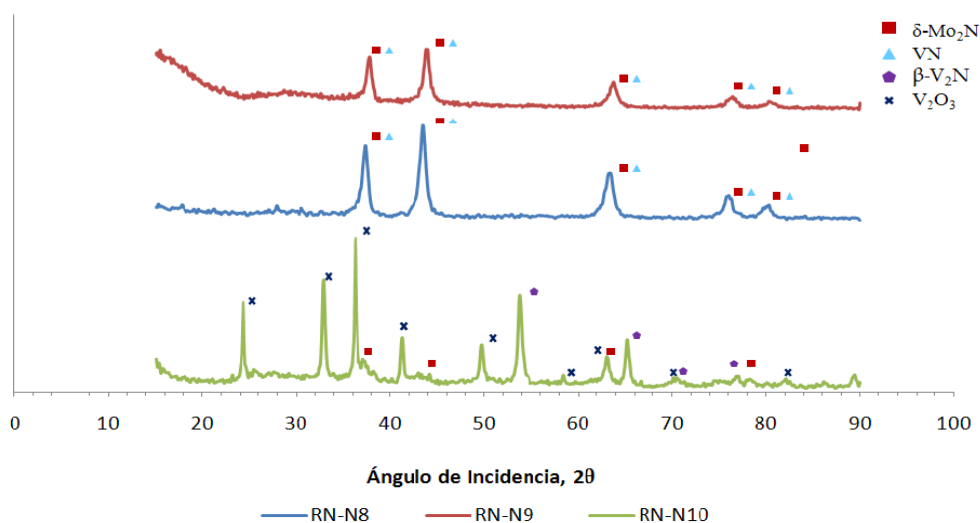


Figura N° IV.7: Difractograma de los Nitruros Sintetizados a diferentes Tasas de Calentamiento

La Figura N° IV.7 muestra como se comportaron los catalizadores sintetizados a diferentes velocidades de calentamiento. En los tres casos se observa la formación de los nitruros de vanadio y de molibdeno, sin embargo en la muestra RN-N8 y RN-N9 se observan pequeñas trazas de óxido de vanadio (V₂O₅) que corresponde a la tarjeta (85-2422); caso contrario ocurre con la muestra RN-N10, la cual está formada principalmente por óxido de vanadio (V₂O₃) correspondiente a la tarjeta (85-1411) y pequeñas trazas de nitruro de vanadio y nitruro de molibdeno bajo las tarjetas (25-1666) para el δ -Mo₂N y (33-1439) para el β -V₂N. En este caso en particular se obtuvieron otros nitruros de vanadio y de molibdeno que no se sobrepusieron en el difractograma. Tomando en consideración que la variación de tasa de calentamiento produce un efecto diferente en la fase obtenida en comparación con los otros parámetros, no se puede hacer una selección confiable de la tasa de calentamiento tomando en cuenta únicamente los resultados arrojados por los difractogramas.

IV.2.2.5.- Nitruro de Molibdeno monometálico

La Figura N° IV.8 muestra la difracción de rayos X del catalizador sintetizado a partir de Heptamolibdato de Amonio y Hexametilentetramina como agente acomplejante, dicha muestras corresponde a RN-MoN, la cual fue sintetizada a 600°C durante 3 horas de tratamiento, utilizando amoníaco como gas de síntesis con una velocidad del 200ml/min y una tasa de calentamiento de 20 °C/min.

Se pudo identificar por comparación, la correspondencia del difractograma con el reportado en la base de datos que la fase estaba mayormente compuesta por Óxido de molibdeno mediante las tarjeta (78-1073) respectivamente. Se encontraron pequeñas trazas de nitruro de molibdeno Mo_2N según la tarjeta (75-1550), lo que indica que las condiciones de síntesis no fueron apropiadas para la obtención del Nitruro de molibdeno, debido a que se obtuvo la fase correspondiente al óxido del metal.

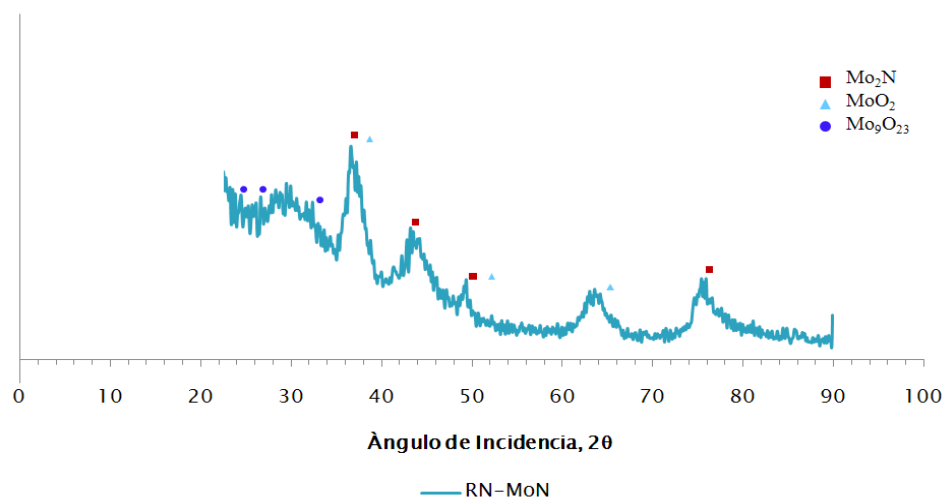


Figura N° IV 8: Difractograma del Nitruros de Molibdeno Monometálico

IV.2.2.6.- Nitruro de Vanadio monometálico

La figura N° IV.9 muestra la difracción de rayos X del catalizador monometálico sintetizada a partir de metavanadato de amonio y hexametilentetramina como agente acomplejante, dicha muestras corresponde a RN-VN la cual fue sintetizada a 600°C

durante 3 horas de tratamiento, utilizando amoníaco como gas de síntesis con una velocidad del 200ml/min y una tasa de calentamiento de 20 °C/min.

Se pudo identificar la fase de nitruro de vanadio (VN) mediante la tarjeta (78-1315) por comparación del difractograma con la base de datos disponible, lo que indica que las condiciones de síntesis fueron apropiadas para la misma. Sin embargo, la muestra presento pequeñas trazas del óxido de metal (VO_2) correspondiente a la tarjeta (871-2392).

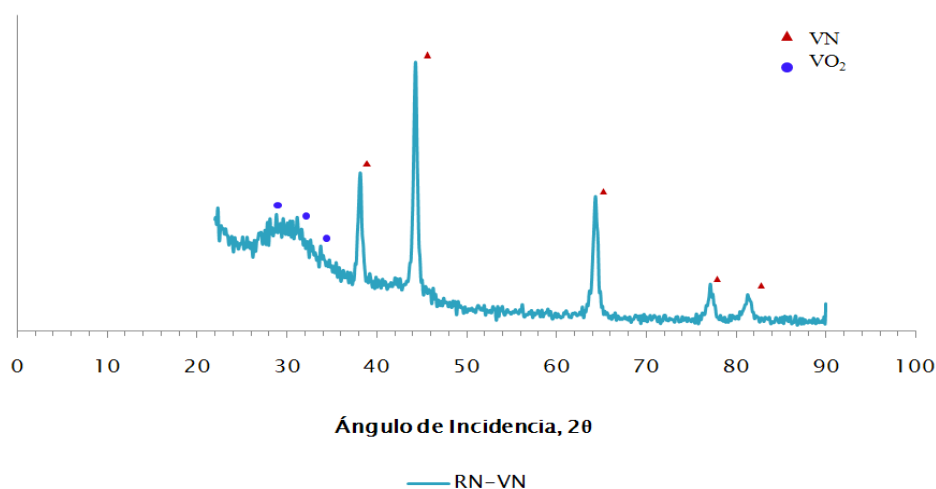


Figura N° IV.9: Difractograma del Nitruros de Vanadio Monometálico

IV.2.2.7.- Comparación de Nitruros Bimetálicos y Monometálicos sintetizados a las mismas condiciones

La Figura N° IV.10 muestra la difracción de rayos X, de las muestras RN-N10, RN-MoN y RN-VN, las cuales fueron sintetizadas bajo las mismas condiciones de temperatura, tiempo de tratamiento, flujo del gas de síntesis y tasa de calentamiento (600°C, 3h, 200ml/min y 20°C/min).

Se puede observar que solo en el caso de la muestra RN-VN la fase representativa la constituye un nitruro (VN), ya que para las muestras RN-N10 y RN-MoN la fase de mayor importancia fue el óxido de metal (MoO_2 , V_2O_3).

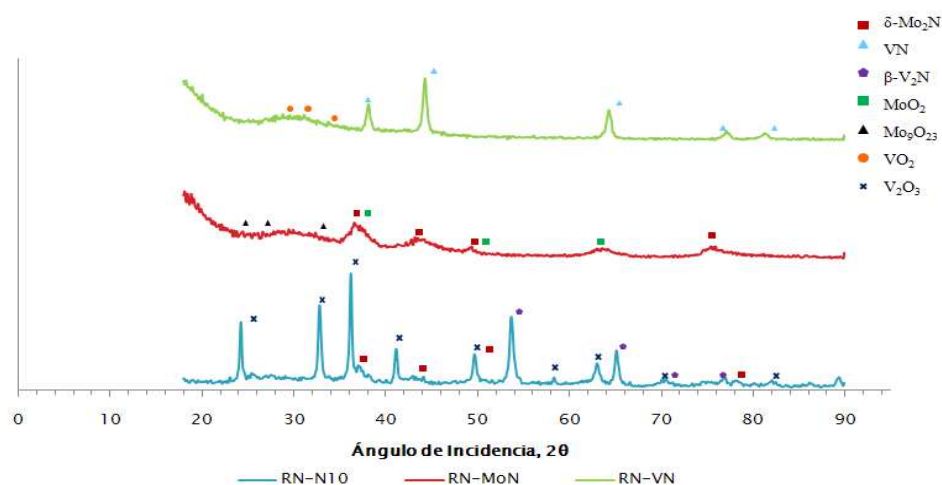


Figura N° IV.10: Difractograma de los Nitruros Sintetizados bajo las mismas condiciones

De este modo podemos afirmar que las condiciones de síntesis para la obtención de nitruros de molibdeno y de vanadio-molibdeno no son las más óptimas, ya que solo en el caso del nitruro de vanadio se obtuvo la fase esperada. Sin embargo, habría que analizar con mayor detalle otros métodos de caracterización y de este modo revisar cual de todos los parámetros afectó de manera más significativa la síntesis de los nitruros y así no descartar condiciones que podrían en cierto modo favorecer la reacción.

IV.2.3.- Área Superficial por el Método BET

La medida del área superficial es un parámetro de interés para el estudio catalítico de un sólido, ya que permite deducir la porosidad y área disponible de un catalizador. En general mientras más amorfo es un sólido mayor es su área superficial, por lo que este parámetro puede relacionado inversamente con la cristalinidad.

IV.2.3.1.- Nitruros de Vanadio y Molibdeno

En la Tabla N° IV.11 se presentan los resultados obtenidos para el área superficial de los nitruros de vanadio y molibdeno sintetizados. Es importante destacar, que el

método de síntesis produjo sólidos aparentemente poco porosos, obteniéndose valores relativamente bajos del área superficial, como se puede ver a continuación.

Tabla N° IV.11: Área Superficial de Nitruros Bimetálicos.

| Muestra | Área (m ² /g) | T(°C) | t(h) | F(ml/min) | TC(°C/min) |
|---------|--------------------------|-------|------|-----------|------------|
| RN-N2 | 20.81 | 600 | 1 | 100 | 5 |
| RN-N3 | 10.91 | 700 | 1 | 100 | 5 |
| RN-N5 | 19.95 | 700 | 3 | 100 | 5 |
| RN-N7 | 20.77 | 700 | 2 | 200 | 5 |
| RN-N10 | 21.92 | 700 | 3 | 200 | 20 |

Como se puede observar en la Tabla N° IV.11 los dos primeros nitruros coinciden en sus condiciones de síntesis a excepción de la temperatura, ya que la muestra RN-N3 fue sintetizada a mayor temperatura. Como se puede evidenciar, este parámetro tuvo un efecto significativo en el área superficial de los sólidos sintetizados, ya que la muestra obtenida a menor temperatura fue la que tuvo mayor área. Es importante señalar que el aumento de 100°C en la síntesis de los nitruros representó una disminución de casi el 100% de su área superficial, lo cual está asociado a que a mayores temperaturas se obtienen sólidos con mayor cristalinidad.

Evaluando aquellas muestras que tienen en común la temperatura de síntesis (700°C), y tomando en cuenta que los valores de área superficial observados en estos nitruros, están relacionados con las condiciones de síntesis, no se va a considerar, en el resto de la sección, este parámetro en el análisis debido a que se muestran diferentes valores de área superficial para sólidos sintetizados a la misma temperatura.

El tiempo de tratamiento definitivamente es un parámetro que influye en el área superficial del sólido, véase el caso de las muestras RN-N3 y RN-N5, ambas fueron sintetizadas usando un flujo de gas de síntesis (amoníaco) de 100 ml/min, una tasa de calentamiento de 5°C/min y la misma temperatura, con la única diferencia que la

primera se obtuvo a 1 hora y la segunda a 3 horas de tratamiento; esta diferencia dio pie de un aumento de casi el doble del área superficial para la muestra RN-N5.

El flujo de gas de síntesis también afecta el área superficial de un sólido, en este sentido encontramos las muestras RN-N7 y RN-N10, las cuales fueron sintetizadas utilizando un flujo de amoníaco de 200 ml/ min; sin embargo en el caso de la muestra RN-N7 se obtuvo a 2h de tratamiento en cambio la muestra RN-N10 se obtuvo a 3 horas. El área superficial entre estas muestras no difiere significativamente, por lo cual si se trabaja a flujos altos de gas de síntesis es suficiente trabajar a 2 horas de tratamiento. El área superficial de ambas muestras representa el doble del área de la muestra RN-N3.

La tasa de calentamiento pareciera no afectar de manera relevante en el área superficial y esto se puede evidenciar comparando las muestras RN-N7 y RN-N10; la primera fue sintetizada utilizando una tasa de 5°C/min y la segunda 20°C/min, en ambos casos se obtuvo valores muy cercanos del área superficial.

En la Tabla IV.12 se muestran los resultados de área superficial por el método de BET de los nitruros Monometálicos sintetizados.

Tabla N° IV. 12: Área Superficial de Nitruros Monometálicos

| Muestra | Área (m ² /g) | T(°C) | t(h) | F(ml/min) | TC(°C/min) |
|---------|--------------------------|-------|------|-----------|------------|
| RN-MoN | 24,32 | 600 | 3 | 200 | 20 |
| RN-VN | 263,48 | 600 | 3 | 200 | 20 |

En esta oportunidad no es posible asociar los valores de área superficial obtenidos en ambos casos, con las condiciones de síntesis, esto debido a que ambas muestras fueron sintetizadas bajo las mismas condiciones y con el mismo gas de síntesis.

Como se puede observar en la Tabla N°12 existe gran diferencia entre los valores del área superficial de ambas muestras, tal diferencia está directamente relacionada con el tipo de metal con el que se está trabajando.

IV.2.4.- Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)

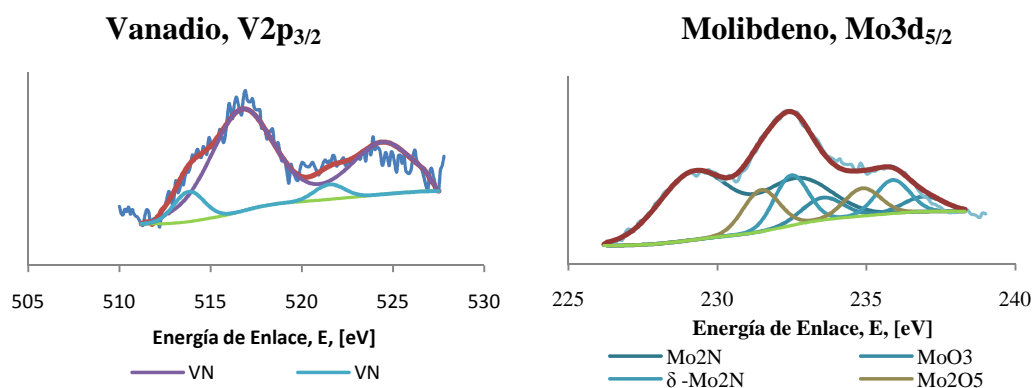
Mediante el análisis de XPS fue posible obtener las energías de enlace correspondientes al nitrógeno y al carbono en los diferentes nitruros y carburos sintetizados.

El estudio realizado por XPS permitió conocer el estado de oxidación de los metales en la superficie del catalizador, su composición química relativa y el entorno químico superficial de los metales.

IV.2.4.1.- Nitruros de Vanadio y de Molibdeno Bimetálicos:

IV.2.4.1.1.- Muestra RN-N2

En las Figuras IV.11 se observan las señales de XPS de la muestra másica bimetálica sintetizada a partir de metavanadato de amonio, heptamolibdato de amonio y hexametilentetramina como agente acomplejante, utilizando amoníaco como gas de síntesis. El espectrograma confirma la formación de ambos nitruros monometálicos por separado, tal y como lo había sugerido el difractograma correspondiente a la muestra.



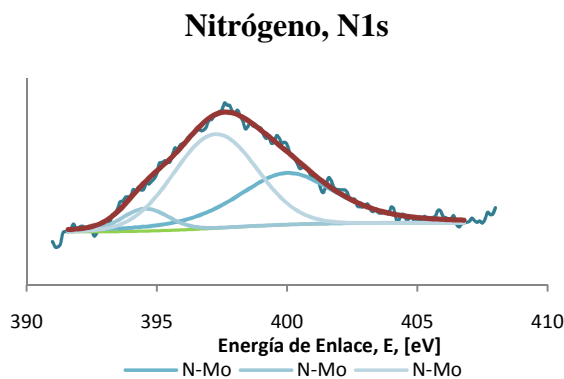


Figura N° IV.11: Espectrogramas de los elementos presentes en el catalizador RN-N2.

A continuación se presentan los valores de las energías de enlace de las especies obtenidas, para su mejor entendimiento

Tabla N° IV.13: Señales emitidas por el Espectrograma del Nitruro Bimetálico Correspondiente a la Muestra RN-N2.

| Especie | Elemento | Señal Experimental | χ^2 | Señal Referencia | Referencia Bibliográfica |
|--------------------------------|---------------------|--------------------|----------|------------------|--------------------------|
| VN | V2p _{3/2} | 513,81 | 5,81E-3 | 514,00 | Shi, C., 2004 |
| VN | V2p _{3/2} | 516,70 | 5,81E-3 | 516,30 | Shi, C., 2004 |
| Mo ₂ N | Mo3d _{5/2} | 229,22 | 3,00E-2 | 229,20 | Shi, C., 2004 |
| δ -Mo ₂ N | Mo3d _{5/2} | 232,48 | 3,00E-2 | 232,50 | Choi, J., 1992 |
| Mo ₂ O ₅ | Mo3d _{5/2} | 231,47 | 3,00E-2 | 231,60 | Lasurface.com |
| MoO ₃ | Mo3d _{5/2} | 233,53 | 3,00E-2 | 233,10 | Brito, J., 2006 |
| N-Mo | N1s | 400,00 | 9,63E-4 | 400,06 | Brito, J., 2006 |
| N-Mo | N1s | 394,56 | 9,63E-4 | 394,10 | Brito, J., 2006 |
| N-Mo | N1s | 397,25 | 9,63E-4 | 396,50 | Brito, J., 2006 |

Como se puede observar en la Tabla N° IV.11 el nitruro másico de molibdeno mostró una energía de enlace correspondiente al Mo3d de 232,61 eV; este valor equivale a una especie de tipo nitruro según los valores reportados por la bibliografía (Choi, J., 1992). Es importante señalar la presencia oxígeno correspondiente a un óxido superficial, que en este caso particular es el óxido de molibdeno, el cual presenta una señal de 231,347eV correspondiente al Mo3d perteneciente a dicho compuesto.

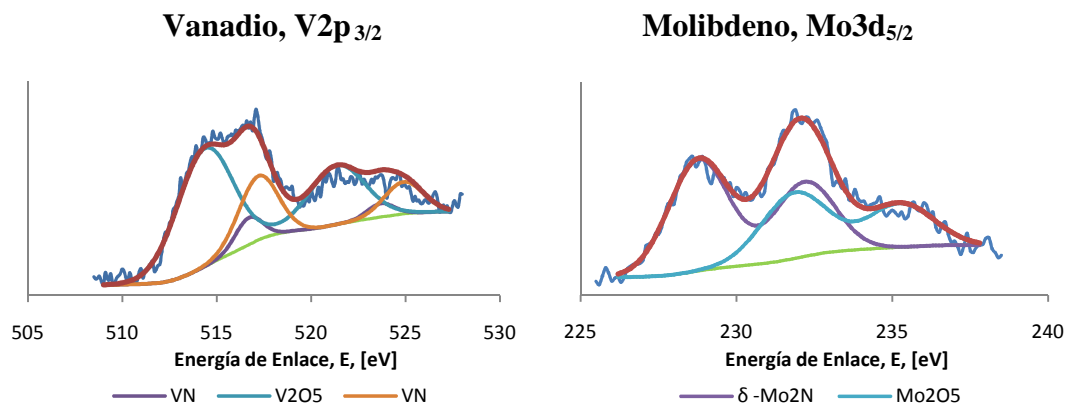
En el caso del nitruro másico de vanadio presente en la muestra, el mismo mostró una energía de enlace correspondiente a V2p de 514.10 eV cuyo valor se corresponde con el nitruro de vanadio según la señal reportada en la bibliografía (Shi, C., 2004).

En cuanto al nitrógeno (N1s), la muestra presenta un valor de energía de 400 eV, el cual corresponde al enlace N-Mo; de este modo se corrobora la presencia del nitruro de molibdeno en la muestra (Brito, J., 2006).

Los resultados mostrados por XPS para la muestra RN-N2 tienen similitud con los resultados arrojados por los análisis de DRX, ambos coinciden en la formación de los nitruros en fases separadas y la presencia de impurezas que el difractograma mostraba, aún así, se pudo identificar con su respectiva energía de enlace.

IV.2.4.1.2.- Muestra RN-N9

Las figuras IV.12 muestran las señales de XPS de la muestra másica bimetálica sintetizada a partir de las mismas sales de vanadio y de molibdeno, utilizando el mismo gas de síntesis pero a diferentes condiciones de temperatura y tiempo de tratamiento que la muestra anterior. Las señales emitidas por el análisis de XPS confirman nuevamente la formación de fases separadas.



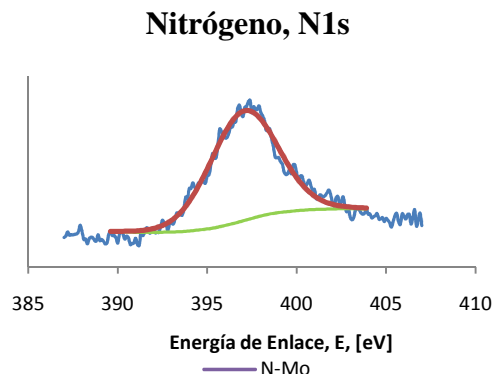


Figura N° IV.12: Espectrogramas de los elementos presentes en el catalizador RN-N9.

Tabla N° IV.14: Señales emitidas por el Espectrograma del Nitruro Bimetálico Correspondiente a la Muestra RN-N9.

| Especie | Elemento | Señal Experimental | χ^2 | Señal Referencia | Referencia Bibliográfica |
|--------------------------------|---------------------|--------------------|----------|------------------|--------------------------|
| δ -Mo ₂ N | Mo3d _{5/2} | 228,79 | 0,339 | 228,70 | Choi, J., 1992 |
| Mo ₂ O ₅ | Mo3d _{5/2} | 231,85 | 0,339 | 231,47 | lasurface.com |
| N-Mo | N1s | 397,06 | 0,961 | 396,50 | Brito, J., 2006 |
| VN | V2p _{3/2} | 516,69 | 1.2E-3 | 516,00 | Shi, C., 2004 |
| VN | V2p _{3/2} | 514,37 | 1.2E-3 | 514,00 | Shi, C., 2004 |
| V ₂ O ₅ | V2p _{3/2} | 517,20 | 1.2E-3 | 517,00 | lasurface.com |

Como se puede observar en la Tabla N° IV.14 el molibdeno mostró una energía de enlace correspondiente al Mo3d de 228,79eV; este valor equivale a una especie de tipo nitruro según los valores reportados por la bibliografía (Choi, J., 1992). Es importante señalar la presencia oxígeno correspondiente a un óxido superficial, que en este caso particular es el óxido de molibdeno, el cual presenta una señal de 231,85 eV correspondiente al Mo3d perteneciente a dicho compuesto.

En cuanto al nitrógeno (N1s), la muestra presenta un valor de energía de 397,06 eV, el cual corresponde al enlace N-Mo; de este modo se confirma la presencia del nitruro de molibdeno en la muestra (Brito, J., 2006).

En el caso del vanadio mostró una energía de enlace correspondiente a V2p de 516,69eV cuyo valor se corresponde al nitruro de vanadio, de la misma manera ocurre con la señal 514,37eV según lo que reporta la bibliografía. Otra señal reportada para el vanadio es 517,20eV correspondiente al oxido del metal.

Nuevamente se corrobora la similitud entre los resultados mostrados por XPS con los arrojados por DRX de la muestra RN-N5.

IV.2.4.1.3.- Muestra RN-N10

Las figuras IV.13 muestran las señales de XPS de la muestra RN-N10, las cuales confirman nuevamente la formación de dos fases, con la excepción que en este caso en particular no se formaron ambos nitruros, si no, el nitruro de molibdeno y el óxido de ambos metales, como lo había sugerido el difractograma.

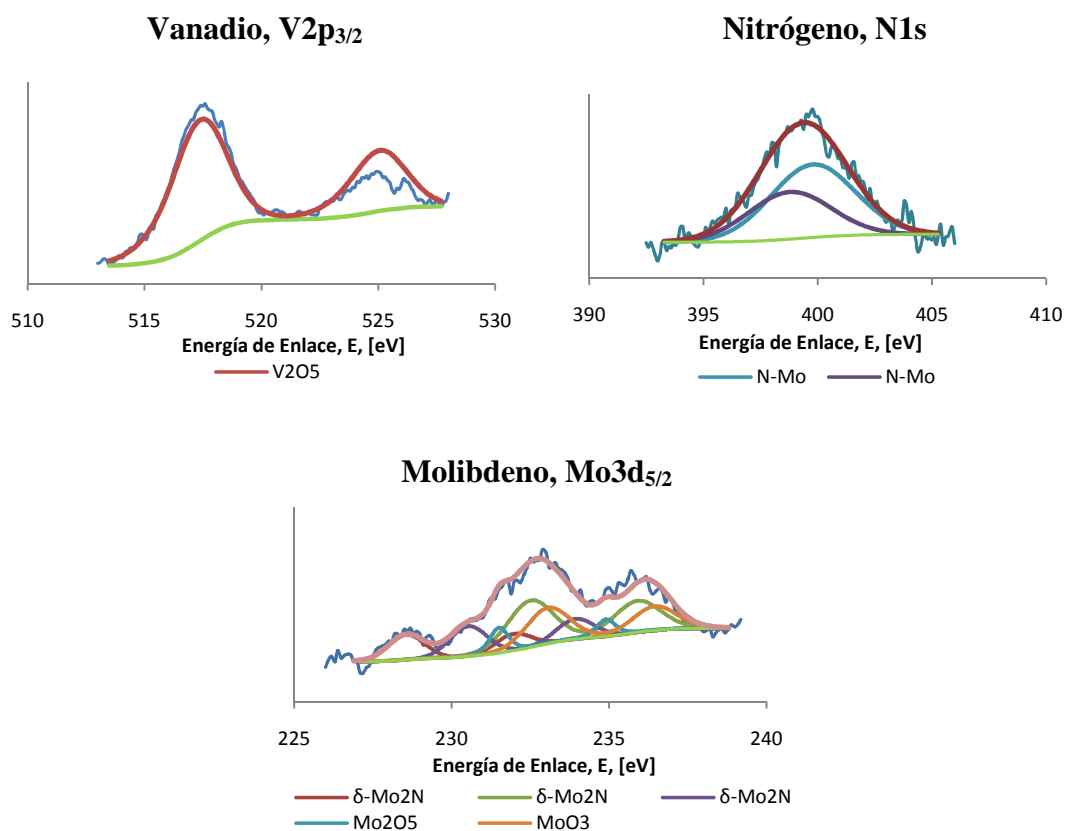


Figura N° IV.13: Espectrogramas de los elementos presentes en el catalizador RN-N10.

Tabla N° IV.15: Señales emitidas por el Espectrograma del Nitruro Bimetálico Correspondiente a la Muestra RN-N10.

| Especie | Elemento | Señal Experimental | χ^2 | Señal Referencia | Referencia Bibliográfica |
|--------------------------------|---------------------|--------------------|----------|------------------|--------------------------|
| V ₂ O ₅ | V2p _{3/2} | 517,31 | 6,98E-2 | 517,45 | lasurface.com |
| MoO ₃ | Mo3d _{5/2} | 233,22 | 2,76E-1 | 233,10 | Brito, J., 2006 |
| Mo ₂ O ₅ | Mo3d _{5/2} | 231,60 | 2,76E-1 | 231,60 | lasurface.com |
| δ-Mo ₂ N | Mo3d _{5/2} | 228,40 | 2,76E-1 | 228,40 | Choi, J., 1992 |
| δ-Mo ₂ N | Mo3d _{5/2} | 230,53 | 2,76E-1 | 230,10 | Choi, J., 1992 |
| δ-Mo ₂ N | Mo3d _{5/2} | 232,50 | 2,76E-1 | 232,50 | Choi, J., 1992 |
| N-Mo | N1s | 398,78 | 6,32E-3 | 398,50 | Brito, J., 2006 |
| N-Mo | N1s | 399,79 | 6,32E-3 | 400,00 | Brito, J., 2006 |

En la Tabla IV.15 se puede observar que el nitruro másico de molibdeno mostró una energía de enlace de 228.48 eV; este valor corresponde a una especie de tipo nitruro según los valores reportados por la bibliografía (Choi, J., 1992). La señal del N1s muestra un valor de energía de 398.78 eV, el cual corresponde al enlace N-Mo; de este modo se confirma la presencia del nitruro de molibdeno en la muestra (Brito, J., 2006). Sin embargo, se presentan cantidades de óxido de molibdeno, correspondientes a una energía de 231.66 eV para este último.

Para este caso en particular el vanadio mostró una energía de enlace correspondiente a V2p de 517.31eV, propia del óxido de vanadio según los valores establecidos en la bibliografía (www.lasurface.com, 2008). Es decir que las condiciones de síntesis no favorecieron la formación del nitruro de vanadio pero si el nitruro de molibdeno, quizá motivado al hecho de que para este último la energía de formación es mucho menor que para el vanadio

Nuevamente hay congruencia entre los resultados arrojados por ambos métodos de análisis como lo son XPS y DRX, lo que da mayor credibilidad de los mismos.

IV.2.4.2.- Nitruros Monometálicos:

IV.2.4.2.1.- Muestra RN-MoN

Las figuras IV.14 muestran las señales de XPS de la muestra RN-MoN, la cual corresponde al nitruro de molibdeno monometálico obtenido a partir de las sales heptamolibdato de amonio y hexametilentetramina como agente acomplejante. Al igual que para los nitruros bimetalicos se uso amoníaco como gas de síntesis.

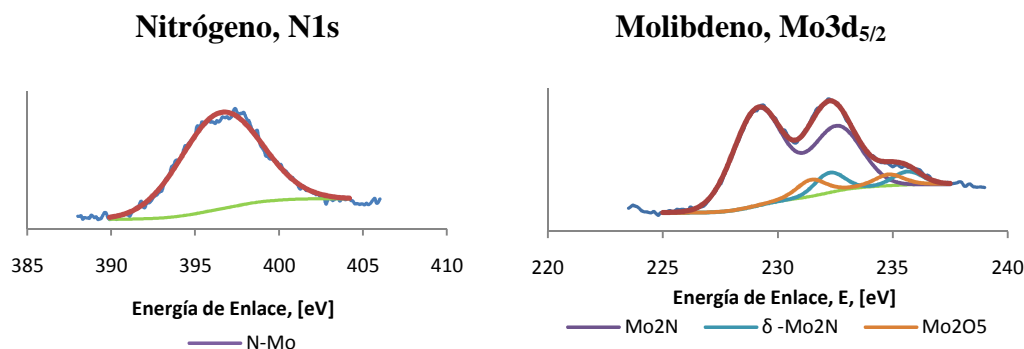


Figura N° IV.14: Espectrogramas de los elementos presentes en el catalizador RN-MoN.

Tabla N° IV.16: Señales emitidas por el Espectrograma del Nitruro de Molibdeno Monometálico

| Especie | Elemento | Señal Experimental | χ^2 | Señal Referencia | Referencia Bibliográfica |
|--------------------------------|---------------------|--------------------|----------|------------------|--------------------------|
| Mo ₂ N | Mo3d _{5/2} | 229,15 | 1,41E-03 | 229,2 | Shi, C., 2004 |
| δ -Mo ₂ N | Mo3d _{5/2} | 232,25 | 1,41E-03 | 232,3 | Choi, J., 1992 |
| Mo ₂ O ₅ | Mo3d _{5/2} | 231,45 | 1,41E-03 | 231,47 | lasurface.com |
| N-Mo | N1s | 396,64 | 3,47E-03 | 396,5 | Brito, J., 2006 |

El espectrograma presentó una energía de enlace correspondiente al Mo3d de 229,15 eV; este valor se asemeja a una especie de tipo nitruro según los valores reportados por la bibliografía (Shi, C., 2004). Otra señal que reporta el molibdeno y que también corresponde con la especie nitruro es 232,25eV, así es reportado en la bibliografía

(Choi, J., 1992). Por otro lado, se presentan cantidades de óxido de molibdeno, correspondientes a una energía de 231.66 eV para este último.

La señal N1s del nitrógeno muestra una energía de enlace de 396,64 eV, lo cual sugiere la formación de un enlace N-Mo, lo que confirma la presencia de nitruro de molibdeno en la muestra.

IV.2.4.2.2.- Muestra RN-VN

Las figuras IV.15 muestran las señales de XPS de la muestra RN-VN, la cual corresponde al nitruro de vanadio monometálico obtenido a partir de las sales metavanadato de amonio y hexametilentetramina como agente acomplejante.

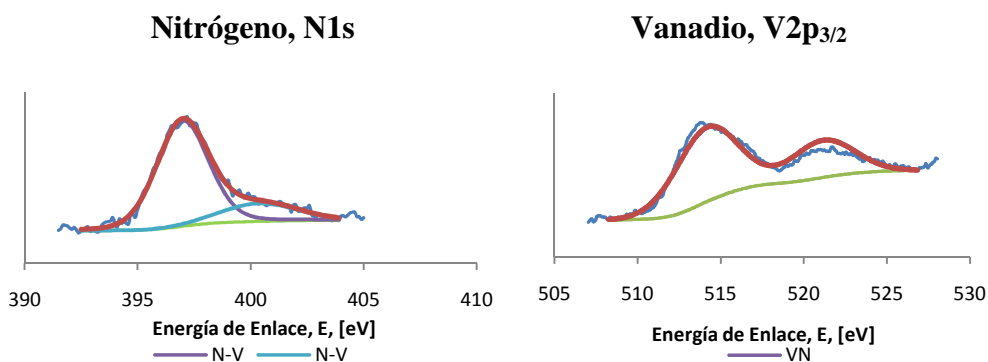


Figura N° IV.15: Espectrogramas de los elementos presentes en el catalizador RN-VN.

Tabla N° IV.17: Señales emitidas por el Espectrograma del Nitruro de Vanadio Monometálico

| Especie | Elemento | Señal Experimental | χ^2 | Señal Referencia | Referencia Bibliográfica |
|-----------------------|--------------------|--------------------|----------|------------------|--------------------------|
| N-V | N1s | 396,99 | 0,478 | 396,73 | Rodriguez, P. 2003 |
| V con NH ₃ | N1s | 400,38 | 0,478 | 400,00 | lasurface.com |
| VN | V2p _{3/2} | 514,15 | 0,024 | 514,00 | Shi, C., 2004 |

El espectrograma presentó una energía de enlace correspondiente al V2p 514,15eV; este valor se corresponde con la especie nitruro de vanadio según los valores reportados por la bibliografía (Shi, C., 2004).

La señal N1s del nitrógeno muestra una energía de enlace de 396,99 eV, lo cual sugiere la formación de un enlace N-V, además de esto presenta un compuesto con energía de enlace igual a 400eV, que corresponde al vanadio cuando se trata con NH₃, cabe destacar que los elementos de los grupos VB y VIB presentan el mismo comportamiento al ser tratados con este gas.

IV.3.- Carburos de Vanadio y de Molibdeno

IV.3.1.- Análisis Elemental:

IV.3.1.1.- Carburos Bimetálicos:

En la Tabla IV.18 se encuentran los porcentajes de carbono de los carburos sintetizados en este estudio. Las muestras RN-C1, RN-C2 y RN-C3 representan los carburos obtenidos a 700, 800 y 900°C, utilizando para los tres casos un flujo de gas de síntesis (CH₄/H₂) de 200 ml/min, un tiempo de 3h de tratamiento y una tasa de calentamiento de 20 °C/min

Tabla N° IV.18: Composición elemental de Carbono de las muestras tratadas a diferentes temperaturas.

| Muestra | Temperatura (°C) | %C |
|----------------|-------------------------|-----------|
| RN-C1 | 700 | 12,487 |
| RN-C2 | 800 | 15,424 |
| RN-C3 | 900 | 16,248 |

Como se puede observar en la tabla los porcentajes de carbono aumentan con el incremento de temperatura, por lo que podemos afirmar que en incremento de temperatura favorece la formación de compuestos de carbono.

En la Tabla IV.19 se puede observar la composición elemental de carbono de de las muestras RN-C3, RN-C4, las cuales corresponden a los carburos sintetizados a diferentes flujos de gas de síntesis.

Tabla N° IV.19: Composición elemental de Carbono de las muestras tratadas a diferentes Flujos del gas de síntesis.

| Muestra | Flujo de Gas (mL/min) | %C |
|----------------|------------------------------|-----------|
| RN-C3 | 200 | 16,248 |
| RN-C4 | 100 | 19,047 |

La muestra RN-C4 fue sintetizada a un flujo de gas de síntesis de 100ml/min, comparándola con la muestra RN-C3 que fue sintetizada a un flujo mayor, 200 ml/min del gas de síntesis (CH_4/H_2), podemos afirmar que en forma análoga a como ocurrió para los nitruros, a mayores flujos de gas de síntesis disminuye el contenido de carbono en la muestra, lo que nuevamente sugiere pensar que pudiesen estar ocurriendo reacciones colaterales que favorecen la formación de otros compuestos como podría ser el caso de los óxidos.

En la Tabla IV.20 se encuentra la composición elemental de carbono de de las muestras RN-C4 y RN-C5, las cuales corresponden a los carburos sintetizados a diferentes tiempos de tratamiento.

Tabla N° IV. 20: Composición elemental de Carbono de las muestras sintetizadas a diferentes Tiempos de Tratamiento.

| Muestra | Tiempo (h) | %C |
|----------------|-------------------|-----------|
| RN-C4 | 3 | 19,047 |
| RN-C5 | 2 | 18,917 |

El último de los carburos corresponde a la muestra RN-C5 y su síntesis se llevó a cabo a 2h de tratamiento manteniendo fijas el resto de las condiciones. Como se

puede observar en la tabla el contenido de carbono disminuyó levemente con la reducción del tiempo de tratamiento, sin embargo como la variación fue poco significativa (menos del 1%) se puede afirmar que el tiempo de tratamiento no es una variable determinante en el contenido de carbono de los carburos sintetizados en este estudio.

Por lo anterior mencionado se puede afirmar que el contenido de carbono en los carburos aumenta con el incremento de la temperatura y con la reducción del flujo de gas de síntesis. Caso análogo ocurre con el contenido de nitrógeno en los nitruros.

En la Tabla IV.21 se encuentra la composición elemental de carbono de de las muestras RN-C2, RN-C6, las cuales corresponden a los carburos sintetizados a diferente relación del flujo de gas de síntesis.

Tabla N° IV.21: Composición elemental de Carbono de las muestras tratadas a diferente relación CH_4/H_2 .

| Muestra | %C |
|--------------|--------|
| RN-C2 | 15,424 |
| RN-C6 | 15,521 |

El carburo correspondiente a la muestra RN-C6 fue sintetizado utilizando la relación inversa de gas de síntesis CH_4/H_2 (20% CH_4 , 80% H_2), sin embargo el contenido de carbono en ambas muestras es prácticamente el mismo, por lo que es importante resaltar que la relación CH_4/H_2 utilizada en la síntesis de los carburos no tiene mayor influencia en la composición porcentual de los mismos.

IV.3.1.2.- Carburos Monometálicos:

La Tabla N° IV.22 presenta la variación de la composición de carbono de las muestras RN-MoC y RN-VC, las cuales corresponden al carburo de molibdeno y al

carburo de vanadio sintetizados partiendo de los precursores monometálicos RN-Mo y RN-V a 800°C, con un flujo del gas de síntesis (CH₄/H₂) de 200ml/min, 3h de tratamiento y a una tasa de calentamiento de 20°C/min.

Tabla N° IV. 22: Composición elemental de Carbono de muestras Monometálicas

| Muestra | %C |
|---------|--------|
| RN-MoC | 12,720 |
| RN-VC | 15,664 |

Como se puede observar en la tabla el contenido de carbono es mayor en el carburo de vanadio en aproximadamente 3% respecto al carburo de molibdeno, lo que permite inferir que las condiciones de síntesis influyeron casi de la misma manera en ambos precursores.

IV.3.2.- Difracción de Rayos-X (DRX)

IV.3.2.1.- Carburos sintetizados a diferentes temperaturas

En la Figura N° IV.16 se muestra la difracción de rayos X de las muestras másicas bimetalicas sintetizadas a partir de las sales mencionadas anteriormente, dichas muestras corresponden a RN-C1, RN-C2 y RN-C3. Estos carburos fueron sintetizados a temperaturas de 700, 800 y 900°C, manteniendo el tiempo de tratamiento en 3 horas y el flujo del gas de síntesis en 200 ml/min y la tasa de calentamiento en 20°C/min. Al igual que en el caso de los nitruros se realizó un barrido en un intervalo de 5 a 90° de 2θ.

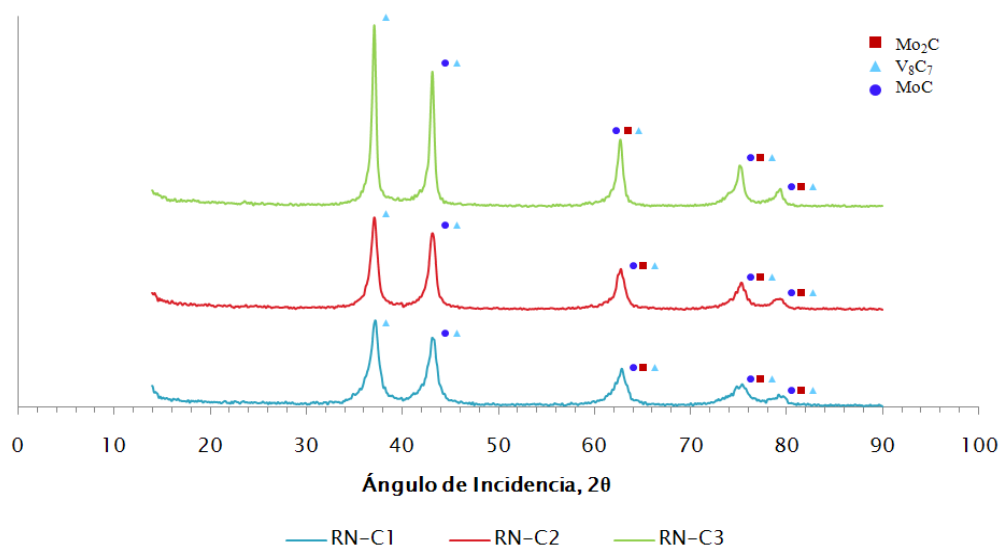


Figura N° IV.16: Difractograma de los Carburos Sintetizados a diferentes Temperaturas.

Se pudo identificar por comparación, la correspondencia del difractograma con el reportado en la base de datos disponible mediante la tarjeta (73-0394) para carburo de vanadio (V_8C_7) y la tarjeta (06-0546) para el carburo de molibdeno (MoC), lo que indica que las condiciones de síntesis fueron apropiadas para la preparación del carburo de vanadio y carburo de molibdeno por separado, ya que los resultados de DRX demuestran que al igual que en el caso de los nitruros, no fue posible determinar mediante esta técnica si se formó el carburo bimetálico esperado, pues los difractogramas muestran que ambos carburos están sobrepuestos.

Se puede observar que desde la temperatura más baja ($700^\circ C$) se observó la formación de los carburos de vanadio y de molibdeno sin presencia de impurezas en la muestra. Al incrementar la temperatura había mayor presencia de la fase carburada, sin embargo para todas las muestras las señales emitidas se corresponden con los mismos ángulos 2θ . Es importante mencionar que la carburización se realizó con una relación de 80% de metano y 20% de hidrógeno, sin embargo no hubo deposición de carbón en ninguno de los casos. En este caso no se pudo realizar una selección confiable de la temperatura tomando en cuenta únicamente los resultados arrojados por los difractogramas, ya que los mismos no presentan una diferencia significativa entre las fases obtenidas a las diferentes temperaturas.

IV.3.2.2.- Carburos sintetizados a diferentes flujos del gas de síntesis

La Figura N° IV.17 muestra la difracción de rayos X, de las muestras másicas RN-23 y RN-024, las cuales fueron sintetizadas utilizando un flujo de 200 y 100 ml/min del gas de síntesis (CH_4/H_2) a una temperatura de 700°C , con un tiempo de tratamiento en 3 horas y una tasa de calentamiento en $20^\circ\text{C}/\text{min}$ para todos los casos.

Se pudo identificar las fases presentes por comparación del difractograma con los valores reportados en la base de datos; la tarjeta (73-0394) corresponde a la fase de carburo de vanadio (V_8C_7) y la tarjeta (06-0546) al carburo de molibdeno (MoC). Nuevamente se puede afirmar que las condiciones favorecieron la formación de dos fases importantes para el estudio realizado. Sin embargo, por esta técnica no se logró conocer si se obtuvo la fase bimetálica objeto de la investigación.

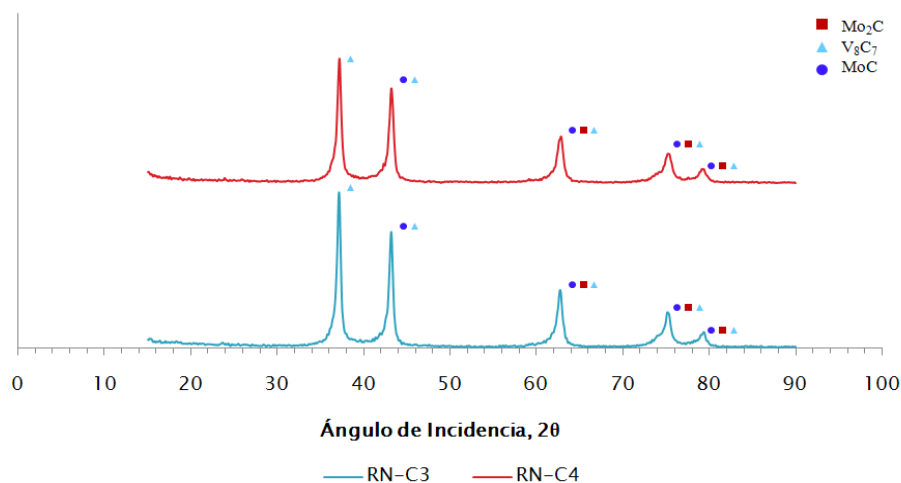


Figura N° IV.17: Difractograma de los Nitruros Sintetizados a diferentes Flujos de Gas de Síntesis

La figura anterior muestra cómo se comportó la sal precursora frente a diferentes flujos del gas de síntesis. En los dos casos se observa la formación de carburos de vanadio y de molibdeno sin presencia de productos secundarios en la muestra. Nuevamente no se puede hacer una selección apropiada del flujo de gas de síntesis, ya que las señales arrojadas por los difractogramas se corresponden con los mismos ángulos 2θ .

IV.3.2.3.- Carburos sintetizados a diferentes tiempos de Tratamiento

La Figura N° IV.18 muestra la difracción de rayos X, de las muestras másicas RN-25 y RN-024, las cuales fueron sintetizadas a 2 y 3 horas de tratamiento, con una temperatura de 900°C a un flujo de 200ml/min de gas de síntesis y una tasa de calentamiento en 20°C/min para todos los casos.

Se pudo identificar por comparación, la correspondencia del difractograma con el reportado en la base de datos mediante las tarjetas (73-0394) para carburo de vanadio (V_8C_7) y (06-0546) para el carburo de molibdeno (MoC). Los resultados de DRX demuestran que al igual que en el caso de los nitruros no se formó el carburo bimetalúico esperado; por el contrario se formaron por separado y el difractogramas muestran que ambos carburos están sobrepuestos.

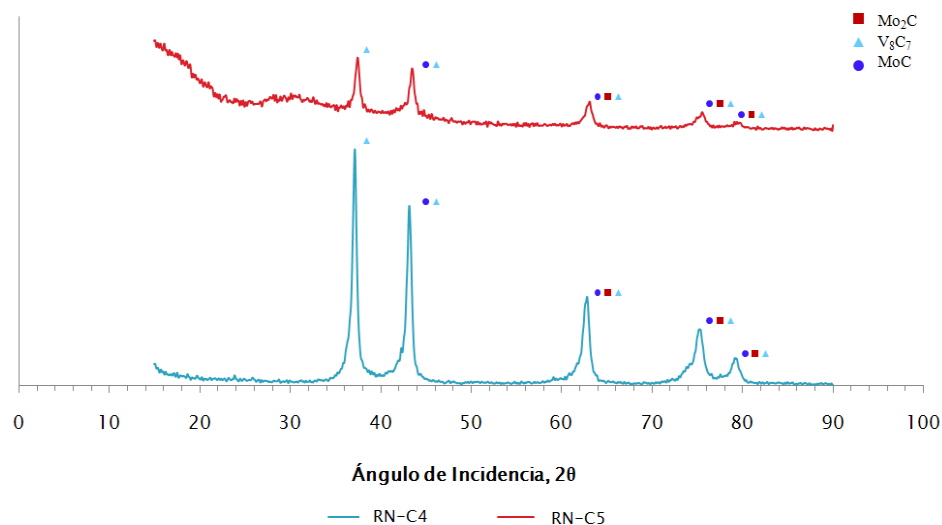


Figura N° IV.18: Difractograma de los Nitruros Sintetizados a diferentes Tiempos de Tratamiento.

La figura anterior muestra cómo se comportó la sal precursora frente a diferentes tiempos de tratamiento. En ambos casos se observa la formación de carburos de vanadio y de molibdeno a los diferentes tiempos de reacción, sin embargo en la

muestra RN-C5 (2horas) se observan ciertas trazas de impurezas que no están presentes en la muestra RN-C4 (3 horas); en este sentido podríamos afirmar que en 3 horas de tratamiento desaparecen las impurezas que se pueden formar durante la reacción, por lo cual se seleccionó ese tiempo como el mejor para las posteriores síntesis y de este modo garantizar la menor cantidad de impurezas en las muestras.

IV.3.2.4.- Carburo de Molibdeno monometálico

La figura N° IV.19 muestra la difracción de rayos X, del catalizador másico sintetizado haciendo uso del precursor monometálico de molibdeno, dicha muestra corresponde a RN-MoC, la cual fue tratada a 800°C durante 3h, con un flujo 200mL/min de gas de síntesis CH₄/H₂ con relación 80/20 y una tasa de calentamiento de 20 °C/min.

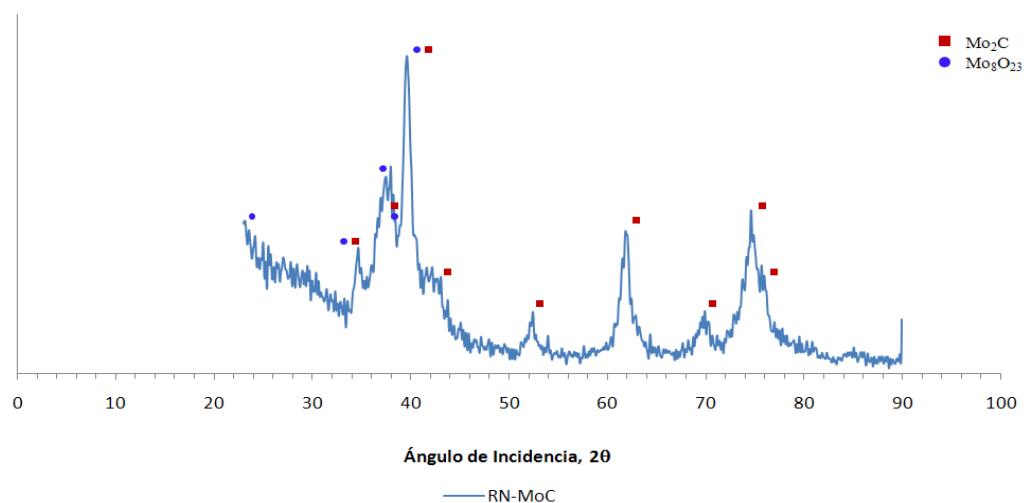


Figura N° IV. 19: Difractograma del Carburo de Molibdeno Monometálico

Se pudo identificar por comparación, la correspondencia del difractograma con el reportado en la base de datos mediante la tarjeta (79-0744) para el carburo de molibdeno (Mo₂C) de la base de datos disponible, con trazas del óxido

correspondiente al metal (Mo_8O_{23}) según la tarjeta (84-1247), lo que indica que las condiciones de síntesis fueron apropiadas para la obtención de la fase esperada (carburo de molibdeno) pero con un grado de impurezas considerable.

IV.3.2.5.- Carburo de Vanadio monometálico

La figura N° IV.20 muestra la difracción de rayos X, de la muestra másica monometálica sintetizada usando el precursor de vanadio monometálico, correspondiente a RN-VC, que fue sintetizada a 800°C durante 3 horas de tratamiento, utilizando CH_4/H_2 con relación 80/20 como gas de síntesis con una velocidad del 200ml/min y una tasa de calentamiento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

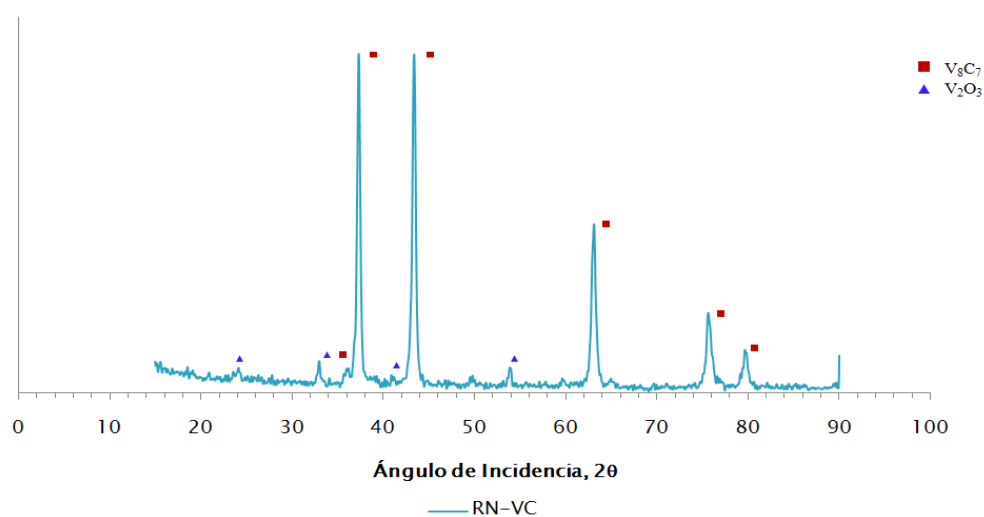


Figura N° IV. 20: Difractograma del Carburos de Vanadio Monometálico

Se pudo identificar por comparación, la correspondencia del difractograma con el reportado en la base de datos disponible mediante la tarjeta (80-2287) para el carburo de vanadio (V_6C_5), con pequeñas trazas del óxido de metal (V_2O_3) según la tarjeta (84-0316), lo que indica que las condiciones de síntesis fueron apropiadas para la obtención de la fase esperada con un mínimo grado de impurezas.

IV.3.2.6.- Carburos sintetizados a las mismas condiciones

La Figura N° IV.21 muestra la difracción de rayos X, de las muestras másica sintetizada a partir de Metavanadato de amonio, Heptamolibdato de Amonio y Hexametilentetramina como agente acomplejante, las mismas corresponden a las muestras RN-C2, RN-VC y RN-MoC, las cuales fueron sintetizadas bajo las mismas condiciones de temperatura, tiempo de tratamiento, flujo del gas de síntesis y tasa de calentamiento (800°C, 3h, 200mL/min y 20°C/min).

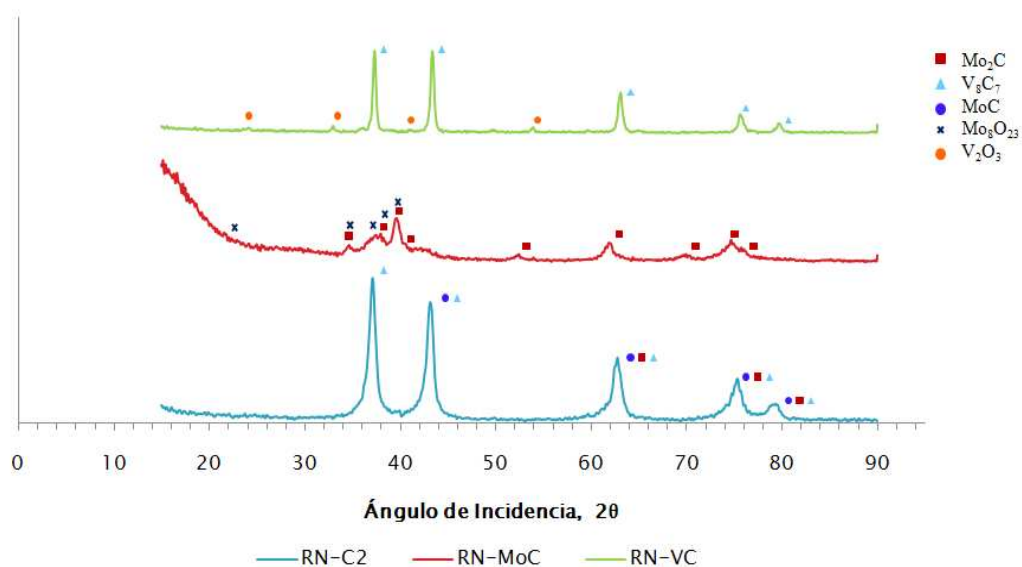


Figura N° IV.21: Difractograma de los Carburos sintetizados a las mismas condiciones

En la Figura IV.21 se muestra cómo se comportaron los diferentes precursores bajo las mismas condiciones de síntesis. En los tres casos se observa la formación de carburos de vanadio y de molibdeno, con la diferencia que en la muestra RN-C2 se formó el carburo de vanadio (VC_{0.88}) y el carburo de molibdeno (MoC) sin trazas de producto no deseado.

En el caso de los monometálicos, en la muestra RN-VC se formó el carburo de molibdeno (Mo_2C) con importantes trazas del óxido de metal (Mo_8O_{23}) y la muestra RN-MoC que mostró la formación del carburo de vanadio (V_6C_5) y pequeñas trazas de óxido de metal (V_2O_3). Lo anterior permite afirmar que las condiciones utilizadas para las síntesis fueron óptimas, ya que para cada caso se obtuvieron las fases esperadas.

IV.3.2.7.- Carburo de Vanadio y Molibdeno con la relación inversa de mezcla CH_4/H_2 .

La figura IV.22 muestra la difracción de rayos X, de la muestra másica bimetálica sintetizada a partir de Metavanadato de Amonio, Heptamolibdato de Amonio y Hexametilentetramina como agente acomplejante, dicha muestras corresponde a RN-C6, la cual fue sintetizada a 800°C durante 3h de tratamiento, utilizando como gas de síntesis una mezcla de CH_4/H_2 en una proporción de 20/80 inversa a la que se utilizó en las síntesis anteriores, con una velocidad del 200ml/min y una tasa de calentamiento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

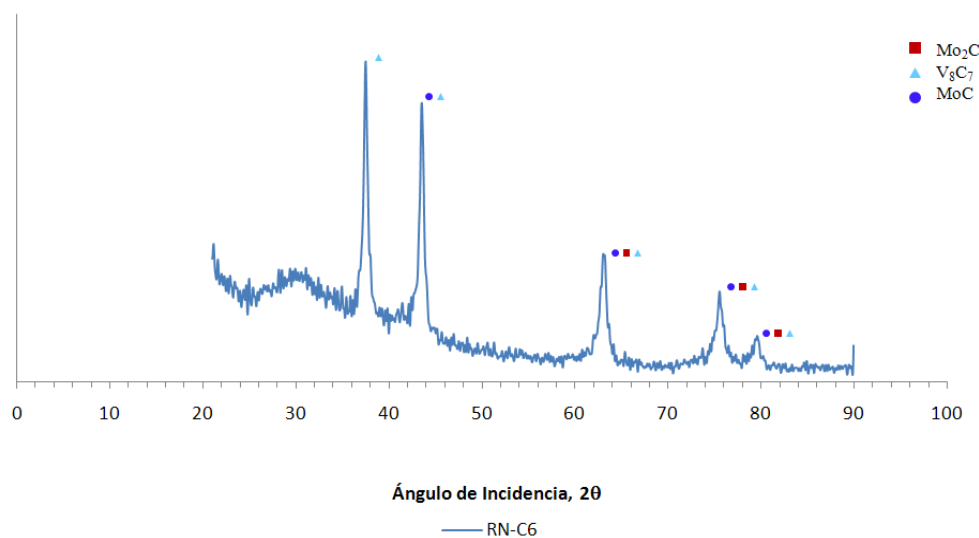


Figura N° IV.22: Difractograma del Carburo sintetizado con la relación 20/80 (CH_4/H_2) de gas de síntesis

Se realizó un barrido en un rango 5 a 90° de 2θ . Se pudo identificar por comparación, la correspondencia del difractograma con el reportado en la base de datos mediante las tarjetas (77-2003) para el carburo de vanadio ($VC_{0.88}$) y (06-0546) para el carburo de molibdeno (MoC) de la base de datos disponible, lo que comprueba que utilizando ambas relaciones se obtiene la fase esperada.

IV.3.2.8.- Comparación de Carburos de Vanadio y Molibdeno sintetizados con relación inversa Metano-Hidrógeno

La Figura IV.23 muestra la difracción de rayos X de las muestras másica RN-C2, RN-C6, las cuales fueron sintetizadas utilizando la relación 80/20 CH_4/H_2 y su inversa, manteniendo en ambos casos las condiciones de temperatura, tiempo de tratamiento, flujo del gas de síntesis y tasa de calentamiento (800°C, 3h, 200ml/min y 20°C/min).

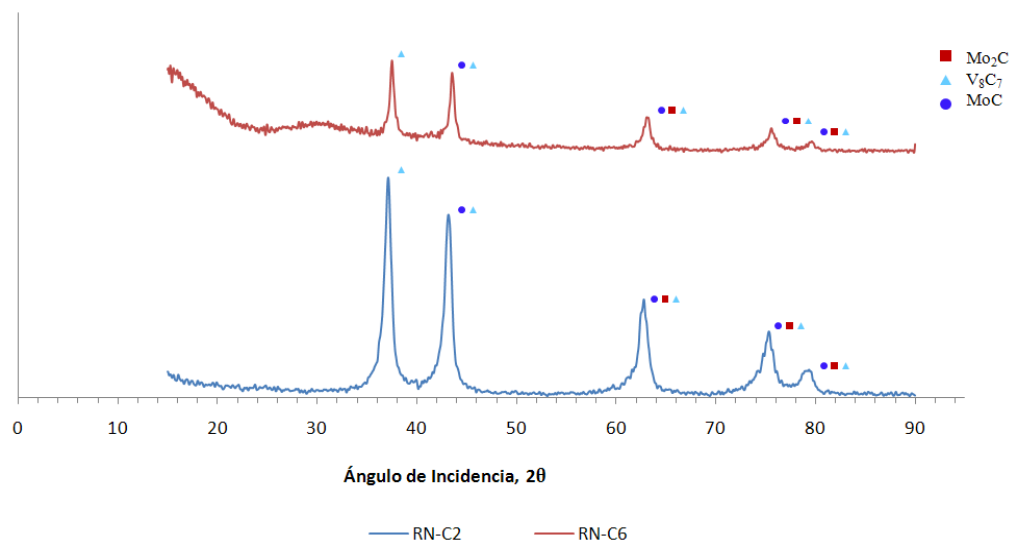


Figura N° IV. 23: Difractograma de los Carburos sintetizados con la relación inversa de Gas de Síntesis

En figura IV.23 se muestra cómo se comportó el precursor bimetalico utilizando diferentes relaciones del gas de síntesis. En ambos casos se observa la formación de los mismos carburos de vanadio y de molibdeno sin trazas de impurezas.

Lo anterior permite afirmar que independientemente la relación que se utilice del gas de síntesis CH_4/H_2 se va a obtener la misma fase.

IV.3.3.- Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS):

IV.3.3.1.- Carburo Bimetálicos:

IV.3.3.1.1.- Muestra RN-C2

Las Figuras IV.24 muestran las señales de XPS de la muestra másica bimetálica, la cual fue tratada con un flujo de CH_4/H_2 (80/20) como gas de síntesis. Las señales emitidas por el análisis de XPS confirman que al igual que en el caso de los nitruros se formaron carburos de fases separadas.

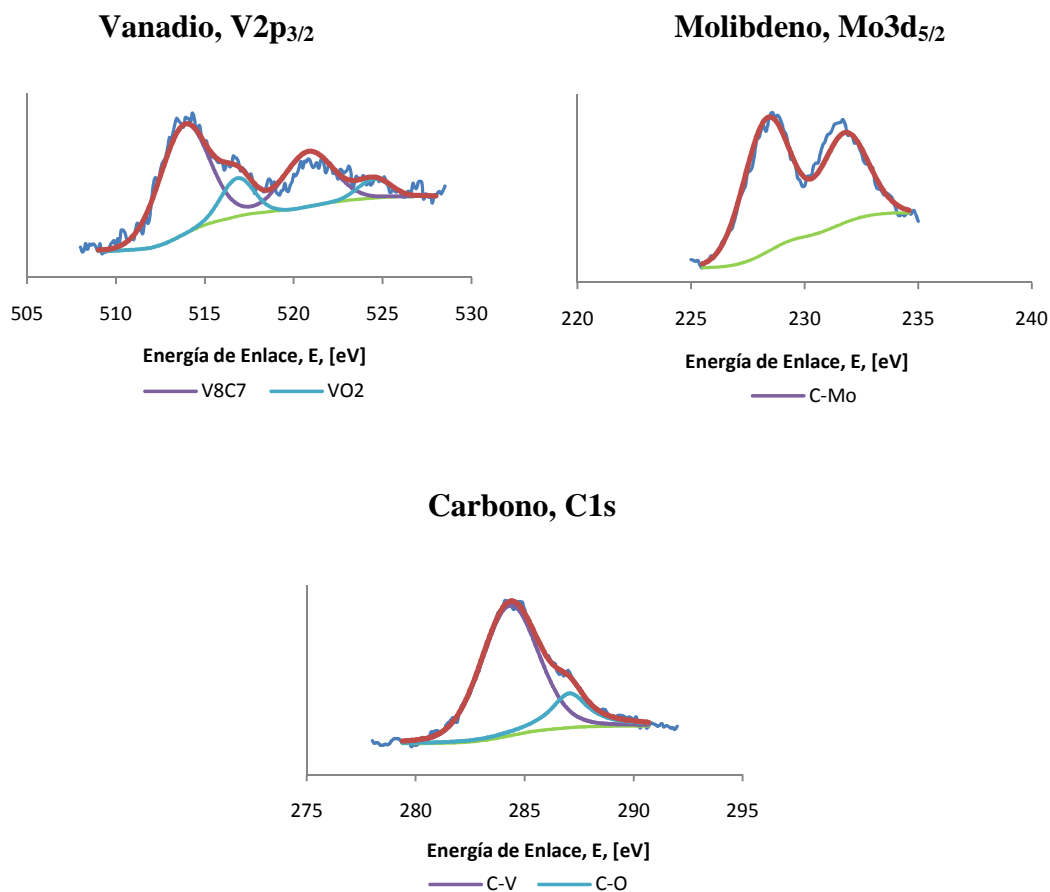


Figura N° IV.24: Espectrogramas de los elementos presentes en el catalizador RN-C2.

En la Tabla N° IV.23 se presentan los valores de energía de enlace correspondientes a las especies identificadas en la Figura N° IV.24

Tabla N° IV. 23: Señales emitidas por el Espectrograma del Carburo Bimetálico Correspondiente a la Muestra RN-C2.

| Especie | Elemento | Señal Experimental | χ^2 | Señal Referencia | Referencia Bibliográfica |
|-------------------------------|---------------------|--------------------|----------|------------------|--------------------------|
| VO ₂ | V2p _{3/2} | 516,69 | 8,28E-3 | 516,20 | Zhao, Z., 2008 |
| V ₈ C ₇ | V2p _{3/2} | 513,68 | 8,28E-3 | 513,60 | Zhao, Z., 2008 |
| C-Mo | Mo3d _{5/2} | 228,14 | 2,06E-2 | 228,30 | lasurface.com |
| C-V | C1s | 284,32 | 9,85E02 | 284,70 | Zhao, Z., 2008 |
| C-O | C1s | 287,05 | 9,85E02 | 287,60 | lasurface.com |

Para el molibdeno, el espectrograma mostró una energía de enlace correspondiente al Mo3d de 228.14eV, como puede observarse en la Tabla N° IV.23; este valor se asocia a un enlace de tipo C-Mo según los valores reportados por la bibliografía (www.lasurface.com, 2008). Para el caso del vanadio, presente en la muestra, el mismo mostró una energía de enlace correspondiente a V2p de 513.68 eV, la cual es equivalente a la reportada para el carburo de vanadio; además el vanadio mostró una energía de 516,69 correspondiente a un óxido de vanadio (Zhao, Z., 2008)

La señal C1s del carbono para el catalizador correspondió con el valor de energía para un enlace de tipo C-H y C-O según lo sugiere la bibliografía para las señales respectivas (285,53 y 2887,06 eV) (la surface). Asimismo el carbono muestra una energía de enlace de 284,28eV la cual indica la formación de enlace C-V según lo reporta la bibliografía (Zhao, Z., 2008).

Los resultados mostrados por XPS para la muestra RN-032 tienen similitud con los arrojados por los análisis de DRX, ambos coinciden en la formación de los carburos en fases separadas sin impurezas presentes en la muestra.

IV.3.3.1.2.- Muestra RN-C6

Las figuras IV.25 muestran las señales de XPS de la muestra másica bimetálica, la cual fue tratada bajo las mismas condiciones de síntesis que la muestra anterior, pero con la relación inversa de flujo de gas de síntesis (20% CH₄, 80% H₂). De igual manera las señales emitidas confirman que se formaron carburos de fases separadas.

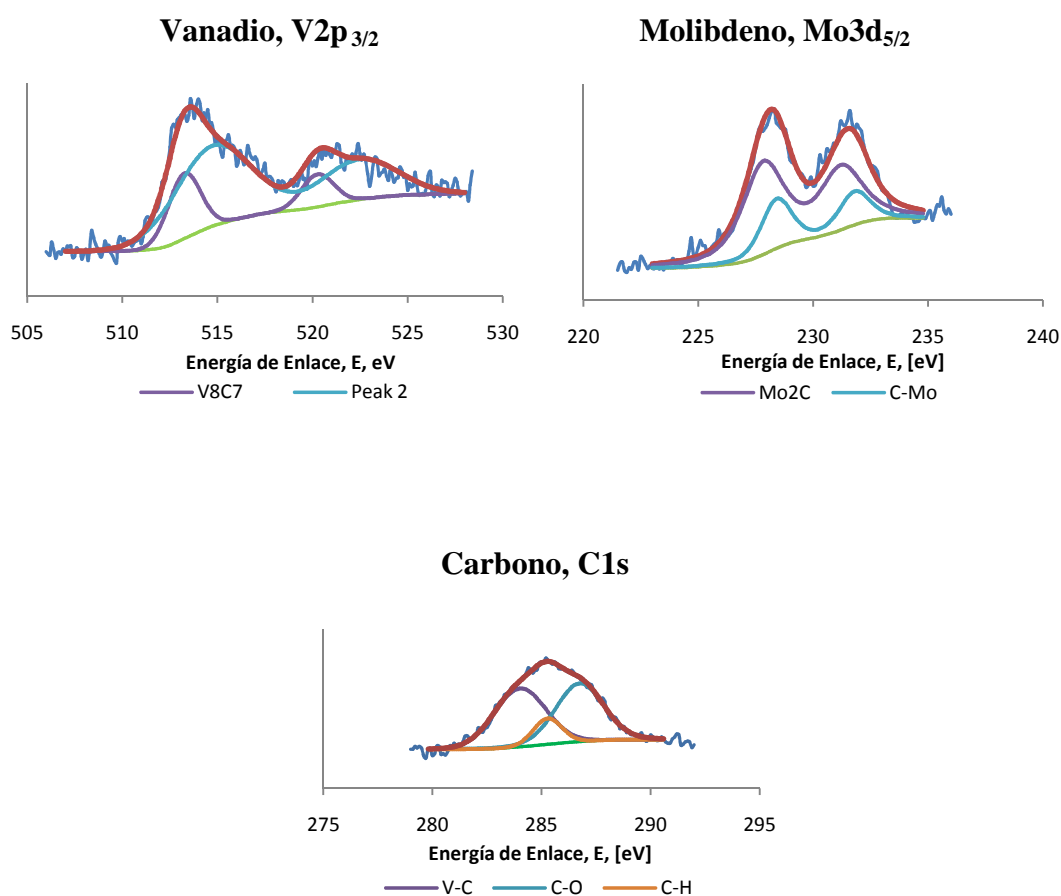


Figura N° IV.25: Espectrogramas de los elementos presentes en el catalizador RN-C6.

La Tabla N° IV.24 muestra los valores identificados en la figura anterior para cada una de las especies formadas

Tabla N° IV.24: Señales emitidas por el Espectrograma del Carburo Bimetálico Correspondiente a la Muestra RN-C6.

| Especie | Elemento | Señal Experimental | χ^2 | Señal Referencia | Referencia Bibliográfica |
|-------------------------------|---------------------|--------------------|----------|------------------|--------------------------|
| V-C | C1s | 284,02 | 0,42 | 284,70 | Zhao, Z.,2008 |
| C-O | C1s | 286,75 | 0,42 | 286,60 | lasurface.com |
| C-H | C1s | 285,28 | 0,42 | 285,70 | lasurface.com |
| Mo ₂ C | Mo3d _{5/2} | 227,72 | 2,80E-2 | 227,60 | lasurface.com |
| C-Mo | Mo3d _{5/2} | 228,41 | 2,80E-2 | 228,30 | lasurface.com |
| V ₈ C ₇ | V2p _{3/2} | 513,26 | 2,03E-3 | 513,60 | Zhao, Z.,2008 |
| V-C | V2p _{3/2} | 514,75 | 2,03E-3 | 515,02 | Zhao, Z.,2008 |

El molibdeno mostró una energía de enlace correspondiente al Mo3d de 228.41eV, como puede observarse en la Tabla N° IV.22; este valor se asocia a un enlace de tipo C-Mo según los valores reportados por la bibliografía (www.lasurface.com, 2008), por otro lado muestra una señal de 227,82eV lo cual representa una especie de tipo carburo de molibdeno.

El vanadio mostró una energía de enlace correspondiente a V2p de 513,26, la cual se corresponde con el carburo de vanadio según lo establecido en la bibliografía (Zhao, Z., 2008).

La señal de carbono correspondiente a C1s mostró una energía de 284,02 eV el cual se asocia a un enlace de tipo V-C según lo reporta la bibliografía (Zhao, Z., 2008). Además muestra otras señales de 286,75eV y 285,28 eV correspondiente con el valor de energía para un enlace de tipo C-O y C-H.

En vista de que se obtuvieron señales correspondientes con los mismos enlaces tanto en el caso de la muestra RN-032 como para la muestra RN-044, se puede afirmar que no hubo mayor influencia al invertir la relación del flujo de gas de síntesis, por lo cual se puede hacer uso de cualquiera de la dos y obtener resultados similares.

IV.3.3.1.3.- Muestra RN-C3

Las Figuras IV.26 muestran las señales de XPS de la muestra másica bimetalica, correspondiente a la muestra RN-C3, la cual fue tratada con un flujo de CH₄/H₂ (80/20) como gas de síntesis.

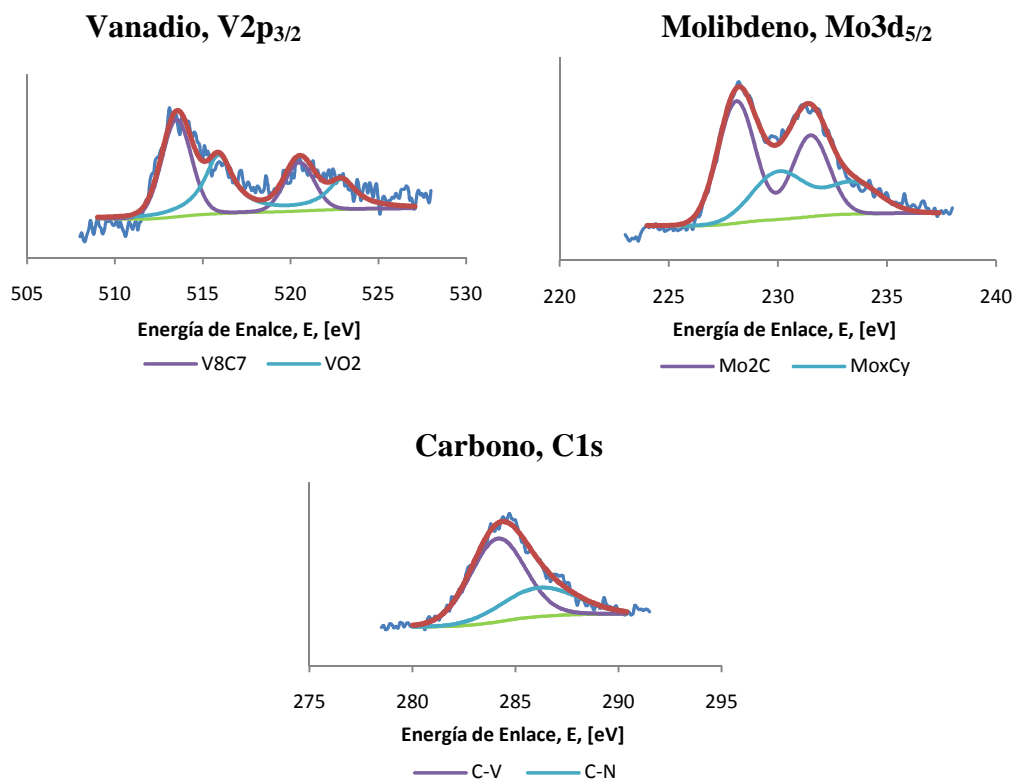


Figura N° IV.26: Espectrogramas de los elementos presentes en el catalizador RN-C3.

Tabla N° IV.25: Señales emitidas por el Espectrograma del Carburo Bimetálico Correspondiente a la Muestra RN-C3.

| Especie | Elemento | Señal Experimental | χ^2 | Señal Referencia | Referencia Bibliográfica |
|--------------------------------|---------------------|--------------------|----------|------------------|--------------------------|
| Mo ₂ C | Mo3d _{5/2} | 228,09 | 0,48 | 227,97 | lasurface.com |
| Mo _x C _y | Mo3d _{5/2} | 230,03 | 0,48 | 230,33 | lasurface.com |
| C-V | C1s | 284,55 | 0,76 | 284,70 | Zhao,Z.,2008 |
| C-N | C1s | 285,38 | 0,76 | 285,70 | lasurface.com |
| V ₈ C ₇ | V2p _{3/2} | 513,50 | 1,41E-03 | 513,60 | Zhao,Z.,2008 |
| VO ₂ | V2p _{3/2} | 515,91 | 1,41E-03 | 515,50 | lasurface.com |

El molibdeno mostró una energía de enlace correspondiente al Mo3d de 227,97eV, como puede observarse en la Tabla N° IV.25; este valor se asocia a una especie de tipo carburo de molibdeno según los valores reportados por la bibliografía (www.lasurface.com, 2008).

Las energías reportadas por el vanadio fueron 513,50 y 515,91eV, las cuales tienen correspondencia a las especies de carburo (Zhao,Z.,2008) y de óxido (www.lasurface.com, 2008) del metal según lo indica la bibliografía

El carbono mostró una señal correspondiente a C1s de 284,15eV, el cual se asocia a un enlace de tipo V-C según lo reporta la bibliografía (Zhao, Z., 2008). Además muestra otra señal de 285,9 eV correspondiente con el valor de energía para un enlace de tipo C-H.

IV.3.3.2.- Carburos Monometálicos:

IV.3.3.2.1.- Muestra RN-MoC

Las Figuras IV.27 muestran las señales de XPS de la muestra RN-MoC, la cual corresponde al carburo de molibdeno monometálico obtenido a partir de las sales heptamolibdato de amonio y hexametilentetramina como agente acomplejante. Al igual que para los carburos bimetalicos se uso una mezcla de CH₄/H₂ como gas de síntesis.

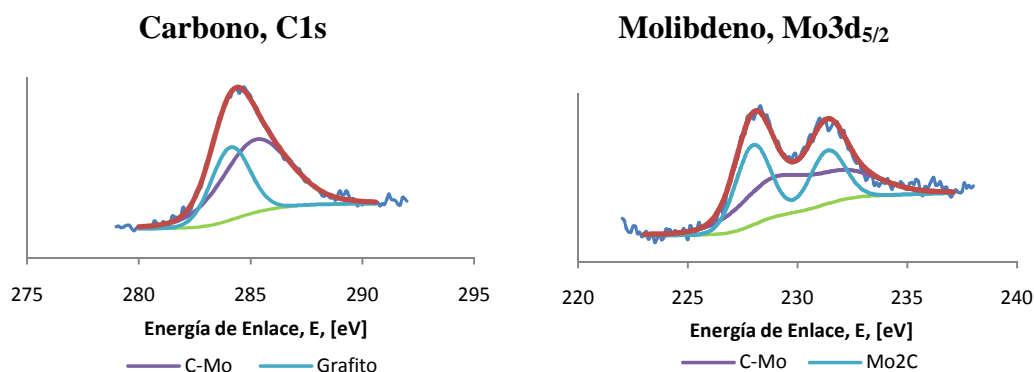


Figura N° IV.27: Espectrogramas de los elementos presentes en el catalizador RN-MoC.

A continuación se presenta en la Tabla N° IV.26, los valores correspondientes a las energías de enlace de las especies identificadas en los espectrogramas anteriores.

Tabla N° IV.26: Señales emitidas por el Espectrograma del Carburo Monometálico de Molibdeno

| Especie | Elemento | Señal Experimental | χ^2 | Señal Referencia | Referencia Bibliográfica |
|-------------------|---------------------|--------------------|----------|------------------|--------------------------|
| C-Mo | C1s | 285,23 | 0,54 | 285 | lasurface.com |
| Grafito | C1s | 284,1 | 0,54 | 284,3 | lasurface.com |
| C-Mo | Mo3d _{5/2} | 228,82 | 0,77 | 228,3 | lasurface.com |
| Mo ₂ C | Mo3d _{5/2} | 227,97 | 0,77 | 227,6 | lasurface.com |

El espectrograma presentó una energía de enlace correspondiente al Mo3d de 227,97eV; este valor se asemeja a una especie de tipo carburo según los valores reportados por la bibliografía (www.lasurface.com, 2008). Otra señal que reporta el molibdeno y que corresponde al enlace C-Mo es 232,25eV.

La señal C1s del carbono muestra una energía de enlace de 285,23 eV, lo cual sugiere la formación de un enlace C-H. Además mostró otra señal correspondiente a la energía de enlace de 284.10eV lo cual representa la presencia de grafito en la muestra, según lo establecido en la bibliografía (www.lasurface.com, 2008).

IV.3.3.2.2.- Muestra RN-VC

Las Figuras IV.28 muestran las señales de XPS de la muestra RN-VC, la cual corresponde al carburo de vanadio monometálico obtenido a partir de las sales metavanadato de amonio y hexametilentetramina como agente acomplejante. Al igual que para los carburos bimetalicos se uso una mezcla de CH₄/H₂ como gas de síntesis.

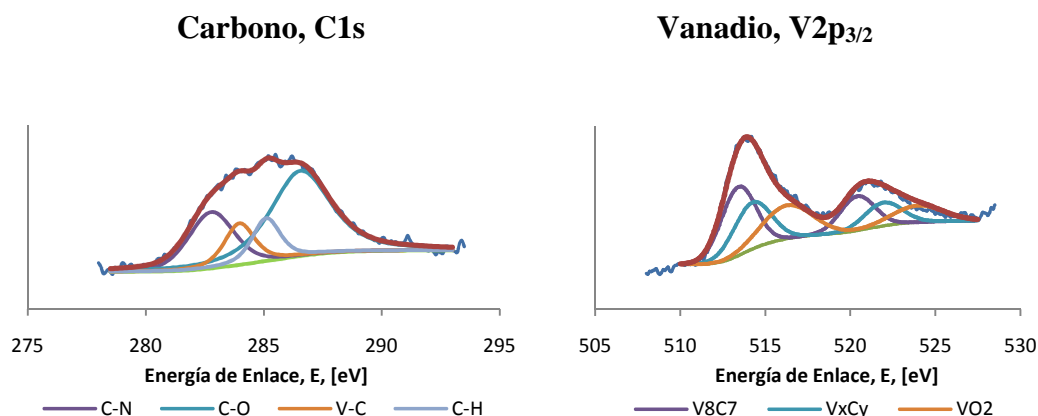


Figura N° IV.28: Espectrogramas de los elementos presentes en el catalizador RN-VC.

La Tabla N° IV.27 muestra los valores correspondientes a las energías de enlace de las especies presentes en el catalizador RN-VC

Tabla N° IV.27: Señales emitidas por el Espectrograma del Carburo Monometálico de Vanadio

| Especie | Elemento | Señal Experimental | χ^2 | Señal Referencia | Referencia Bibliográfica |
|-------------------------------|--------------------|--------------------|----------|------------------|--------------------------|
| C-N | C1s | 282,78 | 0,48 | 281,50 | Zhao,Z.,2008 |
| C-O | C1s | 286,56 | 0,48 | 286,60 | lasurface.com |
| V-C | C1s | 283,97 | 0,48 | 284,70 | Zhao,Z.,2008 |
| C-H | C1s | 285,11 | 0,48 | 285,00 | lasurface.com |
| V ₈ C ₇ | V2p _{3/2} | 513,42 | 1,82E-03 | 513,60 | Zhao,Z.,2008 |
| V _x C _y | V2p _{3/2} | 514,24 | 1,82E-03 | 514,50 | Zhao,Z.,2008 |
| VO ₂ | V2p _{3/2} | 516,28 | 1,82E-03 | 516,20 | Zhao,Z.,2008 |

El vanadio mostró una energía de enlace correspondiente a V2p de 513,42eV, la cual es equivalente a la reportada para el carburo de vanadio. Además reporto una señal asociada al óxido de metal, 516,28eV, según lo reportado en la bibliografía (Zhao,Z.,2008).

El espectrograma presentó una energía de enlace correspondiente al C1s de 283,97 eV; lo que sugiere la formación del enlace V-C (Zhao,Z.,2008), lo cual confirma la presencia de carburo de vanadio en la muestra.

Otras señales que reporta el carburo son 286,56eV y 285,11 eV, las cuales corresponden a los enlaces C-O y C-H según reporta la bibliografía (www.lasurface.com, 2008).

IV.3.4.- Área Superficial por el Método BET

En la Tabla N° IV.28 se presentan los resultados obtenidos para el área superficial de los carburos sintetizados en este estudio.

Tabla N° IV. 28: Área Superficial de Carburos Bimetálicos

| Muestra | Área (m ² /g) | T(°C) | t(h) | F(ml/min) | TC(°C/min) |
|---------|--------------------------|-------|------|-----------|------------|
| RN-C2 | 2,30 | 800 | 3 | 200 | 20 |
| RN-C4 | 100,47 | 900 | 3 | 100 | 20 |
| RN-C5 | 70,33 | 900 | 2 | 100 | 20 |
| RN-C6 | 74,15 | 800 | 3 | 200 | 20 |

Como se puede apreciar en la tabla, los valores de área superficial de estos carburos difieren significativamente, ya que por un lado encontramos al carburo correspondiente a la muestra RN-C2, cuya área superficial es poco representativa para aplicaciones catalíticas; y por otro están el resto de las muestras, cuyas áreas definitivamente los hace buenos candidatos para ser considerados como catalizadores.

La diferencia entre estos carburos radica en las condiciones de síntesis, ya que fueron obtenidos usando el mismo precursor y el mismo gas. Si se comparan las muestras RN-C4 y RN-C5 se puede notar que ambas difieren en una condiciones, el tiempo de tratamiento, viéndose favorecido el carburo obtenido a mayores tiempo de reacción, de esta manera se tiene una idea de cómo influyen tal condición en el área superficial

de estos carburos. En el resto de los sólidos, se puede observar que las mayores se obtuvieron a mayores temperaturas y menos flujos de gas de síntesis.

La relación de flujo de gas de síntesis utilizada a lo largo de la investigación corresponde a 80% de CH₄ y 20% de H₂ (RN-C2), la cual da pie a la formación de los mismos catalizadores si se utiliza la relación inversa (RN-C6), según los análisis de DRX y XPS que se le hicieron a ambas muestras. Sin embargo cabe acotar que aunque parecieran ser muy similares, y tomando en cuenta que fueron sintetizados bajo las mismas condiciones, ambas muestras presentan una gran diferencia según el análisis de área superficial por el método de BET, por lo cual cabe destacar que se ve favorecido el catalizador sintetizado a una relación inversa (20% de CH₄ y 80% H₂) de flujo de gas de síntesis, debido a que su área superficial fue mucho mayor que el de la muestra sintetizada a las condiciones iniciales.

Es posible pensar que no todas las conmutaciones de condiciones permitan obtener sólidos con buena área superficial, pues en el caso de la muestra RN-C2, se obtuvo un área muy pequeña, sin embargo no se descarta la posibilidad que exista un factor desconocido que hay dado pie a tan baja área superficial.

En la Tabla IV.29 se muestran los resultados de área superficial por el método de BET de los carburos monometálicos sintetizados.

Tabla N° IV.29: Área Superficial de Carburos Monometálicos

| Muestra | Área (m ² /g) | T(°C) | t(h) | F(ml/min) | TC(°C/min) |
|---------|--------------------------|-------|------|-----------|------------|
| RN-MoC | 56,87 | 800 | 3 | 200 | 20 |
| RN-V | 133,00 | 800 | 3 | 200 | 20 |

Nuevamente no se puede asociar los valores de área superficial obtenidos para el caso de los catalizadores monometálicos, con las condiciones de síntesis, esto debido a que ambos sólidos fueron sintetizados bajo las mismas condiciones y con el mismo gas de síntesis.

Como se puede observar en la Tabla N° IV.29 existe gran diferencia entre los valores del área superficial de ambas muestras, tal diferencia está directamente relacionada con la sal de partida. Sin embargo es importante acotar que tanto para el caso de los nitruros como para los carburos, el precursor de vanadio dio pie a especies de mayor área superficial que el precursor de molibdeno e incluso que el precursor bimetálico, esto quizá este asociado al radio atómico de cada elemento, pues el molibdeno presenta mayor radio, y se conoce de investigaciones donde el área superficial es inversamente proporcional al tamaño de partícula.

IV.4.- Evaluación catalítica de los catalizadores:

Los sólidos sintetizados fueron probados en la reacción de Hidrodesulfuración de Tiofeno, esto con el fin de evaluar su potencial catalítico. En todos los casos se midió la conversión del tiofeno durante 120 minutos de reacción.

IV.4.1.- Nitruros Bimetálicos Mésicos de Vanadio-Molibdeno:

A continuación, se presenta el comportamiento de los nitruros sintetizados en la reacción de HDS de tiofeno a presión atmosférica. Para este caso se estudiaron las muestras RN-N2, RN-N7 y RN-N10 que corresponden a nitruros de vanadio y molibdeno tratados a diferentes condiciones. Las reacciones se llevaron a cabo por 120 minutos, resultando reproducible el comportamiento de cada catalizador

Como se puede observar en la Figura IV.29, las tres muestras analizadas no presentan mayor variación en su conversión inicial, sin embargo la muestra RN-N2 demostró la mayor estabilidad, ya que su conversión disminuyó lentamente en el tiempo, llegando a una conversión promedio de 15% a medida que finalizaba el tiempo de reacción.

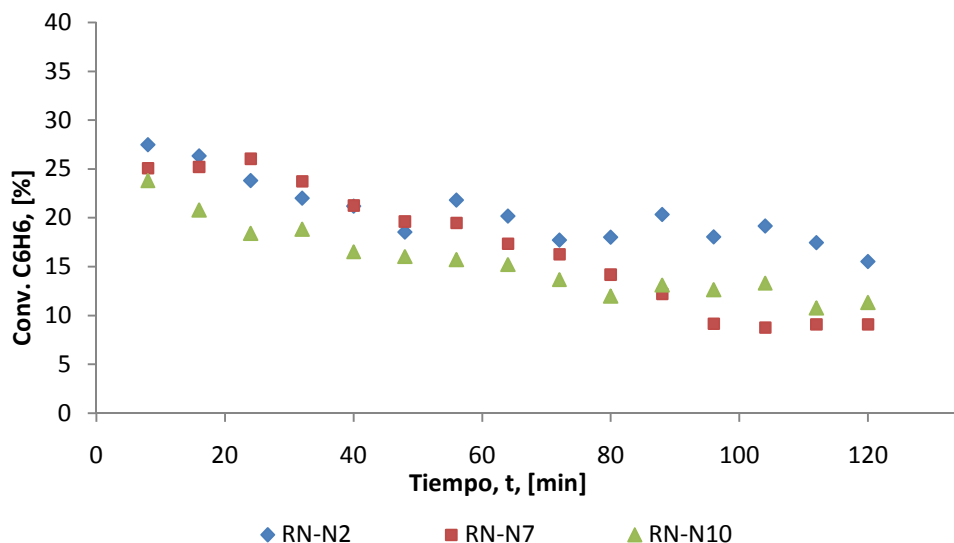


Figura N° IV.29: Comportamiento catalítico de los Nitruros bimetalicos en HDS de Tiofeno

Es importante señalar que la diferencia más representativa entre el catalizador RN-N2 y los otros catalizadores fue el grado de cristalinidad; en el caso de las muestras RN-N7 y RN-N10 presentaron una mayor cristalinidad en el difractograma que la muestra RN-N2, esto debido las condiciones de síntesis. El catalizador RN-N2 fue sintetizado a una temperatura de 600°C, a diferencia de los otros catalizadores que fueron sintetizados a 700°C, lo que explica la diferencia entre ellos, ya que a medida que se aumenta la temperatura de reacción los sólidos sintetizados suelen tener mayor cristalinidad, teniendo que ver esto quizá con la estabilidad de los mismos, ya que es precisamente el RN-N2 el que presentó mayor estabilidad.

En la Figura IV.30 se puede apreciar la actividad que tuvieron los catalizadores en la reacción de Hidrodesulfuración de tiofeno

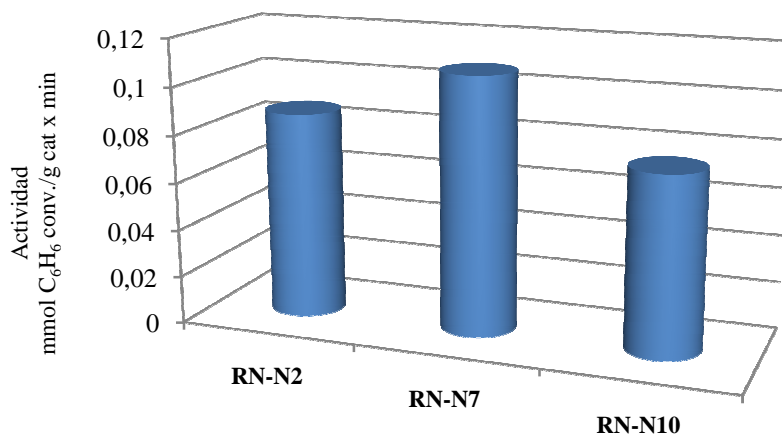


Figura N° IV.30: Actividad mostrada por los Nitruros bimetálicos en HDS de Tiofeno

Como se evidencia en la grafica anterior el nitruro correspondiente a la muestra RN-N7 presentó la mayor actividad en la reacción de HDS, seguido por el RN-N2 y finalmente el RN-N10. Un aspecto importante en este análisis es que los nitruros que se emplearon en la reacción de HDS fueron sintetizados a diferentes condiciones de temperatura, tiempo de tratamiento, flujo de gas de síntesis y tasa de calentamiento, sin embargo la variación en su actividad no es significativa, por lo cual podemos afirmar que en general los nitruros sintetizados en este estudio tienen potencial para ser aplicados como catalizadores, ya que a pesar de ser másicos presentan actividad considerable, según muestran algunos estudios realizados sobre la actividad en HDS de los nitruros y carburos de metales de transición.

En el caso particular de la muestra RN-N10, se realizó un Análisis Elemental y Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X, a manera de conocer cómo varió la composición de nitrógeno en la muestra así como la cantidad de azufre que pudo haberse unido a la misma

La Tabla N° IV.30 presenta el contenido de nitrógeno y de azufre de la muestra RN-N10H, es importante recordar que la misma corresponde a la muestra RN-N10 (700°C, 3 horas, 200ml/min y 20°C/min) luego de realizarse el tratamiento de HDS.

Tabla N° IV.30: Composición elemental de Nitrógeno y Azufre luego del Tratamiento de HDS

| Muestra | %N | %S |
|----------------|-------|-------|
| RN-N10H | 1,248 | 3,925 |

Se puede observar que el contenido de nitrógeno en la muestra es bajo, lo que sugiere que la misma no se corresponde con un nitruro como se mencionó anteriormente (véase nitruros sintetizados a diferentes Tasas de Calentamiento), sin embargo al someter esta muestra a la reacción de HDS se observa que el contenido de azufre presente en la misma es considerable, es decir, los elementos presentes en la muestra (principalmente constituida por óxidos) formaron enlaces del tipo Mo-S o V-S con el azufre perteneciente CS₂ al momento de la presulfuración.

Las Figuras IV.31 muestran las especies de nitrógeno, vanadio, molibdeno y azufre presentes en la muestra RN-N10H.

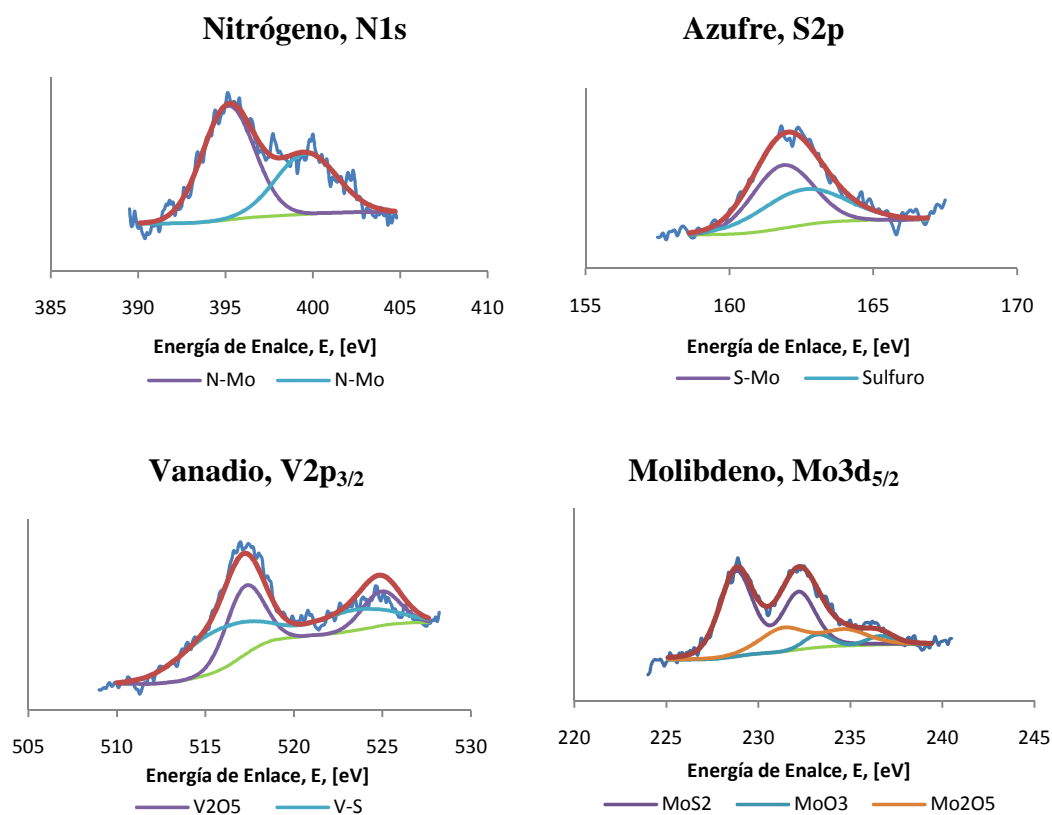


Figura N° IV.31: Espectrogramas de los elementos presentes en el catalizador RN-N10H

La Tabla IV.31 presenta los valores de las Energías de Enlace correspondientes a la muestra bimetálica RN-N10H

Tabla N° IV. 31: Señales emitidas por el Espectrograma del Nitruro Bimetálico luego de la HDS

| Especie | Elemento | Señal Experimental | χ^2 | Señal Referencia | Referencia Bibliográfica |
|--------------------------------|---------------------|--------------------|----------|------------------|--------------------------|
| Sulfuro | S1s | 162,43 | 6,81E-4 | 162,50 | lasurface.com |
| S-Mo | S1s | 161,40 | 6,81E-4 | 161,50 | lasurface.com |
| N-Mo | N1s | 399,69 | 4,98E-2 | 400,30 | Brito, J., 2006 |
| N-Mo | N1s | 395,15 | 4,98E-2 | 394,10 | Brito, J., 2006 |
| V ₂ O ₅ | V2p _{3/2} | 517,22 | 4,03E-3 | 517,45 | lasurface.com |
| V-S | V2p _{3/2} | 515,74 | 4,03E-3 | 515,20 | lasurface.com |
| Mo ₂ O ₅ | Mo3d _{5/2} | 231,35 | 5,84E-4 | 231,60 | lasurface.com |
| MoO ₃ | Mo3d _{5/2} | 233,22 | 5,84E-4 | 233,10 | Brito, J., 2006 |
| MoS ₂ | Mo3d _{5/2} | 228,82 | 5,84E-4 | 228,80 | lasurface.com |

El espectrograma presentó una energía de enlace correspondiente al Mo3d de 228,82eV; este valor se asemeja a una especie de tipo sulfuro según los valores reportados por la bibliografía (www.lasurface.com, 2008). La señal correspondiente al S1s muestra un valor de energía de 161.4 eV, el cual corresponde al enlace S-Mo; de este modo se confirma la presencia del sulfuro de molibdeno en la muestra.

La señal N1s del nitrógeno muestra una energía de enlace de 399,69 eV, lo cual sugiere la formación de un enlace N-Mo, lo que confirma la presencia de nitruro de molibdeno en la muestra. En el caso del vanadio mostró una energía de enlace de 516,95eV que corresponde al óxido de vanadio según lo que establece la bibliografía (www.lasurface.com, 2008).

IV.4.2.- Carburos Bimetálicos Másicos de Vanadio-Molibdeno:

La siguiente figura muestra el comportamiento de la conversión de los carburos de vanadio y molibdeno correspondientes a las muestras RN-C1, RN-C2 y RN-C4 nuevamente la reacción se llevó a cabo durante 120 minutos.

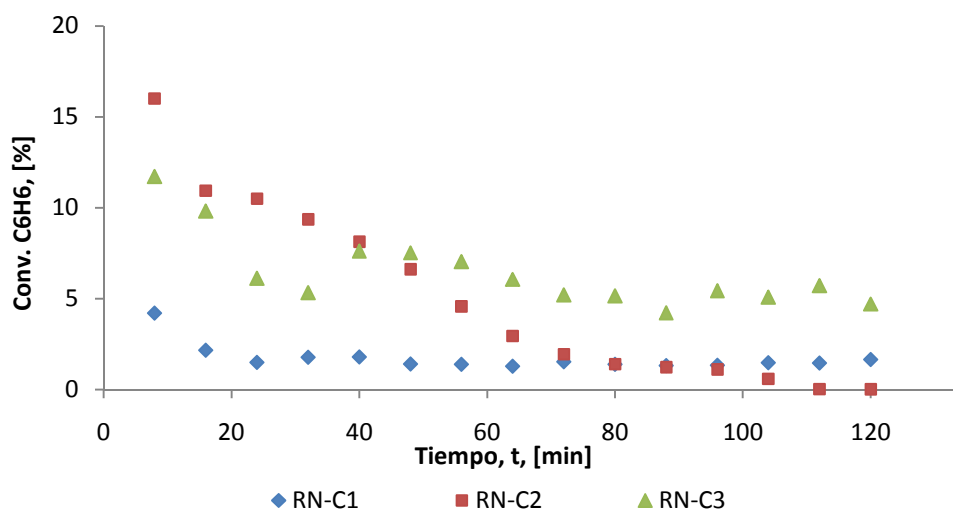


Figura N° IV.32: Comportamiento catalítico de los Carburos bimetálicos en HDS de Tiofeno

Como se evidencia en la Figura IV.32 la conversión inicial de las muestras RN-C2 y RN-C3 fue similar, con la diferencia que en la muestra RN-C2 la conversión fue disminuyendo periódicamente durante los primeros 60 minutos de reacción hasta llegar a la total desactivación a los 110 minutos, en cambio la muestra RN-C3 tuvo un comportamiento catalítico distinto, ya que su conversión varió un poco en el 1er tercio de la reacción hasta alcanzar un valor en el que prácticamente permaneció constante hasta finalizar el tiempo de reacción.

En términos de estabilidad el nitruro correspondiente a la muestra RN-C2 no fue estable, si bien es cierto que la disminución de la conversión no fue brusca, su desactivación fue constante hasta el minuto 110 momento en el cual ya se había desactivado completamente, en cambio, la muestra RN-C3 aunque presentó variaciones en la tendencia de la conversión inicia, luego del minuto 80 se logró

mantener constante hasta finalizado el estudio. Sin embargo el valor de conversión es muy bajo para ser considerado un buen sólido catalítico.

En el caso de la muestra RN-C1 su conversión inicial fue de 4%, bajando luego a 2% y esta se mantuvo hasta el final de la reacción, pero este valor es muy bajo para ser considerado en aplicaciones catalíticas, esto puede verse en la siguiente figura donde se muestra la actividad de cada uno de los carburos analizados.

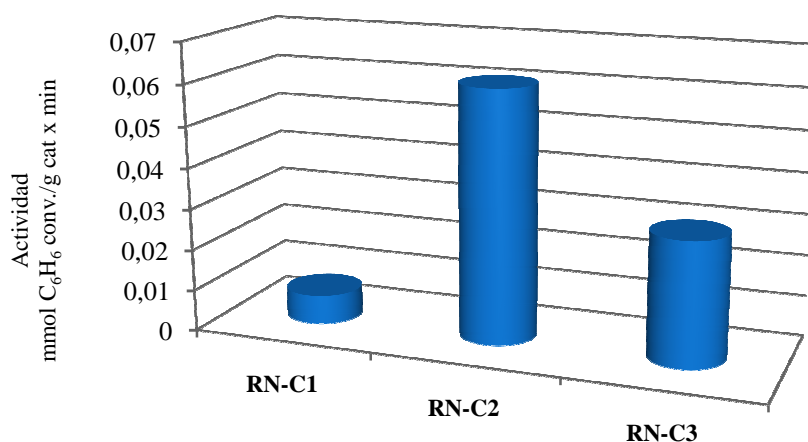


Figura N° IV.33: Actividad mostrada por los Carburos bimetalicos en HDS de Tiofeno

Los catalizadores RN-C1, RN-C2 y RN-C3 fueron sintetizados a 700, 800 y 900°C respectivamente, se puede notar que a las mayores temperaturas las conversiones fueron mayores, y a 900°C el catalizador mostró ser más estable que los otros dos.

El carburo correspondiente a la muestra RN-C2 presenta la mayor actividad en la reacción de HDS, seguido por el RN-C3 y finalmente el RN-C1. Al igual que en el caso de los nitruros estos carburos fueron sintetizados a diferentes temperaturas, pero para este caso si hubo variación en la actividad. En esta oportunidad se vio favorecida la muestra sintetizada a 800°C respecto a las otras en cuanto a la actividad se refiere, ya que se debe tomar en cuenta que la actividad depende de la conversión inicial que pueda presentar el catalizador.

Debido a que la muestra RN-C2 fue la que presentó mejor actividad, se analizó la cantidad de carbono y azufre presentes en la misma, los resultados se muestran a continuación en la Tabla N° IV.32. Es importante destacar que este carburo fue sintetizado bajo las siguientes condiciones; 800°C, 3 horas, 200ml/min y 20°C/min

Tabla N° IV 32: Composición elemental de Carbono y de Azufre luego del tratamiento de HDS

| Muestra | %C | %S |
|---------|--------|-------|
| RN-CH | 14,879 | 1,775 |

Se puede observar que al someter esta muestra a la reacción de HDS el contenido de carbono no se altera pero aparece un porcentaje de azufre asociado a la formación de compuestos sulfurados durante el tratamiento de presulfuración. Al observar la relación de las composiciones de estos elementos se puede inferir que los carburos formados en el momento de la síntesis se mantuvieron intactos, y que la pequeña cantidad de azufre en la muestra puede deberse al intercambio del oxígeno por el azufre de los óxidos de metales formando sulfuros de los mismos.

Para corroborar lo antes mencionado, se presenta a continuación en las Figuras IV.34, las especies formadas por el vanadio y el molibdeno luego de la reacción de HDS.

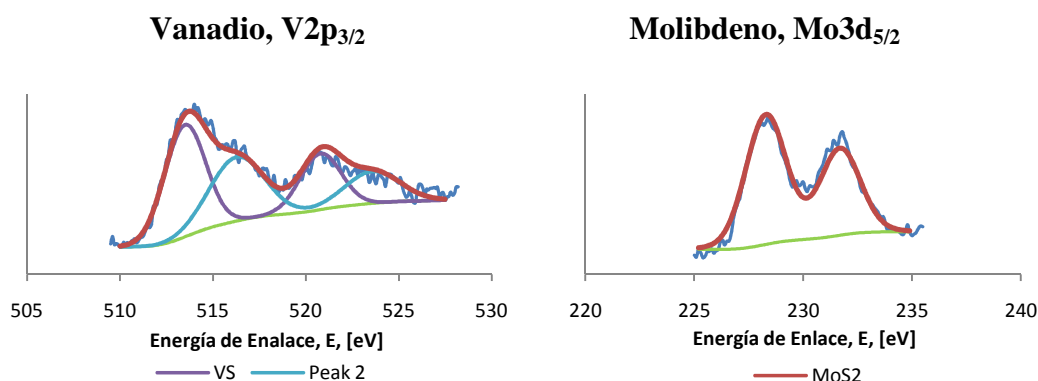


Figura N° IV.34: Espectrogramas de los elementos presentes en el catalizador RN-C2H

La Tabla N° IV.33 muestra las señales de XPS de la muestra RN-C2H, graficadas anteriormente:

Tabla N° IV.33: Señales emitidas por el Espectrograma del Carburo Bimetálico luego de la HDS

| Especie | Elemento | Señal Experimental | χ^2 | Señal Referencia | Referencia Bibliográfica |
|------------------|---------------------|--------------------|----------|------------------|--------------------------|
| VS | V2p _{3/2} | 513,49 | 3,96E-3 | 513,70 | lasurface.com |
| V-S | V2p _{3/2} | 515,78 | 3,96E-3 | 515,20 | lasurface.com |
| MoS ₂ | Mo3d _{5/2} | 228,29 | 8,36E-2 | 228,30 | lasurface.com |

Al observar la tabla, se confirma la presencia de sulfuros de metal en la muestra, lo que permite pensar que el tratamiento de presulfuración fue efectivo, pero que quizá solo funcionó con los óxidos como se mencionó anteriormente.

Al observar el comportamiento de los nitruros y carburos sintetizados, puede identificarse una gran diferencia respecto de su actividad en HDS, pues fueron los Nitruros aquellos que permitieron hidrosulfurar mayor cantidad de muestra a lo largo de las 2h de reacción. En cambio los carburos presentaron bajas cantidades de compuestos sulfurados imposibilitando la formación de suficientes sitios activos que permitieran continuar con los caminos de reacción de la Hidrosulfuración de tiofeno.

Es posible pensar que la diferencia entre las actividades se deba a que es mucho más sencillo presulfurar nitruros que carburos de los mismos metales. Además es importante resaltar que tanto los compuestos nitrogenados como aquellos formados con carbono presentaban mezclas de óxidos, y que esto pudo contribuir a la formación de los respectivos sulfuros de metal.

CONCLUSIONES

- ✓ Las sales NH_4VO_3 (metavanadato de amonio) y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (heptamolibdato de amonio) formaron complejos distintos con $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ (hexametilentetramina-HMTA)

- ✓ La síntesis de nitruros de vanadio y molibdeno bimetálicos no fue posible bajo la metodología empleada, obteniéndose mezclas de nitruros y óxidos de cada metal por separado.

- ✓ La síntesis de carburos de vanadio y molibdeno bimetálicos no fue posible bajo la metodología empleada, obteniéndose mezclas de carburos y óxidos de cada metal por separado

- ✓ La Temperatura y la Tasa de Calentamiento en la síntesis de nitruros influyeron respectiva y proporcionalmente en la cristalinidad e impurezas presentes en la muestra.

- ✓ La Temperatura de carburización influyó proporcionalmente en la composición del carbono en las muestras sintetizadas, y por ende en la cantidad de carburos obtenidos.

- ✓ El Tiempo de tratamiento en la síntesis de nitruros, contribuyó proporcionalmente en la composición de nitrógeno, teniendo poca influencia en la síntesis de carburos de vanadio y molibdeno.

- ✓ El Flujo de Gas de Síntesis, influyó inversamente proporcional en la formación de compuestos nitrurados y carburados, para la síntesis de nitruros y carburos respectivamente.

- ✓ Los carburos sintetizados con relación 20/80 CH₄/H₂ presentaron las mismas fases (Mo₂C y V₈C₇) que aquellos sintetizados con relación 80/20 CH₄/H₂.
- ✓ Los nitruros de vanadio y molibdeno sintetizados presentaron áreas superficiales menores a las obtenidas en los carburos de vanadio y molibdeno
- ✓ Los nitruros y carburos de vanadio presentaron áreas mucho mayores a las de los nitruros y carburos de molibdeno, diferencia asociada al radio atómico de cada elemento.
- ✓ El carburo sintetizado con relación 20/80 CH₄/H₂ presentó mayor área superficial que aquel sintetizado con relación 80/20 CH₄/H₂.
- ✓ Los nitruros sintetizados fueron más activos y estables en la hidrosulfuración de tiofeno que los carburos sintetizados bajo condiciones similares.
- ✓ Los nitruros presentaron actividades similares, siendo más estable aquel sintetizado a 600°C (RN-N₂) pero más activos aquellos sintetizados con mayores temperaturas, tiempos y flujos de gas reactante.
- ✓ Los carburos sintetizados mostraron conversiones iniciales cercanas al 15%, pero se desactivaron rápidamente para alcanzar actividades próximas al 1%, lo que los convierte en sólidos con poco interés en fines catalíticos.

RECOMENDACIONES

La síntesis, caracterización y medidas de actividad realizadas a estos catalizadores abre el camino a nuevas etapas de experimentación que podrán ser concluidas en estudios posteriores:

- ✓ Sintetizar nitruros y carburos bimetálicos usando metales de transición que tengan valores próximos de energía de formación.
- ✓ Utilizar la Reacción a Temperatura Programada utilizando más de una etapa de calentamiento para de esta manera obtener nitruros y/o carburos bimetálicos.
- ✓ Soportar los nitruros y carburos máxicos obtenidos en esta investigación, de manera de aumentar el área superficial de los mismos y por tanto mejorar su potencial catalítico en la reacción de hidrosulfuración de tiofeno.
- ✓ Sintetizar nitruros y carburos con menor grado de cristalinidad, para lo cual se recomienda trabajar a menores rangos de temperatura.
- ✓ Preparar el precursor bimetálico utilizando otra relación estequiométrica de vanadio/molibdeno, a manera de evaluar el efecto del metal activo y promotor en la reacción.
- ✓ Realizar medidas de actividad a los catalizadores monometálicos, para de esta forma comparar el papel del vanadio como agente promotor del molibdeno
- ✓ Utilizar el nitruro de vanadio en impregnaciones a medida de medir su potencial como soporte catalítico.
- ✓ Utilizar otras fuentes de Carbono para la síntesis de los Carburos.

BIBLIOGRAFÍA

- Abe, Hiroshi, Cheung, Tsk-Keung y. Bell, Alexis T., (1993). The activity of transition metals nitrides for hidrotreating quinoline and thiophene, 21, 11-18.
- Afanasiev, Pavel. (2002). New single rout to the molybdenum nitride Mo₂N. *Inorganic Chemistry*. 47, 5317-5319.
- Amberg, C. H.,(1974). Molybdenum in hydrodesulphurisation catalysts, *Journal of the Less Common Metals*, 36, 339-352.
- Bowker, Michael (1998). *The basic and aplications of heterogeneous catalysis*, 1ra ed. New York: Departament of Chemestry, Oxford University.
- Brito, J., Caldera, X., Díaz, Y., (2006), Estudio del efecto de un pretratamiento de nitración sobre la actividad en hidrodeshulfuración de un catalizador comercial de Ni-Mo/Al₂O₃, *Rev. Fac. Ing. UCV* vol.21 no.2 .
- Choi, J., Brenner, J., Colling, C., Demezyk, B., Dunning, J., Thompson, L., (1992), *Synthesis and Characterization of Molybdenum Nitride Hydrodenitrogenation Catalysts*, *Catalysis Today*, 15, 201-222.
- Chouzier, S., Afanasiev, P., Vrinat, M., Cseri, T. y Roy-Aubrger, Magalie.(2006). One-step synthesis of dispersed bimetallic carbides and nitrides from transition metals hexamethylentetramine complex. *Journal of Solid State Chemistry*. 179, 3314-3323.
- Diez, Reinaldo Pis, Jubert, Alicia H., (1993). A molecular orbital picture of thiophene hydrodesulfurization. Part 2. Thiophene adsorption, *Journal of Molecular Catalysis*, 83, 219-235.
- Droguett, E. Sergio (1983). *Elementos de catálisis heterogénea*, 1ra ed. Washington, D.C: Programa Regional de Desarrollo Científico y tecnológico.

-
- Eltzner W., Breysse M., Lacroix M. y Vrinat M. (1986). Inorganic-chemistry approach to the preparation of sulfided “mixed-phase” hydrotreating catalysts using thiometalates as precursors. *Polyhedron*, 5:1-2, 203-210
- Gates Bruce, Katsen James y Schuit G.C.A. (1979) *Chemistry of the Catalytic Processes*. New York: Mc-Graw-Hill 592p
- Hargreaves, Anthony E. , Ross, Julian R. H.,(1979). An investigation of the mechanism of the hydrodesulfurization of thiophene over sulfided Co-Mo/Al₂O₃ catalysts : II. The effect of promotion by cobalt on the C---S bond cleavage and double-bond hydrogenation/dehydrogenation activities of tetrahydrothiophene and related compounds, *Journal of Catalysis*, 56, 363-376.
- Harris, Suzanne, Chianelli, R. R., (1984). Catalysis by transition metal sulfides: The relation between calculated electronic trends and HDS activity, *Journal of Catalysis*, 86, 400-412.
- Joffre, J., Geneste, P., Lerner, D. A., (1986). A quantum-chemical study of site modeling for the adsorption and desulfurization of thiophene, *Journal of Catalysis*, 97, 543-548.
- Kapoor, Rajat y Oyama, Ted, (1992). Synthesis of High surface area vanadium nitride. *Journal of solid state chemistry*, 99, 303-312.
- Know, H., Thompson, L. T., Eng, J. y Chen, J. G., (1999). n-Butane dehydrogenation over vanadium carbides: correlating catalytic and electronic properties. *Journal of catalysis*, 190, 60-68.
- Krawiec, Piotr, Panda, Rabi N., Kockrick, Emanuel, Geiger, Dorin y Kaskel, Stefan, (2008). High surface area V-Mo-N materials synthesized from amine intercalated foams.*Journal of solid state chemistry*, 181, 935-942.
-

-
- Konings A., Van Dooren A., Konings D., DeBeer V., Farragher A., Schuit G., (1978). ESR studies on hydrodesulfurization catalysts: Supported and unsupported sulfided molybdenum and tungsten catalysts *Journal of Catalysis*, 54:1, 1-12
- Kwart, H., Schuit, G.C.A., Gates, B. C., (1980), Hydrodesulfurization of thiophenic compounds: The reaction mechanism, *Journal of Catalysis*, 61,128-134
- Laine J., Severino F., Labady M. (1994). Optimum Ni Composition in Sulfided Ni-Mo Hydrodesulfurization Catalysts: Effect of the Support. *Journal of Catalysis*. 147:1, 355-357
- Levenspiel, O. (1975). "Ingeniería de las Reacciones Químicas". Editorial Reverté. Barcelona-España. Págs. 505-560, 591-593.
- Lipsch, J. M. J. G., Schuit, G. C. A., (1969), The CoO---MoO₃---Al₂O₃ catalyst : III. Catalytic properties, *Journal of Catalysis*, 15, 179-189.
- Markel, E. J. , Schrader, G. L., Sauer, N. N., Angelici R. J., (1989), Thiophene, 2,3- and 2,5-dihydrothiophene, and tetrahydrothiophene hydrodesulfurization on Mo and Re/ γ -Al₂O₃ catalysts, *Journal of Catalysis*, 116, 11-22.
- Marty, Claude, (2007). "Refining Course". TPA (total prof). 2-12
- Massoth, F. E., (1977). Studies of molybdena-alumina catalysts : VI. Kinetics of thiophene hydrogenolysis, *Journal of Catalysis*, 47, 316-327.
- Muller A., Diemann E., Banding A., Baumann F., Breyse M. y Vrinat M. (1990). New method for the preparation of hydrodesulphurization catalysts: Use of the molybdenum sulphur cluster compound (NH₄)₂[Mo₃^{IV}S₁₃] *Applied Catalysis*, 62:1, L13-L17.
- Nag, N. K., Sapre, A. V., Broderick, D. H., Gates ,B. C. ,(1979), Hydrodesulfurization of polycyclic aromatics catalyzed by sulfided CoO---MoO₃/ γ -Al₂O₃: The relative reactivities, *Journal of Catalysis*, 57, 509-512.
-

-
- Neylon, M. K., Choi, S., Curry, H., Curry, K. E. y Thompson, L. T., (1999). Catalytic properties of early transition metals nitrides and carbides: n-butane hydrogenolysis, dehydrogenation, and isomerization. *Applied Catalysis A: General* 183, 253-263.
- O'Loughlin, J. L., Wallace, C. H., Knox, M. S. y Kaner, R. B. (2000). Rapid solid state synthesis of tantalum, chromium and molibdenium nitride. *Inorganic Chemistry*. 40, 2240-2245.
- Oyama, S.T. (1992). Preparation and catalytic properties of transition metal carbides and nitrides. *Catalysis Today*, 15, 179-200.
- Oyama, S. Ted, Schlatter, James C., Metcalfe, Joseph E. y Lambert Jr., Joseph M., (1988). Preparation and characterization of early transition-metals carbides and nitrides. *Ind. Eng. Chem Res.*, 27, 1639-1648.
- Pavan K., Naicker.(2005). *Surface Chemistry-Heterogeneous Catalysis*. Thesis. University of Cape Town. USA.
- Pierson Hugh (1996). *Handbook of refractory Carbides and nitrides. Properties, Characteristics, Processing and Applications*. New Jersey: Noyes Publications. 340p
- Ramanathan, S. y Oyama S.T., (1995). New Catalysts hydroprocessing: Transition Carbides and Nitrides. 99, 16365-16372.
- Rodriguez, P., Pfaff, C. y Brito, J., (2004), Comparison of vanadium carbide and nitridecatalysts for hydrotreating, *Catalysis Communications*, 5, 79–82.
- Rong, Chen, Qin, Xin, (1991). Quantum chemical study of MoS₂ hydro desulfurization catalysts, *Journal of Molecular Catalysis*, 64, 321-335.
-

-
- Ruette, Fernando, Ludeña, Eduardo V., (1981). Molecular orbital calculations of the hydrodesulfurization of thiophene over a Mo--Co catalyst, *Journal of Catalysis*, 67, 266-281.
- Ruiz, F; Benzo, J; Brito J. (2004). "Introducción a la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X. Parte I: Aspectos fundamentales". *Revista de la sociedad Venezolana de Química*
- Sauer, Nancy N., Markel, Eric J., Schrader, Glenn L., Angelici, Robert J.,(1989). Studies of the mechanism of thiophene hydrodesulfurization: Conversion of 2,3- and 2,5-dihydrothiophene and model organometallic compounds, *Journal of Catalysis*, 117, 295-297.
- Schaaf, P., Kahle, M., y Carpena, E.,(2005). Reactive laser synthesis of carbides and nitrides. *Applied surface science*, 247, 607-615.
- Shi, C., Zhu, A., Yang, X., Au, C., (2004), On the catalytic nature of VN, Mo₂N, and W₂N nitrides for NO reduction with hydrogen, *Applied Catalysis A*, 276, 223-230.
- Skoog, D. (1984). "*Principios de Análisis Instrumental.*" (5ta ed). México: Nueva Editorial Interamericana. 1984
- Startsev, A. N., Burmistrov, V. A., Yermakov, Yu.I.,(1988), Sulphide catalysts on silica as a support: VIII. Peculiarities of thiophene hydrogenolysis and probable nature of "synergetic effect", *Applied Catalysis*, 45, 191-207.
- Toth, Louis (1971). *Transition Metal Carbides y Nitrides. Refractory Materials.* New York: Academy Press. 279 p
- Topsoe H., Clausen, B; y Massoth, F. (1996) "Hydrotreating Catalysis Catalysis Science and Technology". (vol 11). New York: Springer-Verlag
-

-
- VanGestel J., Leglise J. y Duchet. J.C. (1994). Catalytic Properties of a $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalyst Presulfided with Alkyl Polysulfides: Comparison with Conventional Sulfiding *Journal of Catalysis*. 145:2, 429-436.
- Venckhuysen, B.M.; D.E. Keller, (2003) "Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis". *Catalysis. Today* 78, 25-46
- Vrinat, M. L., (1983). The kinetics of the hydrodesulfurization process - a review, *Applied Catalysis*, 6, 137-158.
- Yu, C. Charles, Ramanathan, S., Sherif, Fawzy y S. Ted Oyama, (1994). Structural, surface, and catalytic properties of a new bimetallic V-Mo oxynitride catalyst for hidrogenitrogenation. *Journal Physical Chemistry*, 98, 13038-13041.
- Zhao, Z., Liu, Y., Cao, H., Zheng, H., Ye, J., Gao, S., Tu, M., (2008), A novel method synthesize vanadium carbide (V_8C_7) nanopowders by thermal processing NH_4VO_3 , $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ and urea, *Journal of Alloys and Compounds*.

Página Web visitada:

LaSurface.com, Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS). Disponible en <http://www.lasurface.com/database/elementxps.php> [Consulta: 2008, septiembre 30]

APÉNDICE

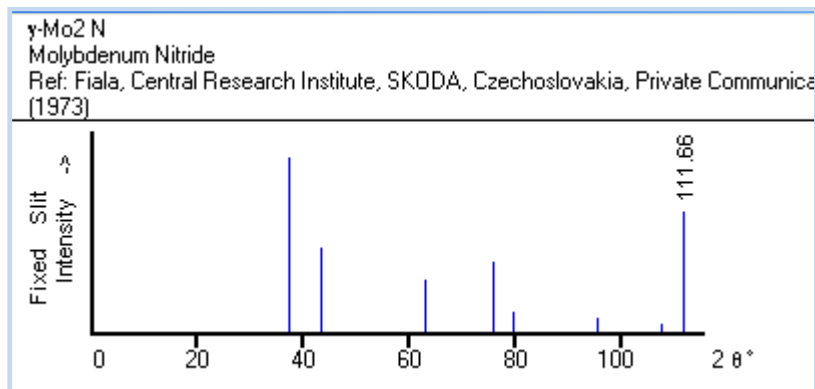


Figura A. 1: Difractograma del Nitruros de Molibdeno reportado por el programa PDFWIN según la tarjeta 25-1366.

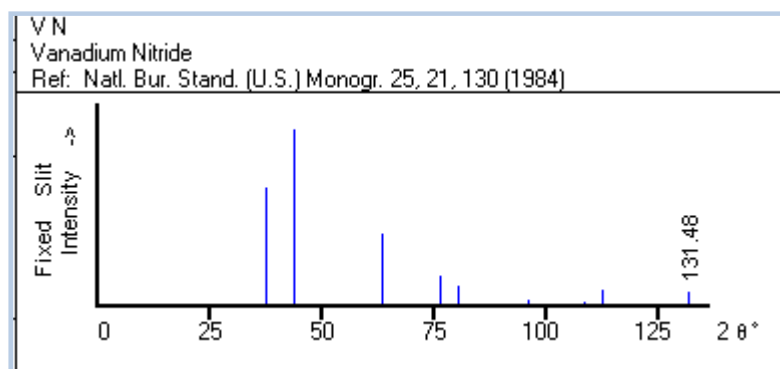


Figura A. 2: Difractograma del Nitruros de Vanadio reportado por el programa PDFWIN según la tarjeta 35-0768.

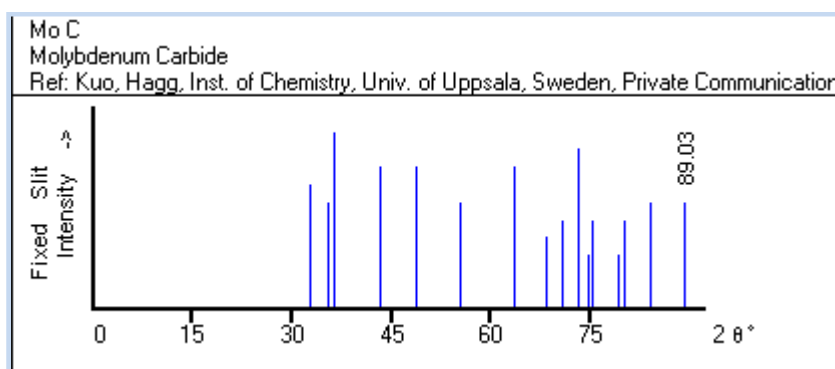


Figura A. 3: Difractograma del Carburo de molibdeno reportado por el programa PDFWIN según la tarjeta 06-0546.

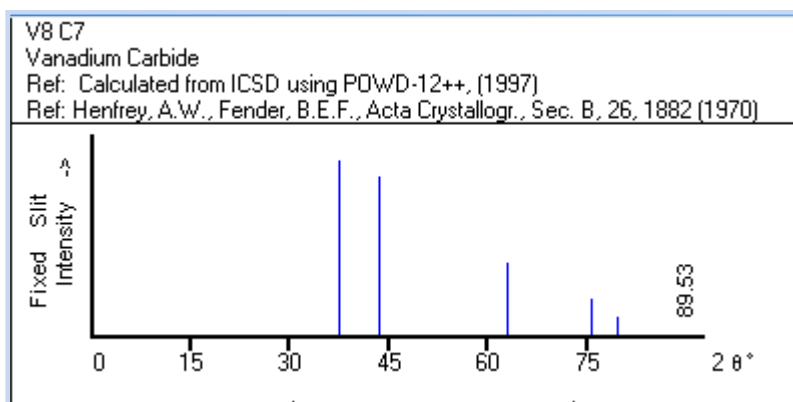


Figura A. 4: Difractograma del Carburo de Vanadio reportado por el programa PDFWIN según la tarjeta 73-0394.

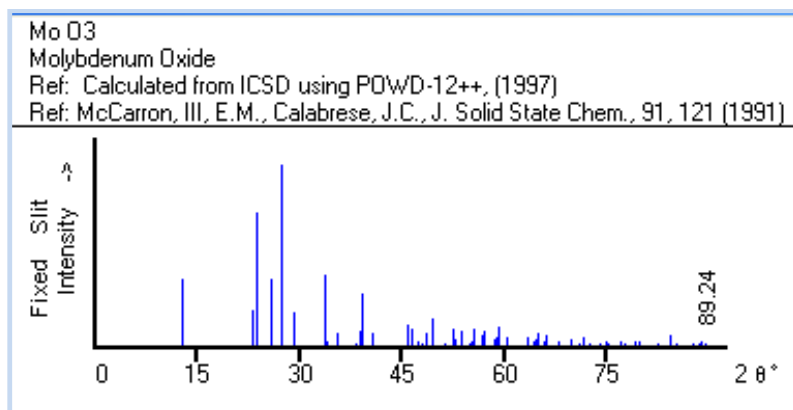


Figura A. 5: Difractograma del oxido de Molibdeno reportado por el programa PDFWIN según la tarjeta 85-2405.

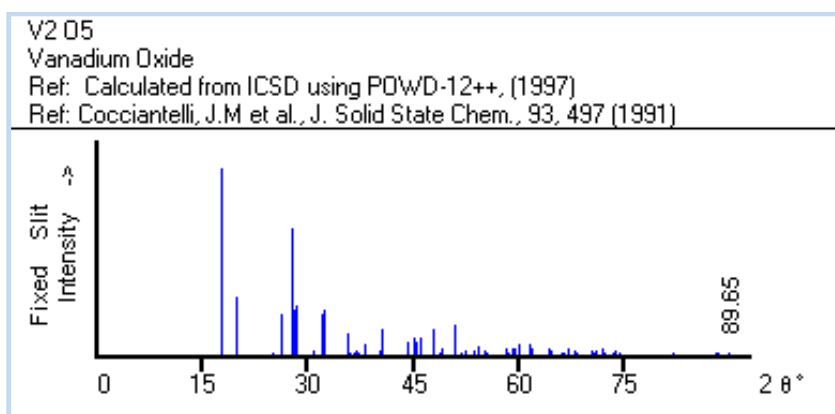


Figura A. 6: Difractograma del oxido de Vanadio reportado por el programa PDFWIN según la tarjeta 85-2422.