

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

EVALUACIÓN DE CATALIZADORES A BASE DE CARBUROS Y NITRUROS DE CIRCONIO EN LA REACCIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN DE TIOFENO.

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Hernández M, Iliana M.
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2008

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

EVALUACIÓN DE CATALIZADORES A BASE DE CARBUROS Y NITRUROS DE CIRCONIO EN LA REACCIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN DE TIOFENO.

TUTOR ACADÉMICO: Dr. Romero Trino
TUTOR INDUSTRIAL: Dr. Brito Joaquín

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Hernández M, Iliana M.
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

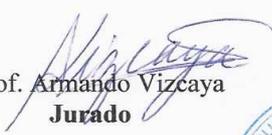
Caracas, 2008

Caracas, 17 de Noviembre de 2008

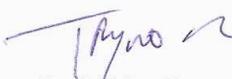
Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller Iliana Hernández, titulado:

“Evaluación de catalizadores a base de Carburos y Nitruros de Circonio en la reacción de Hidrodesulfuración de Tiofeno”

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 el autor, lo declaran APROBADO.


Prof. Armando Vizcaya
Jurado


Prof. Carolina Pfaff
Jurado


Prof. Trino Romero
Tutor


Dr. Joaquín Brito
Tutor



A María y Jesús,
Mis padres, por ser mi inspiración, mi luz, mi camino,
apoyo, sacrificio, dedicación, ser mi **MOTIVO** de vida, la
mayor razón para alcanzar todas mis metas.

A Irwing, Yuly y Melani,
Mis hermanos, por ser parte de mí y marcar una huella
inmensa en mi corazón disfrutando a mi lado cada logro y
fracaso. Son mi **GUÍA** y **APOYO**.

A Irvimar y Adam Gabriel,
Mis sobrinos, por darme la felicidad más grande del mundo
con sólo sonreír, son mi adoración, mi debilidad, lo más
PURO y bello que Dios me pudo dar.

A Rafael,
Mi consentido, por haber llegado a mi vida y llenar mi
corazón de tanto amor, ser lo más grandioso, lo más
hermoso, ser mi hombre **PERFECTO**, el compañero que
tanto he deseado y soñado.

Todos mis logros son por y para ustedes.

Los Amo.

Iliana M, Hernández M.

AGRADECIMIENTOS...

Al Sr. Carlos encargado de los análisis de DRX, por su disposición en cualquier momento, su gran ayuda desinteresada y su preocupación.

Al Sr. Alberto Albornoz, por su colaboración y disponibilidad con los análisis de XPS rápidamente; además de ayudarme a encontrar razones lógicas para la explicación de los mismos.

A MSc. Nary Labady, por la ayuda con las áreas, su disponibilidad a cualquier hora, su apoyo y por todos sus consejos sabios.

A la Prof. Alida Chirinos, GRACIAS, gracias por compartir conmigo hasta fines de semana en el Laboratorio, fuistes mi libro de conocimientos, un apoyo y una ayuda incondicional para mí.

A la Sr. Julia, por su apoyo, su ayuda y su preocupación.

A la Ing. Yraida Díaz, por tu asesoría valiosa, GRACIAS por tu motivación y gracias por asumir el reto de acompañarme en todo este proceso, por confiar en mi y en mi trabajo, por tus consejos, tu ayuda incondicional. Eres mi **tutora sentimental**, una *excelente persona*.

Al Dr. Trino Romero, *excelente profesional*, gracias por su colaboración y paciencia, por ser mi guía y buscar la perfección de mi trabajo. Por sus consejos. Muchas Gracias.

Al Dr. Joaquín Brito, *excelente profesional*, gracias por su apoyo y darme la oportunidad de trabajar en su laboratorio y compartir con usted esta investigación.

A los profesores: Humberto Kum, Luis García y Francisco Yanez (Yeyo) por apoyarme desinteresadamente y sus consejos. A los jurados: Wadou Baré y Armando Vizcaya, gracias por su disponibilidad en todo momento. Y en especial a Carolina Pfaff por estar pendiente de mi trabajo.

A Rosevelyn y Gustavo, técnicos del Instituto Universitario de Tecnología “Dr. Federico Rivero Palacio” (IUT), por su valiosa colaboración y ayuda.

A Rquel, Alexis, David, Orlanys y Andreina, por su compañerismo y solidaridad, por compartir conocimientos conmigo y lo más importante: experiencias únicas que nunca olvidaré.

A una persona muy especial, Minela, por ser compañera y amiga; GRACIAS por tanta ayuda sin nada a cambio, por estar y compartir día a día conmigo, parte de este trabajo es gracias a ti. **Gracias mimi.**

A Adenis, amiga incondicional, que ha compartido tantas experiencias a mi lado, que me ha enseñado realmente el significado de la amistad, gracias por tanto apoyo, confianza y cariño.

Gracias amiga.

A todos mis compañeros, amigos, casi hermanos de **Caribe y Punto**, aprendí y sigo aprendiendo de ustedes todos los días, gracias por ser parte de mí, por formarme como una bailadora profesional. Lo más enriquecedor para mí es compartir una tarima a su lado. Los adoro.

A **mis alumnos**, chicos los adoro. Compartir, aprender de ustedes cada semana y poder enseñarles siempre algo de mí, es una de las cosas más maravillosas que se puede sentir como ser humano.

Gracias a dos personas especiales, Sra. Gladys y el Sr. Rafael, por tanto apoyo y confianza, por compartir este logro tan importante sin nada a cambio. **Gracias** por todo su amor y cariño. Los quiero.

Gracias a mi **lindísima familia**: mis tios y a mis queridos primos, por siempre confiar en mí, ser aliento, mis guías, compartir mi vida a su lado. Los adoro.

A **mis padres**, gracias mamá por dedicarme cada día de tu vida... por formarme y ser la mujer que soy... por ser mi motivo principal para seguir adelante. Gracias papá, por darme la fortaleza día a día... por guiarme... por ser mi inspiración absoluta. **GRACIAS**, por confiar tanto en mí, por tanta paciencia, por ser el motor que impulsa todas las acciones que realizo en mi vida, **GRACIAS** por ser mis padres. Los Amo.

A mi hermano **Irwing**, por ser el hombre más valioso que tengo todos los días a mi lado, por compartir todo conmigo, eres mi todo hermano. Te amo.

Gracias a TI, **mi consentido**, *mi Rafael*, por estar a mi lado y darme tantos momentos maravillosos, eres esa luz que ilumina mi camino lleno de amor y pureza mi vida, contigo a mi lado todo ha sido posible. Gracias por ser TÚ simplemente TÚ, Te amo.

Gracias a todas las personas que recuerda mi corazón, que han estado apoyándome en diferentes momentos de mi vida, junto a ellos también crecí personal y profesionalmente.

Finalmente, doy gracias a la vida por ser lo que soy y a **Dios** por darme salud, fortaleza y sabiduría, con él en mi mente, todo ha sido posible.

Más agradecida con la vida no puedo estar.

.

.

Iliana Hernández

**EVALUACIÓN DE CATALIZADORES A BASE DE CARBUROS Y
NITRUROS DE CIRCONIO EN LA REACCIÓN DE
HIDRODESULFURACIÓN DE TIOFENO**

**Tutor: Dr. Trino Romero. Tutor: Dr. Joaquín Brito. Tesis. Caracas, U.C.V
Facultad de Ingeniería Escuela de Ingeniería Química. Año 2008, 94 p.**

Palabras Claves: síntesis, hidrotratamiento, HDS, nitración, carburación.

Resumen: En los últimos años, la industria petrolera viene haciendo frente a desafíos significativos debido a la cantidad permisible de emisiones de contaminantes como el SO_x al ambiente. Para ello, se ha creado una nueva línea de investigación sobre nitruros y carburos de metales de transición, posibles catalizadores en reacciones de hidrodesulfuración debido a sus buenas características catalíticas. Siguiendo esta línea, se sintetizaron nitruros y carburos de circonio partiendo de sólidos obtenidos del nitrato de circonilo pentahidratado y del complejo isopropanol isopropóxido de circonio IV empleando diversas metodologías de nitración y carburación, variando los gases de síntesis, temperaturas de tratamiento y tiempos de exposición. Los sólidos obtenidos se caracterizaron por DRX, XPS, TGA y BET. La metodología más exitosa para la síntesis de la fase nitrada de circonio fue la reducción-nitración con magnesio como agente reductor a $950\text{ }^\circ\text{C}$, bajo flujo de una mezcla 2,7% de metano en balance con amoníaco anhidro durante 6 horas, confirmado por DRX y XPS; aunque se tuvieron trazas de MgO y presencia de $\text{ZrNH}_{0,6}$ y $\text{ZrC}_{0,77}$, presentando este sólido un BET de $265\text{m}^2/\text{g}$. Para la obtención del ZrC la metodología más adecuada fue a condiciones de $900\text{ }^\circ\text{C}$ basado en la reacción cíclica de magnesio, bajo flujo de metano igual a $100\text{mL}/\text{min}$ y diferentes tiempos de exposición; determinándose por DRX trazas de la fase carburada contaminada con MgO y ZrO_2 de estructura cúbica. Los carburos soportados no se obtuvieron bajo las condiciones de síntesis empleadas. Los sólidos que se evaluaron en la reacción de hidrodesulfuración del tiofeno no presentaron actividad catalítica.

ÍNDICES



ÍNDICE

CONTENIDO	PÁG
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I: Fundamentos de la Investigación	2
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	2
1.2 OBJETIVOS	3
1.2.1 <i>Objetivo General</i>	3
1.2.2 <i>Objetivos Específicos</i>	4
CAPÍTULO II: Revisión Bibliográfica	5
2.1 ANTECEDENTES	5
2.2 GENERALIDADES DE CATÁLISIS	9
2.3 CATALIZADORES MÁSICOS Y SOPORTADOS	10
2.3.1 <i>Catalizadores másicos</i>	10
2.3.2 <i>Catalizadores soportados</i>	11
2.3.3 <i>Constituyentes básicos de un catalizador heterogéneo</i>	11
2.3.3.1 <i>Fase Activa</i>	11
2.3.3.2 <i>Promotores</i>	11
2.3.3.3 <i>El soporte</i>	11
2.4 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	13
2.4.1 <i>Precipitación</i>	13
2.4.2 <i>Sol-gel</i>	14
2.4.3 <i>Impregnación</i>	14
2.5 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	15
2.5.1 <i>Difracción de Rayos X (DRX)</i>	15
2.5.2 <i>Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)</i>	16
2.5.3 <i>Medición de Área Superficial (BET)</i>	17
2.5.4 <i>Análisis Termogravimétrico (TGA)</i>	17
2.6 CARBUROS Y NITRUROS DE METALES DE TRANSICIÓN	18

2.6.1 Nitruros de metales de transición	18
2.6.2 Carburos de metales de transición	21
2.7 CIRCONIO Y SUS COMPUESTOS	23
2.7.1 Dióxido de Circonio	24
2.7.2 Nitrato de Circonio	25
2.7.3 Isopropóxido de Circonio	25
2.8 PROCESO DE HIDROTRATAMIENTO	26
2.9 PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN (HDS)	27
CAPÍTULO III: Marco Metodológico	29
3.1 PREPARACIÓN DE LOS SÓLIDOS	29
3.1.1 Síntesis del óxido de circonio IV	29
3.1.2 Síntesis del nitruro de circonio másico	30
3.1.2.1 Nitrato de Circonilo Pentahidratado [NCP]	30
3.1.2.2 Complejo Isopropanol Isopropóxido de Circonio IV [CIIP]	32
3.1.3 Síntesis del carburo de circonio	34
3.1.3.1 Nitrato de Circonilo Pentahidratado [NCP]	34
3.1.3.2 Complejo Isopropanol Isopropóxido de Circonio IV [CIIP]	36
3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRECURSORES Y CATALIZADORES	38
3.3.1 Difracción de Rayos X (DRX)	38
3.3.2 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	38
3.3.3 Área Superficial (BET)	39
3.3.4 Análisis Termogravimétrico (TGA)	40
3.4 EVALUACIÓN CATALÍTICA	40
CAPÍTULO IV: Resultados y Discusión	42
4.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS SÓLIDOS	42
4.1.1 Síntesis del óxido de circonio IV	44
4.1.1.1 Método de precipitación	44
4.1.1.2 Método de sol-gel	47
4.1.2 Síntesis de nitruro de circonio	48

4.1.2.1 Nitrato de Circonilo Pentahidratado [NCP]	48
4.1.2.2 Complejo Isopropanol Isopropóxido de Circonio IV [CIIP]	57
4.1.3 Síntesis de Carburo de Circonio	66
4.1.3.1 Nitrato de Circonilo Pentahidratado [NCP]	66
4.1.3.2 Complejo Isopropanol Isopropóxido de Circonio IV [CIIP]	69
4.2 EVALUACIÓN CATALÍTICA EN HDS	84
CAPÍTULO V: Conclusiones	85
CAPÍTULO VI: Recomendaciones	86
CAPÍTULO VII: Referencias Bibliográficas	87
CAPÍTULO VIII: Apéndices	95

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades Físicas y Químicas del ZrN	20
Tabla 2. Propiedades Físicas y Químicas del ZrC	22
Tabla 3. Equipos empleados para el análisis de DRX	38
Tabla 4. Tabla resumen de los sólidos obtenidos asociados a carburos y nitruros de circonio con su respectivo compuesto de partida, variables de síntesis, caracterización aplicada y previos resultados obtenidos por DRX	43
Tabla 5. Porcentajes de pérdida de peso correspondiente a cada cambio térmico en el NCP, bajo atmósferas de: aire, 10 % H ₂ en balance de N ₂ y en N ₂	46
Tabla 6. Energías de enlaces asociadas a las regiones Zr3d y O1s reportadas en la bibliografía	53
Tabla 7. Energías de enlaces asociadas a las regiones Zr3d, O1s, C1s y N1s reportadas en la bibliografía	62

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Clasificación de los catalizadores	9
Figura 2. Propiedades de los catalizadores	10
Figura 3. Estructura cristalina de la gamma alúmina	12
Figura 4. Representación geométrica de la desviación de la ecuación de Bragg	15
Figura 5. Un fotón imparte energía a un electrón de nivel electrónico inferior y este es emitido	16
Figura 6. Metales de transición y su ubicación en el sistema periódico de acuerdo a los grupos de nitruros	19
Figura 7. Metales de transición y su ubicación en el sistema periódico de acuerdo a los grupos de carburos	22

Figura 8. Polvos de Circonio	23
Figura 9. Geometría de coordinación en la forma monoclinica de ZrO_2	25
Figura 10. Mecanismos para la Hidrodesulfuración del Tiofeno	28
Figura 11. Esquema de nitración empleando una mezcla de CH_4-NH_3	31
Figura 12. Esquema de nitración empleando NH_3 como gas de síntesis	31
Figura 13. Esquema de nitración empleando una mezcla de $Ar-N_2$ o $Ar-NH_3$	32
Figura 14. Esquema de nitración empleando una mezcla de CH_4-NH_3-Ar/O_2	33
Figura 15. Esquema de reducción-nitración	34
Figura 16. Esquema de carburación mediante la reacción cíclica con Magnesio	36
Figura 17. Esquema de carburación empleando una mezcla de CH_4-H_2	37
Figura 18. Sistema de reacción de HDS y análisis cromatográfico	41
Figura 19. Difractograma del Nitrato de Circonilo Pentahidratado	44
Figura 20. Termogramas del NCP en atmósferas de: (a) Aire (b) 10% H_2 en N_2 (c) N_2	45
Figura 21. Difractograma de la circonia a partir de la sal de Nitrato de Circonilo Pentahidratado	47
Figura 22. Precursor oxídico obtenido a partir del CIIP empleando el método sol-gel	48
Figura 23. Difractogramas de los sólidos obtenidos mediante mezcla mecánica a partir de la sal de Nitrato de Circonilo Pentahidratado	49
Figura 24. Patrón de difracción de la síntesis de Nitruro de Circonio empleando Metano-Amoníaco Anhidro como gases de síntesis partiendo de NCP	49
Figura 25. Energía Total Libre de Gibbs para la obtención de ZrN empleando $ZrO_2-CH_4-NH_3$	50
Figura 26. Síntesis de Nitruros de Circonio empleando Metano-Amoníaco Anhidro como gases de síntesis partiendo de: (a) NCP-CA (b) $ZrO_2-CA/[NCP]$	51
Figura 27. Difractograma del sólido amorfo a partir del NCP	52

Figura 28. Espectros de XPS de la muestra SA[NCP] en las regiones de Zr3d y O1s	52
Figura 29. Termograma en atmósfera reductora de SA[NCP]	54
Figura 30. Difractograma del ZrC-4 empleando amoníaco anhidro como gas de síntesis a partir del sólido amorfo	54
Figura 31. Síntesis del nitruro de circonio empleando una mezcla de Ar-NH ₃ como gases de síntesis a partir del sólido amorfo	55
Figura 32. Difractograma de ZrN-6 empleando Ar-N ₂ en el proceso de nitración	56
Figura 33. Difractograma del sólido amorfo a partir del CIIP	57
Figura 34. Sólido obtenido a partir del SA[CIIP] empleando amoníaco	58
Figura 35. Comparación de los sólidos obtenidos a partir de los diferentes sólidos amorfos empleando amoníaco como gas de síntesis	58
Figura 36. Síntesis del nitruro de circonio empleando Ar/O ₂ y CH ₄ -NH ₃	59
Figura 37. Nitruro de circonio a partir del sólido amorfo empleando el sistema Mg-CH ₄ -NH ₃	60
Figura 38. Espectros de XPS para la muestra ZrN-9 en las regiones de Zr3d, N1s y C1s	61
Figura 39. Espectros de XPS de la muestra ZrN-10 en las regiones de Zr3d y O1s.	63
Figura 40. Difractograma del óxido impregnado en CA a partir del CIIP	64
Figura 41. ZrN-11 a partir del ZrO ₂ -CA[CIIP]	65
Figura 42. Difractograma del Nitruro de Circonio Comercial	65
Figura 43. Difractograma del óxido soportado en Alúmina a partir del Nitrato de Circonilo pentahidratado	66
Figura 44. Sólido ZrC-1 a partir de la ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ [NCP] empleando el sistema Mg-CH ₄ -NH ₃	67
Figura 45. Difractograma del sólido ZrC-2	68
Figura 46. Difractograma del sólido ZrC-3	69

Figura 47. Síntesis de ZrC-4 a partir del precursor oxídico de CIIP	70
Figura 48. Sólido ZrC-5 empleando 20% CH ₄ y 80% H ₂	70
Figura 49. Carburo de Circonio sintetizado a 800 °C durante dos (2) horas utilizando el sistema Mg-CH ₄ -ZrO ₂	72
Figura 50. Espectros de XPS en las regiones de Zr3d, C1s y O1s de ZrC-6	72
Figura 51. Carburo de Circonio sintetizado a 900 °C durante dos (2) horas utilizando el sistema Mg-CH ₄ -ZrO ₂	74
Figura 52. Espectros de XPS en las regiones de Zr3d, C1s y O1s de ZrC-7	75
Figura 53. Difractograma de ZrC-8	76
Figura 54. Espectros de XPS en las regiones de Zr3d, C1s y O1s de ZrC-8	76
Figura 55. Carburo de circonio a partir del sólido amorfo a 900 °C durante 4 horas empleando el sistema de reacción cíclica con magnesio	78
Figura 56. Espectros de XPS en las regiones de Zr3d, C1s y O1s de ZrC-9	79
Figura 57. Difractograma del óxido soportado en Alúmina a partir del Complejo Isopropóxido Isopropanol de Circonio IV	80
Figura 58. Espectros de XPS en las regiones de Zr3d, O1s y Al2p de ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ [CIIP]	81
Figura 59. Difractograma del sólido ZrC-10	81
Figura 60. Espectros de XPS en las regiones de Zr3d y O1s de ZrC-10	82
Figura 61. Difractograma del precursor oxídico impregnado en sílica a partir del CIIP	83
Figura 62. Difractograma del sólido ZrC-11	83
Figura 63. Sistema a Temperatura programada	95
Figura 64. Equipo de Difracción de Rayos X modelo SIEMENS D5005	96
Figura 65. Equipo de XPS	96
Figura 66. Equipo para medir área superficial	97
Figura 67. Equipo para TGA	97
Figura 68. Equipo utilizado en el análisis de reacción de HDS. Cromatógrafo de gases VARÍAN modelo 3700	97

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, se ha generado una mayor conciencia ambientalista, de la cual ha emergido una nueva generación de científicos, tecnólogos e inclusive políticos, que enfatizan en la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías para reducir el contenido de oxígeno, nitrógeno, azufre, familias de hidrocarburos insaturados y metales como níquel y vanadio presentes en el petróleo; y así, disminuir las emisiones de contaminantes (SO_x , NO_x y dióxido de carbono) por el uso indiscriminado de los combustibles fósiles; las cuales han aumentado significativamente afectando el ambiente. Con este fin, la industria petrolera se ha enfocado en generar alternativas en los procesos de hidrotatamiento, principalmente en el de Hidrodesulfuración (HDS), debido a recientes legislaciones cada vez más estrictas sobre las emisiones de compuestos azufrados a la atmósfera.

Uno de los parámetros más importantes a considerar en el proceso de Hidrodesulfuración es el catalizador empleado para la remoción de azufre, ya que de este depende, entre otras variables, la efectividad del proceso. Por ello, hoy día, se realizan estudios con el fin de desarrollar catalizadores con características particulares, que resistan las condiciones de operación requeridas para el procesamiento de cortes cada vez más pesados y que logren alcanzar los valores previstos en la concentración de compuestos de azufres en las fracciones de crudo.

En estudios realizados con catalizadores de Carburos y Nitruros de metales de transición se ha demostrado que poseen buena actividad catalítica en reacciones de Hidrodesulfuración (HDS). Por esta razón, este Trabajo Especial de Grado propuso la síntesis y caracterización de Carburos y Nitruros de Circonio másicos y soportados empleando diversos métodos y técnicas fisicoquímicas como Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (IR-FT), Área Superficial (BET) y Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS); para finalmente evaluarlos catalíticamente en la reacción de Hidrodesulfuración del Tiofeno como molécula modelo.

CAPÍTULO I: FUNDAMENTOS DE INVESTIGACIÓN

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

En este capítulo se presenta el problema planteado y los objetivos propuestos, que contribuirán a describir y justificar el trabajo realizado, así como también, permitir la presentación de una manera organizada de las acciones a tomar para dar respuesta al problema que se planteó.

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El alto nivel de contaminación del aire en las ciudades venezolanas no es coherente con el principio de “progresar de una forma inteligente en las dimensiones económicas, sociales y ambientales hacia un desarrollo más sostenible”, ya que hoy día se observan graves afecciones en la salud pública provocadas por el deterioro del ambiente. La contaminación se genera como consecuencia de las actividades que desarrolla el hombre para su supervivencia; siendo un subproducto del inadecuado uso de los recursos naturales, principalmente en la utilización de combustibles fósiles en los medios de transporte. Ante la gravedad del problema por la presencia de contaminantes en estos combustibles y debido a que Venezuela es un país productor de petróleo, se han desarrollado dentro de un sistema social y jurídico relativamente complejo, estándares sobre la calidad del aire urbano con el propósito de indicar los parámetros máximos permitidos en la emisión de agentes tóxicos; enfocándose en la reducción de concentraciones máximas de compuestos de azufre tanto en los carburantes como en los biocarburantes.

Basado en lo anterior, la industria petrolera debe establecer una nueva manera de reducir los niveles de azufre en los derivados del petróleo para así poder satisfacer los

requerimientos ambientales, que cada día son más estrictos. Una de las alternativas para alcanzar este objetivo es emprender estudios para la síntesis y caracterización de nuevos catalizadores, debido a que se estima que en el futuro los catalizadores comercialmente utilizados en el proceso de Hidrodesulfuración disminuirán su eficiencia a raíz del cambio de las características de la corriente de alimentación, influyendo negativamente sobre los demás procesos dentro de la refinería y por consiguiente serán incapaces de cumplir con los nuevos estándares de calidad adoptados para los combustibles.

Por esta razón, estudios recientes de Carburos y Nitruros de metales de transición, han despertado el interés en el desarrollo de nuevos catalizadores a base de estos compuestos para procesos de hidrotratamiento. Con este fin, el Trabajo Especial de Grado propuso sintetizar, caracterizar y evaluar la actividad catalítica de nuevos catalizadores a base de Carburos y Nitruros de Circonio en la reacción de Hidrodesulfuración de Tiofeno, debido a que en los últimos años se han obtenido una gama de compuestos de este metal de transición, animando el posible uso de los mismos en la generación de nuevos catalizadores heterogéneos; gracias a su versatilidad, flexibilidad y características catalíticas potencialmente valiosas.

1.2 OBJETIVOS

A continuación se presentan el objetivo general de la investigación y los objetivos específicos.

1.2.1 Objetivo General

Evaluar la actividad catalítica en la reacción de Hidrodesulfuración de Tiofeno de catalizadores sintetizados a base de Carburos y Nitruros de Circonio.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar el Nitruro de Circonio másico a partir del Nitrato de Circonilo Pentahidratado.
- Obtener el Carburo de Circonio másico mediante el método carbotérmico bajo atmósfera inerte y por el método de reacción cíclica de Magnesio.
- Obtener Carburos y Nitruros de Circonio sobre soportes convencionales: Sílica (SiO_2) y Alúmina (Al_2O_3).
- Caracterizar los precursores, Carburos y Nitruros de Circonio obtenidos mediante las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia Fotelectrónica de Rayos X (XPS), Área Superficial (BET).
- Evaluar la actividad catalítica de los productos obtenidos en la reacción de Hidrodesulfuración del Tiofeno.

CAPÍTULO II: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

CAPÍTULO II

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Éste capítulo comprende una revisión de los trabajos previos reportados en la literatura. Adicionalmente, se exponen los conceptos, términos y aspectos teóricos relacionados con el problema en estudio.

2.1 ANTECEDENTES

A continuación se muestran algunas publicaciones que fueron consideradas como antecedentes para el presente Trabajo Especial de Grado.

Brandau y colaboradores (1995) investigaron los diferentes métodos para la producción de dióxido de circonio estabilizado con el fin de encontrar el más adecuado para emplearlo en la obtención de materiales cerámicos de alta densidad. Con este objetivo, se logró obtener polvos de ZrO_2 homogéneos de alta área superficial y económicamente baratos; partiendo de soluciones acuosas de una sal de circonio sobre la cual se adiciona hidróxido de amonio gota a gota; se dejó precipitar y luego se lavaron para remover el amoníaco en solución, se secaron y; finalmente, se calcinaron ^[1].

Wulff-Doring y colaboradores (2000) sintetizaron dióxido de circonio monoclinico de área superficial al menos de $100m^2/g$. Se sintetizaron a partir de soluciones acuosas de una sal de circonio mezclado con hidróxido de amonio, se secaron y posteriormente fueron calcinados entre $200\text{ }^\circ\text{C}$ y $600\text{ }^\circ\text{C}$ ^[2].

Carpio y colaboradores (2004) obtuvieron óxido de titanio depositados en carbón activado como material fotocatalítico presente en dos diferentes formas: como polvo y como pelotilla. Este óxido se obtuvo empleando el proceso sol-gel basado en la dilución del isopropóxido de titanio en alcohol isopropílico. El gel resultante se secó (96 °C, 5 h) repitiéndose este secado cuatro veces más y; posteriormente, se calcinó a (400 °C, 5 h). El material resultante fue caracterizado por la fluorescencia espectroscópica de la radiografía, explorando microscopia electrónica con medidas de los microanálisis de radiografía dispersivos de la energía (EDX) y de la superficie de la Brunauer-Emmett-Caja y; sería particularmente aplicable en la desintoxicación y la descontaminación del agua contaminada en zonas rurales de países en vías de desarrollo [3].

Tyagi y colaboradores (2006) sintetizaron dióxido de circonio con fase cristalina tetragonal predominante, usando las técnicas de síntesis por sol-gel y por precipitación de hidróxido de circonio empleando como precursores el propóxido de circonio y el oxiclورو de circonio, respectivamente. En la primera, el precursor se diluye 30% en peso en n-propanol, este se hidrolizó al agregarse amoníaco acuoso bajo agitación continua durante una hora (pH=10); Después de la hidrólisis, el gel resultante se secó en un horno (110 °C, 12 h) y secado al vacío (50 mbar, 70 °C) y; finalmente, se llevó a cabo la calcinación a 400°C durante cuatro (4) horas. En la segunda, el precursor se diluye en agua destilada, se le agrega hidróxido de amonio en solución y; después de la hidrólisis, el precipitado se filtra y se lava con abundante agua destilada y; finalmente, se secaron bajo las mismas condiciones empleadas en la síntesis por sol-gel y posterior calcinación [4].

Rezaei y colaboradores (2007) sintetizaron el dióxido de circonio (ZrO_2) tetragonal con alta área superficial. Partieron de soluciones acuosas de sales de circonio bajo condiciones básicas en presencia del bromuro hexadecatrimetil de amonio como tensoactivador. La relación molar entre el tensoactivador y el circonio, el pH de la solución acuosa, el tiempo de envejecimiento y la concentración del circonio fueron

optimizadas por el método de Taguchi. Se trabajaron con condiciones de calcinación de: 800 °C durante media (1/2) hora y 600 °C durante diez (10) horas; obteniéndose en estas últimas mayores áreas superficiales [5].

Beng Jit Tan y colaboradores (1994) realizaron cálculos termodinámicos para predecir la posibilidad de convertir zirconia en nitruro de circonio mediante el proceso de nitración en presencia de metano y amoníaco. Mostraron diagramas de conversión para el sistema ZrO_2 - NH_3 - CH_4 bajo diferentes condiciones de reacción tales como temperatura, presión de sistema total, y concentraciones del reactivo. Se observó que la formación de la fase pura del ZrN fue obtenida a temperaturas entre 1800 K y 2000 K; y, a presiones de sistema totales entre 0.1-1.0 atmósferas. Se demostró experimentalmente, que el nitruro de circonio se puede sintetizar a temperaturas de reacción mucho más bajas que las empleadas en esta investigación. Además, no se observó ninguna deposición de carbón a las bajas temperaturas empleadas durante la síntesis [6].

Kobayashi y colaboradores (1993) investigaron las condiciones para la síntesis de ZrC a baja temperatura empleando un sistema ZrO_2 - Mg - CH_4 . La síntesis utiliza el magnesio como reductor y el metano como fuente de carbón. La relación molar Mg/ZrO_2 y la velocidad de calentamiento fueron variadas. Las condiciones mínimas para que se obtuviesen los polvos de ZrC fueron: relación molar $Mg/ZrO_2 = 2.2$, velocidad de calentamiento de 20°C/min y temperatura de tratamiento de 750°C por treinta (30) minutos. El polvo fino de ZrC demostró poca agregación y alta dispersabilidad [7].

Maitre y Lefort (1997) sintetizaron el polvo de ZrC , empleando una mezcla de zirconia (ZrO_2) y carbón con una relación molar C/Zr igual a 3. Esta mezcla fue sometida a un tratamiento térmico bajo flujo de argón en un horno de grafito entre 1350 °C y 1550°C desde media (1/2) hasta veinticuatro (24) horas. El carburo de

circonio se obtuvo bajo las condiciones de 1550 °C durante cuatro (4) horas y 1350°C durante doce (12) horas ^[8].

MARCO TEÓRICO

Los aspectos teóricos relacionados con el problema en estudio se muestran a continuación.

2.2 GENERALIDADES DE CATÁLISIS

La catálisis es una rama de la cinética química, la cual agrupa un conjunto de procedimientos y conocimientos que afectan la velocidad de una reacción química debido a la presencia de sustancias que no son los reactantes iniciales ni los productos finales de la reacción. Estas sustancias, denominadas catalizadores, pueden retardar las reacciones, en cuyo caso se llaman catalizadores negativos; o aumentar la velocidad de las reacciones, denominándose entonces catalizadores positivos ^[9, 10].

En las reacciones catalizadas por los sólidos existen diversos tipos de catalizadores que, con una aplicación correcta permiten acelerar la velocidad de la reacción deseada en tanto que demora las indeseadas ^[11]. Los mismos se muestran en la siguiente figura ^[12]:

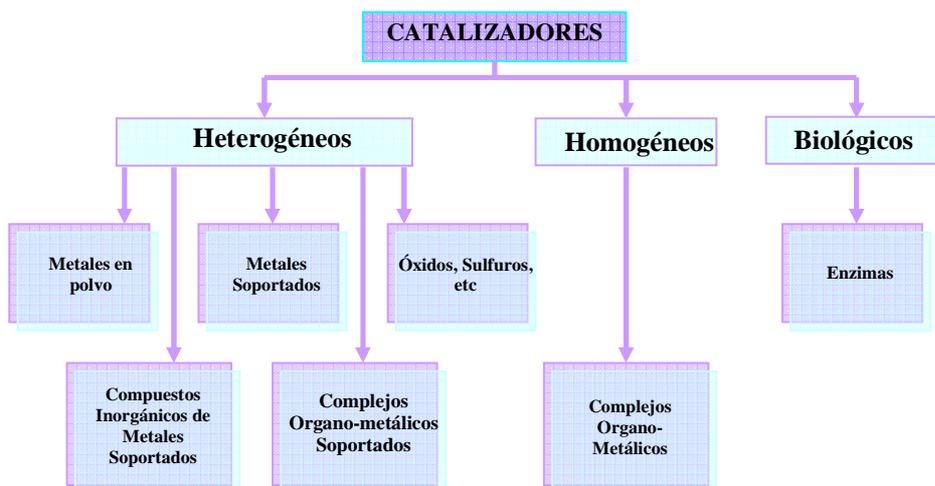


Figura 1. Clasificación de los catalizadores.

Para que el fenómeno catalítico ocurra, es necesario una interacción química entre el catalizador y el sistema reactivos-productos. Esta interacción no debe modificar la naturaleza química del catalizador a excepción de su superficie. Esto significa que la interacción entre el catalizador y el sistema reaccionante se observa en la superficie del catalizador y no involucra el interior del sólido ^[11, 13]. Por ello, un catalizador funciona satisfactoriamente en las reacciones catalíticas si su estructura y composición están optimizadas. Hay que tomar en cuenta que sus propiedades físicas, químicas y catalíticas están mutuamente relacionadas; como se muestra en el siguiente triángulo ^[14]:

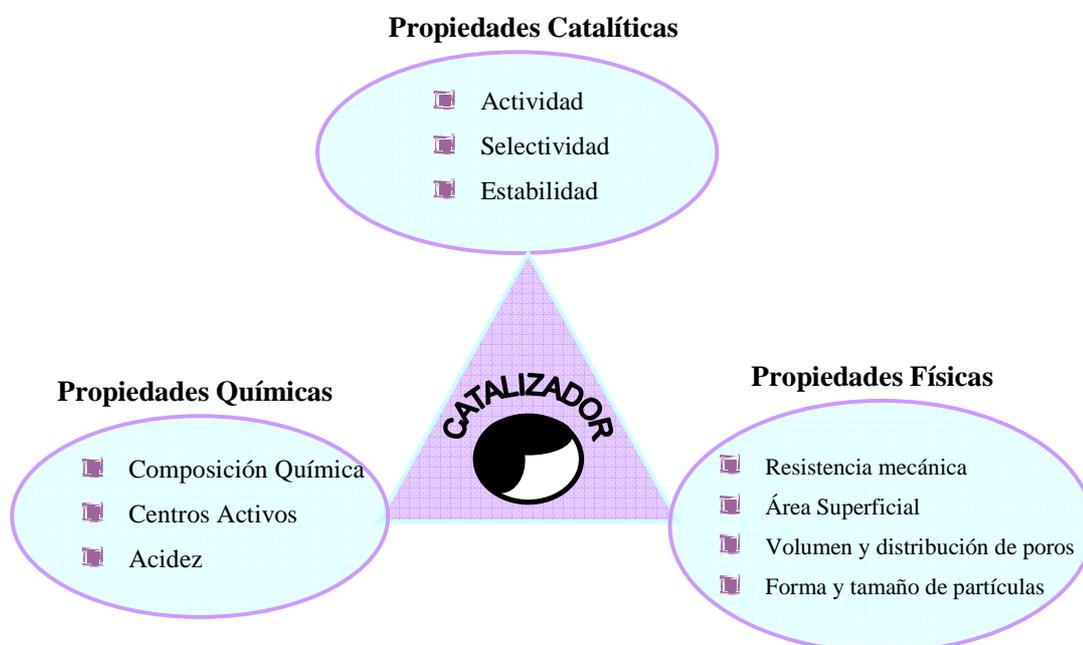


Figura 2. Propiedades de un catalizador.

2.3 CATALIZADORES MÁSICOS Y SOPORTADOS

2.3.1 Catalizadores másicos

Los catalizadores másicos son aquellos en los que la fase activa constituye el conjunto del catalizador. No obstante, estos catalizadores no presentan centros activos en cualquier punto de su masa. Pueden ser monometálicos, multimetálicos, óxidos,

etc. tales como: Niquel de Raney, Platino de Adam, Cromita de Zinc, Molibdato de cobalto, zeolitas, entre otros ^[11, 15].

2.3.2 Catalizadores soportados

Estos constituyen la parte más importante de los catalizadores heterogéneos y son los que tienen el mayor impacto económico, especialmente en procesos de refinado en la industria química. En los catalizadores soportados se presentan pequeñas cantidades de material catalíticamente activo, sobre todo metales, que se depositan en la superficie de otro material, normalmente un sólido poroso e inerte, llamado soporte ^[15].

2.3.3 Constituyentes básicos de un catalizador heterogéneo

Los catalizadores heterogéneos están constituidos por tres componentes elementales que cumplen funciones especiales en su actividad catalítica.

2.3.3.1 Fase Activa: es la directamente responsable de la actividad catalítica. Esta fase activa puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas, sin embargo, se caracteriza porque ella sola puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas ^[10].

2.3.3.2 Promotores: el promotor es aquella sustancia que incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones, permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad. Se conocen dos tipos de promotores que incrementan la actividad del catalizador: texturales, que estabilizan las propiedades estructurales del sólido; y electrónicos, los cuales favorecen la transferencia electrónica entre los reactivos y el catalizador ^[10, 16].

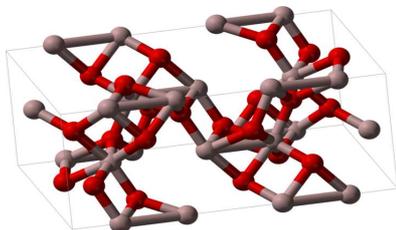
2.3.3.3 El soporte: es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y el que permite optimizar sus propiedades catalíticas. Tienen como objetivo principal el

dispersar las fases activas y disminuir los costos en el uso de los elementos; puede poseer actividad catalítica o alcanzarla después de la incorporación de los compuestos activos ^[17].

Para la selección del soporte se debe tener en cuenta su estabilidad química bajo las condiciones de reacción y que posea área superficial significativa para permitir la dispersión de los cristales del precursor catalítico. También debe considerarse el grado de interacción que el soporte tenga con la fase activa, a fin de seleccionar un soporte cuya interacción con la fase activa sea favorable para el proceso catalítico ^[18].

Alúmina: es un soporte basado en óxido de aluminio (Al_2O_3), muy usado en los catalizadores industriales, y se caracteriza por adoptar diferentes formas cristalinas, siendo las más importantes: alfa (fase más estable) y gamma (fase con características catalíticas interesantes) ^[11].

Gamma Alúmina: es un cristal cúbico basado en un cubo de cara centrada (FCC, cada celda unidad contiene treinta y dos (32) oxígenos (O) y sesenta y cuatro tercios ($64/3$) de iones de aluminio (Al). Los iones aluminio ocupan posiciones octaédricas y tetraédricas, mostrando vacancias sobre la parte de las posiciones catiónicas (Figura 3). Presentan áreas superficiales entre 100 y 300 m^2/g , el tamaño de los poros puede ser fácilmente controlado teniendo en consideración parámetros como: la temperatura, la presión, el pH y el tiempo de tratamiento ^[11, 17, 19].



Fuente: Disponible en la página web <http://es.wikipedia.org/wiki/Al%C3%BAmina>

Figura 3. Estructura cristalina de la gamma alúmina.

Como soporte se emplea en diferentes reacciones: Síntesis del Amoníaco, obtención del benceno por Desproporción del Tolueno, Deshidrogenación del Butano en Butadieno, Hidrogenación selectiva del Fenol a Ciclohexanol, Síntesis del Anhídrido Maleíco mediante la Oxidación Parcial del Benceno, Hidrodesulfuración, entre otras.

Sílica: es un material poroso constituido por óxido de silicio (SiO_2) dispuesto en diversos tamaños, y está entre los soportes y absorbentes de más uso a nivel comercial, debido a su gran afinidad con el agua; presenta gran porosidad alrededor de 300 y 800 m^2/g garantizando que la fase activa quede altamente dispersa. La reactividad y química de su superficie está determinado por los grupos OH^- presentes en la superficie; además, posee alto poder de adsorción de humedad de la atmósfera y de sólidos finamente definidos y características físicas estables, así como también presenta fuerza mecánica relativamente alta ^[11, 19, 20]. Su uso como soporte se enfoca en las reacciones de Dimerización del Etileno, Síntesis del Ácido Acrílico mediante la Oxidación del Propileno, Hidrogenación Selectiva del Fenol a Ciclohexanol, Oxidación Parcial del n-butano en Anhídrido Maleíco mediante Oxidación Parcial, entre otras.

2.4 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

2.4.1 Precipitación: en este procedimiento las soluciones acuosas que contienen la sal del metal son puestas en contacto con un agente precipitante, con el fin de precipitar el agente activo en hidróxidos. Después del lavado, estos pueden ser transformados en óxidos por calentamiento. Los álcalis, Na^+ , K^+ , NH_4^+ , hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos pueden ser empleados como agentes precipitadores, aunque el hidróxido de amonio es preferido debido a la ausencia del catión residual^[21].

2.4.2 Sol-gel: este proceso es una ruta química que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de éste sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel); este último necesita ser secado para quitar el solvente. Para ello, simplemente se deja reposar a temperatura ambiente durante un período de tiempo llamado envejecimiento, un parámetro muy importante a considerar en este tipo de proceso de síntesis, en el cual dicho gel se contrae y extrae el solvente y agua residual presente en su matriz. Además, es importante resaltar, que existen otros parámetros tales como: tipo de precursor, tipo de solvente, contenido de agua, contenido del ácido o de la base, concentración del precursor, y temperatura que afectan la estructura del gel inicial y, alternadamente, las características del material en todas las subsecuentes fases de tratamiento [22].

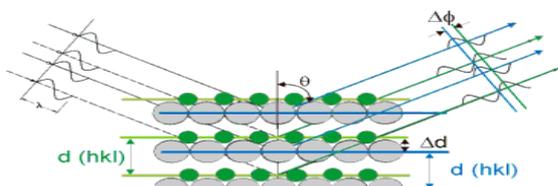
2.4.3 Impregnación: es el proceso mediante el cual una solución del ión metálico precursor se añade al sistema poroso del sólido, cuya superficie actúa como soporte luego de tratamientos térmicos [16]. Se efectúa en función de las siguientes etapas [23]:

1. Se somete el soporte poroso a un tratamiento térmico para limpiar la superficie sin llegar a condiciones que pueden alterar sus propiedades fisicoquímicas.
2. El soporte tratado se pone en contacto con una solución de una sal que contienen el compuesto a impregnar.
3. Se seca utilizando sistemas convencionales con el fin de remover el exceso de líquido y volatilizar los iones indeseables.
4. La sal impregnada se calcina a altas temperaturas para formar el óxido correspondiente.
5. Se caracteriza con las técnicas convencionales para verificar las especies metálicas presentes en el catalizador.

2.5 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

Es importante conocer e identificar las características fundamentales y superficiales de los catalizadores a ser empleados en la reacción química a estudiar. A fin de facilitar el entendimiento de su comportamiento y reactividad en función de las propiedades adquiridas en su síntesis, existen diversas técnicas fisicoquímicas; entre las más empleadas se tienen:

2.5.1 Difracción de Rayos X (DRX): es el método que permite, tras un procedimiento generalmente largo y complicado, determinar de modo exacto la estructura cristalina de cualquier producto, ya sea fármaco, un compuesto inorgánico, un mineral, una proteína o incluso un virus [24]. La difracción ocurre cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ , y parte de este se dispersa en el entorno del cristal de manera ordenada y cumpliendo con la Ley de **Bragg** como se puede observar en la Figura 4, que relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado [25].



Fuente: Disponible en la página web <http://www.uma.es/scai/servicios/xrd/xrd.html>
Figura 4. Representación geométrica de la derivación de la ecuación de Bragg.

La aplicación más común de esta técnica es la identificación de componentes en muestras policristalinas, ya que el patrón de difracción es característico de cada sustancia. También se aplica en una mezcla de compuestos cristalinos; cada uno produce un patrón independiente de los otros y la identificación de los mismos se realiza comparando el patrón de difracción obtenido con patrones del banco de datos. La coincidencia con los valores reportados de las distancias interplanares como las intensidades relativas de los máximos registrados, establece la identidad de los componentes de la muestra analizada.

2.5.2 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS): esta técnica analítica de superficie es relativamente poco utilizada. Consiste básicamente en la excitación mediante un haz de fotones de un electrón de los niveles internos de los átomos, como se observa en la Figura 5:

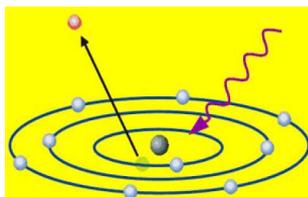


Figura 5. Un fotón imparte energía a un electrón de nivel electrónico inferior, y este es emitido.

provocando la emisión de fotoelectrones que proporcionan información sobre la energía de cada nivel: dada por la siguiente ecuación ^[28]:

$$E_b = h\nu - E_k - w \quad (3)$$

Donde:

E_b = energía de enlace del electrón en el átomo.

$h\nu$ = energía de la fuente de rayos X.

E_k = energía cinética.

w = función trabajo del espectrómetro.

Es importante destacar, que el análisis XPS de una superficie puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes, excepto H y He. Con aplicaciones más sofisticadas de la técnica se obtiene información detallada de la química, organización y morfología de la superficie, tales como: determinación semicuantitativa de la composición elemental de la superficie e información acerca del entorno molecular: estado de oxidación, átomos enlazantes, orbitales moleculares, entre otros.

2.5.3 Medición del Área superficial (BET): es el método desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller para la determinación de la superficie de un material granular a

partir de la medida de la adsorción multicapa de un gas inerte a baja temperatura. Esta técnica permite evaluar la porosidad total de la muestra y la distribución de los poros mediante la utilización de nitrógeno (muestras con superficie específica expuestas igual o superior a 1 m²/g) o criptón (materiales con superficies específicas inferiores a 1 m²/g) como gas adsorbente [26, 27]. El modelo para la formación de infinitas capas moleculares conduce a la ecuación BET:

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{VmC} + \frac{C-1}{VmC} \cdot \frac{P}{P_o} \quad (1)$$

Donde:

V: Volumen adsorbido del gas a la presión de trabajo P (m³).

Vm: Volumen de la superficie porosa necesaria para absorber el volumen (V) de gas (m³).

C: Constante relacionada exponencialmente con la energía de adsorción de la capa adsorbida (m³).

P: Presión en la fase gaseosa (atm).

Po: Presión de saturación del gas a la temperatura de adsorción (atm).

El área de superficie aparente BET (A_T), se calcula a través de la siguiente expresión:

$$A_T = Vm \cdot N_o \cdot \sigma \quad (2)$$

Donde:

N_o: Número de Avogadro (6.02 x 10²³).

σ: Área de la sección transversal de la molécula adsorbida.

2.5.4 Análisis Termogravimétrico (TGA): es una técnica mediante la cual una muestra se pesa continuamente a medida que se calienta a una velocidad controlada. La variación de peso frente a la temperatura da lugar a una curva, denominada termograma, que proporciona información acerca de la estabilidad térmica y composición de la muestra original, la composición y estabilidad de los compuestos

intermedios y la composición del residuo. Cada material tiene su termograma correspondiente, lo cual permite su identificación [29].

2.6 CARBUROS Y NITRUROS DE METALES DE TRANSICIÓN

Cuando los átomos de carbono o nitrógeno ocupan los intersticios octaédricos de la red cristalina de los metales de transición se produce una clase de compuestos con propiedades físicas y químicas interesantes y únicas. Estos compuestos intersticiales son los denominados carburos y nitruros de metales de transición [30, 31]. Se pueden definir como materiales refractarios debido a que presentan elevado punto de fusión, gran estabilidad a alta temperatura y elevada dureza. Se pueden utilizar en la fabricación o recubrimiento de herramientas de cortes, como componentes resistentes al desgaste y electrónicos debido a su baja reactividad química, resistencia a la corrosión y su buena conducción térmica y eléctrica. También poseen propiedades catalíticas importantes. A continuación se describe con más detalle estos compuestos.

2.6.1 Nitruros: los nitruros de metales de transición en general son compuestos no-estequiométricos (deficientes de nitrógeno), en los cuales átomos de nitrógeno atómico ocupan los intersticios de la estructura cristalina del metal [32]. Poseen propiedades fisicoquímicas atractivas propias de su naturaleza, lo cual genera actividad catalítica en diversas reacciones químicas, y les confiere un carácter refractario que los hace muy resistentes al envenenamiento y a la sinterización [33].

Para preparar los nitruros metálicos se tienen cuatro procesos típicos que consisten en [34].

1. Método directo de nitración, en el cual se hace pasar un flujo de nitrógeno o amoníaco al metal o al óxido metálico bajo condiciones de altas temperaturas.
2. Método de reducción y nitración simultánea, en el cual se calienta una mezcla de óxido metálico con carbono a una temperatura alta en presencia de nitrógeno o amoníaco.

3. Método de reacciones en fase vapor, en el cual las mezclas del hidruro metálico gaseoso y amoníaco gaseoso diluidas con el nitrógeno reaccionan a altas temperaturas.
4. Métodos de descomposición de amidas, en donde el haluro metálico y el amoníaco líquido reaccionan entre sí a bajas temperaturas; posteriormente la amida metálica resultante, se calienta a altas temperaturas en presencia de nitrógeno o amoníaco.

En la Figura 6, se muestran los metales de transición que forman compuestos binarios con el nitrógeno. Estos se pueden clasificar, según sus características químicas y físicas, en dos grupos de nitruros de metales de transición importantes: metálicos iónicos y metálicos intersticiales.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B			IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1	H 1.0																	He 2.0
2	Li 0.9	Be 1.5											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	Ne 4.0
3	Na 0.9	Mg 1.2	ELEMENTOS DE TRANSICIÓN										Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	Ar 3.0
4	K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.3	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.9	Cu 1.8	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	Kr 2.8
5	Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.2	Nb 1.5	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5	Xe 2.5
6	Cs 0.7	Ba 0.9	La 1.1	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2	Rn 2.2

Figura 6. Metales de transición y su ubicación en el sistema periódico de acuerdo a los grupos de nitruros.

El primer grupo corresponde a los nitruros metálicos iónicos, estos son compuestos en los cuales predomina la heteropolaridad con los derivados del amoníaco y son caracterizados por su sensibilidad al proceso de hidrólisis. A esta categoría pertenecen los nitruros de los metales de transición del grupo 3, tales como ScN, UN, CeN; y nitruros de los grupos del 11 al 12 como Cu₃N, Zn₃N, y Cd₃N, que exhiben un

bajo grado de polaridad. Y el segundo grupo, son los denominados nitruros metálicos intersticiales o refractarios duros debido a que son compuestos intersticiales que poseen homogeneidad y carácter metálico. Los nitruros de metales de transición pertenecientes a esta categoría corresponden a los grupos comprendidos entre 4 y 10 [32].

En los últimos años, ha aumentado el interés en los nitruros de metales de transición debido a todas sus características físicas y químicas. Entre estos compuestos, el Nitruro de Circonio es especialmente importante debido a sus propiedades físicas únicas, tales como: alto punto de fusión, alta conductividad, resistencia a la corrosión, alta dureza y reactividad química baja; algunas de sus propiedades fisicoquímicas se observan en la Tabla 1; las cuales proporcionan muchas aplicaciones potenciales [6, 35].

Tabla 1. Propiedades Físicas y Químicas del ZrN.

Propiedad	Especificación
Punto de Fusión (°C)	2980
Densidad (g/cm ³)	7,1
Conductividad Térmica (W/m.K)	0,049
Color	Amarillo - Marrón
Estructura	FCC (tipo NaCl)

Fuente: Kirk- Othmer. (1967). "Enciclopedia of Chemical Techonology " Pg. 819

Entre las aplicaciones más destacadas del Nitruro de Circonio se tienen que por su alta tenacidad y gran resistencia a la corrosión se emplea como recubrimientos en la industria decorativa, en productos de grifería, en artículos de cocina, crisoles de laboratorio, herramientas de corte y para perforar.

2.6.2 Carburos: los carburos de metales de transición son compuestos con carácter metálico y propiedades físicas y químicas particulares, tales como alto punto de

fusión, gran dureza, conductividad eléctrica, selectividad, actividad, resistencia a la corrosión, entre otras; en los cuales se incorporan átomos de carbono en las redes de dichos metales. Por esta razón, pueden ser utilizados en diversos campos, como metalurgia, electrónica y catálisis. En esta última aplicación, es de suma importancia el estudio de la superficie de los carburos, puesto que ellos pueden ser superficies catalíticamente estables bajo condiciones de reacción en procesos industriales ^[17]. Los métodos para prepararlos se resumen a continuación ^[30]:

1. Combinación directa de los elementos con carbono por encima de los 2000°C.
2. Reacción del óxido metálico con carbón a altas temperaturas.
3. Reacción del metal caliente con hidrocarburos gaseosos.
4. Reacción del acetileno con metales electropositivos, en Amoníaco líquido.
5. Deposición de reacciones en fase gaseosa de mezclas del haluro metálico y un hidrocarburo.

En la Figura 7, se presentan los metales de transición que forman carburos, clasificados en tres grupos: acetilénicos, intermedios e intersticiales. Los carburos acetilénicos comprende aquellos carburos formados con los elementos de transición del grupo 3, 11 y 12 (Sc, Y, La, Cu, Ag, Au, Zn, Cd y Hg); algunos de ellos son explosivos y sensibles tanto al calor como a la percusión ^[36].

Los carburos intermedios están formados por metales con un radio atómico inferior a 0,13 nm (Cr, Mn, Fe, Co y Ni). En estos carburos la estructura del metal es fuertemente distorsionada por la incorporación de los átomos de carbono y dada las distancias de separación se puede considerar que dichos átomos no interactúan entre ellos de manera tal, que cuando estos carburos son hidrolizados producen una mezcla de hidrocarburos (se llegan a producir hidrocarburos sólidos, líquidos y hasta carbono libre) ^[36].

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B			IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1	H 1.0																	He 4.0
2	Li 0.9	Be 1.2	ELEMENTOS DE TRANSICIÓN										B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	Ne 4.0
3	Na 0.9	Mg 1.2	ELEMENTOS DE TRANSICIÓN										Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	Ar 3.0
4	K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.3	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.6	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	Kr 3.0
5	Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.2	Nb 1.5	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5	Xe 3.0
6	Cs 0.7	Ba 0.9	La 1.1	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2	Rn 3.0

Figura 7. Metales de transición y su ubicación en el sistema periódico de acuerdo a los grupos de carburos.

Por último, los carburos intersticiales son compuestos en los cuales los átomos de carbono ocupan los huecos octaédricos de la distribución compacta de los átomos del metal (TiC, ZrC, HfC, VC, NbC, TaC, UC y PuC). Esta estructura explica las características más sobresalientes de estos carburos: puntos de fusión elevados, gran dureza y conductividad eléctrica metálica [36].

El Carburo de Circonio (ZrC) es un carburo disponible en el comercio caracterizado por su elevado punto de fusión, estabilidad de la fase en estado sólido, buenas condiciones termomecánicas y termoquímicas; además, de sus buenas características mecánicas especialmente su alta dureza que es comparable con el carburo de titanio (TiC) [37, 38, 39]. Algunas de sus características fisicoquímicas se muestran en la tabla presentada a continuación:

Tabla 2. Propiedades Físicas y Químicas del ZrC.

Propiedad	Especificación
Punto de Fusión (°C)	3535
Densidad (g/cm ³)	6,46
Color	Gris
Estructura	FCC (tipo NaCl)

Fuente: Kirk- Othmer. (1964). "Enciclopedia of Chemical Techonology " Pg. 71

En el carburo de circonio los átomos de carbón se distribuyen aleatoriamente en los intersticios octaédricos de la red metálica. Generalmente estos compuestos se producen partiendo de mezclas de carbón en polvo (C) y de metal del circonio (Zr), el óxido de circonio (ZrO_2) o del hidruro (ZrH_2) de circonio a altas temperaturas. El carburo de circonio no es atacado por el agua o ácidos diluídos, ni por ácidos nítricos. Sus principales aplicaciones son como revestimiento, material estructural en reactores nucleares y como componente de las herramientas de corte ^[32,37].

2.7 CIRCONIO Y SUS COMPUESTOS

El circonio es un compuesto blanco grisáceo, brillante y muy resistente a la corrosión como se muestra en la Figura 8. Químicamente, es muy reactivo y sus compuestos se reducen con dificultad. Cuando está finamente dividido puede arder espontáneamente en contacto con el aire (reacciona antes con el nitrógeno que con el oxígeno), especialmente a altas temperaturas ^[32]. No se encuentra en la naturaleza como metal libre, pero sí en forma de numerosos minerales tales como: circón (silicato de circonio, $ZrSiO_4$), badeleyita (óxido de circonio, ZrO_2), complejos oxídicos y silicatos. Es importante destacar, que todos estos compuestos contienen hafnio en una relación Hf:Zr aproximadamente igual a 0,02, y que estos metales son muy difíciles de separar ^[40]. Sus estados de oxidación más comunes son +II, +III y +IV.

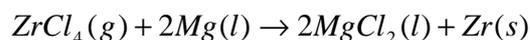


Fuente: Disponible en la página web <http://es.wikipedia.org/wiki/Circonio>

Figura 8. Polvos de Circonio.

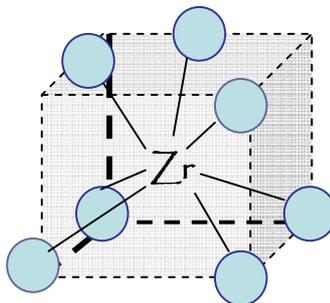
El circonio ocupa el lugar dieciocho (18) en cuanto a su abundancia entre los elementos de la corteza terrestre, tiene alto punto de fusión y de ebullición. Este metal

se produce mediante una cloración reductiva a través del denominado proceso de Kroll, en el cual el Cloruro de Circonio gaseoso reacciona exotérmicamente con Magnesio bajo una atmósfera pura de Helio o Argón ^[40]:



Debido a la baja sección de captura de neutrones que posee el circonio, éste se utiliza como recubrimiento en reactores nucleares. También debido a su resistencia a la corrosión se emplea como aditivo en aceros. Otra de sus aplicaciones es su uso en intercambiadores de calor, tubos de vacío y como agente incendiario con fines militares ^[32]. En problemas recientes de catálisis: baja actividad, selectividad y estabilidad presentes en las industrias que incluyen cerámicas, sistemas eléctricos, pintura, papel, perforación petrolífera, entre otras; se ha incentivado a la investigación en el uso de Circonio o sus compuestos para la siguiente generación de catalizadores heterogéneos. Por ello, este elemento y sus compuestos se han empleado catalíticamente en reacciones de Oxidación, Hidrodesulfuración, Polimerización, Electrocatálisis, Síntesis del Metanol, Deshidrogenación no Oxidativa y como Vapor de reformación ^[41].

2.7.1 Dióxido de Circonio: se presenta en la naturaleza como badeleyita y usualmente se encuentra contaminado con circón, sílica y óxidos de hierro. Es duro, blanco e insoluble. Puede presentarse en tres fases diferentes: monoclinica, tetragonal y cúbica. La relación estructural existente entre los polimorfos de este compuesto se encuentra en discusión; sólo se conoce, que la forma monoclinica contiene siete (7) átomos de oxígeno alrededor del átomo de circonio como se muestra en la Figura 9 ^[32, 40]. Además a temperatura ambiente el dióxido de circonio puro es de estructura monoclinica y transiciones a la forma tetragonal; y, a la forma cúbica a temperaturas muy altas.



Fuente: Bailer, J y otros. (1973). "Comprehensive Inorganic Chemistry " Pg. 425
Figura 9. Geometría de coordinación en la forma monoclinica de ZrO_2 .

El Dióxido de Circonio es un compuesto muy refractario debido a su extremadamente alto punto de fusión; además, tiene una excepcional resistencia al ataque tanto de ácidos como de álcalis y óptimas propiedades mecánicas. Reacciona con el carbón a altas temperaturas, y es muy resistente a la reducción con hidrógeno. Se usa en la fabricación de cristales y hogares de horno y como pigmento ^[32]. Como catalizador se emplea en algunas reacciones de Oxidación y Electrocatálisis; como soporte, se usa en procesos de Hidrodesulfuración y para la síntesis del Metanol ^[41].

2.7.2 Nitrato de Circonio: el nitrato del circonio y sus derivados es un sólido cristalino blanco soluble en agua. Sus características químicas, físicas y toxicológicas no se han investigado ni se han registrado a fondo. Si se expone prolongadamente al fuego o al calor puede generarse una explosión, desprendiéndose óxidos de nitrógeno tóxicos. Además, este compuesto es explosivo en presencia de Amoníaco. Si son tomados por vía oral grandes cantidades de este polvo puede ser fatal. Su principal aplicación es como preservativo y para la síntesis de la circonio ^[42].

2.7.3 Isopropóxido de Circonio: es un polvo cristalino que se descompone en contacto con la humedad a componentes de toxicidad baja. Por ello, el producto para manipularse debe ser tratado en una caja seca u otro sistema de gas inerte y; posteriormente ser diluido en metanol o etanol, no con agua ya que reacciona exotérmicamente con la misma. Este se emplea para las aplicaciones científicas e

industriales; su principal uso es como precursor conveniente para la síntesis del monómero del circonio ^[42].

2.8 PROCESO DE HIDROTRATAMIENTO

En el petróleo se encuentra un contenido importante de contaminantes y, debido a que las fracciones de crudo viajan a través de las unidades de procesamiento de la refinería, dichos contaminantes pueden tener efectos perjudiciales en los equipos, catalizadores y la calidad final del producto deseado. Por ello, en la industria petrolera se ha venido utilizando un proceso denominado Hidrotratamiento, el cual se refiere a la variedad de procesos catalíticos que satura los hidrocarburos y remueven diversos heteroátomos (Azufre (S), Nitrógeno (N), Oxígeno (O) y metales) sin alterar el punto de ebullición o la distribución dimensional molecular ^[43].

El Hidrotratamiento Catalítico (HDT) se basa en el contacto de una fracción de crudo con el hidrógeno, en presencia de un catalizador y bajo condiciones de operación adecuadas (presiones entre 50-200 bars y temperaturas entre 300-500 K), con el fin de prepararlas a una conversión posterior y mejorar su calidad ^[23].

Hoy día, los requerimientos sobre los límites de contaminantes en combustibles son difíciles de alcanzar y ya no pueden cumplirse mediante una elección adecuada de crudos en la alimentación. Estos límites implican aumentar aún más las demandas de hidrotratamiento para poder eliminar azufre y obliga a redireccionamientos internos en corrientes de refinería para disminuir benceno y aromáticos en gasolinas. Todas estas modificaciones deben hacerse mientras se mantienen los estándares de calidad estrictos que, cada vez son más severas, del combustible, principalmente en lo que respecta a su número de octano (gasolina) y número de cetano (diesel). Por ello, el conjunto de reacciones complejas que designa el HDT comprende los procesos de Hidrodesulfuración (HDS), Hidrodesmetalización (HDM), Hidrodesnitrógenación

(HDN), Hidrodesoxigenación (HDO), Hidrodearomatización (HDA), hidrogenación de compuestos olefínicos (HID) y reacciones de ruptura catalítica o Hidrocraqueo (HCK) [33].

2.9 PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN (HDS)

Una de las más importantes aplicaciones del HDT es la hidrodesulfuración, la cual involucra las reacciones para remover el azufre contenido en varios compuestos orgánicos presentes en los distintos cortes del petróleo (Tioles, Sulfuros, Disulfuros, Tiofenos, Dibenzotiofenos, Benzonaftotiofenos) por la conversión a H₂S y la formación de hidrocarburos ligeros [44]; rigiéndose por la siguiente reacción general:



Este proceso se lleva a cabo con diferentes objetivos [44]:

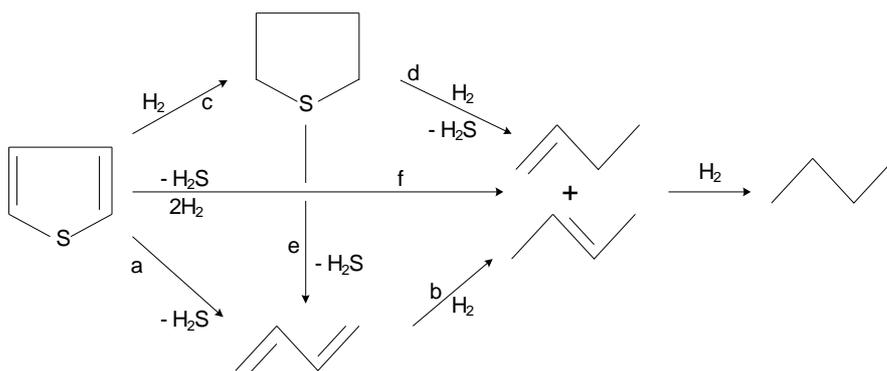
- Pretratamiento de las cargas para reformación catalítica, con el fin de prevenir la contaminación con Azufre del catalizador de platino.
- Tratamiento de la gasolina formada en la desintegración catalítica para proporcionar el endulzamiento y estabilización de los productos.
- Desulfuración de fracciones pesadas del petróleo incluyendo diesel, turbosina, combustóleo y residuos, para prevenir la contaminación atmosférica, debido a que la combustión de los hidrocarburos que contienen Azufre es la principal fuente de formación de SO₂ en la atmósfera.

Existen diversos mecanismos para explicar el proceso de hidrodesulfuración empleando como moléculas modelos al tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno. La reactividad en HDS depende críticamente del tamaño molecular y de la estructura del compuesto que contiene azufre. Entonces, para las moléculas anteriormente

mencionadas, se ha encontrado que el orden de reactividad de HDS a altas presiones es el siguiente ^[43]:



Como primer paso para aproximarse al mecanismo de HDS es de importancia el estudio de la adsorción del tiofeno, ya que este compuesto representativo de los compuestos aromáticos azufrados que son difíciles de desulfurizar ^[45]; además de ser los más abundantes en los crudos y menos contaminantes, facilitando así su manejo. El mecanismo de la reacción de HDS de tiofeno que se propone consiste en la hidrodesulfuración directa y la hidrogenación, como se muestra en la siguiente figura:



Fuente: : CLAUSEN, B; TOPSOE, H y MASSOTH, F.E. (1996) en *Catalysis Science and Technology*. (vol 11).
New York: Springer-Verlag

Figura 10. Mecanismos para la Hidrodesulfuración del Tiofeno.

La primera consiste en eliminar butenos para hidrogenar y formar por último el butano, el segundo mecanismo implica la formación de tetrahidroftiofeno para luego hidrogenarlo y formar el butano, mediante la ruptura del enlace C-S, eliminando directamente el azufre en H₂S ^[43].

CAPÍTULO III: MARCO METODOLÓGICO

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

3.1. PREPARACIÓN DE LOS SÓLIDOS.

3.1.1 Síntesis del Óxido de Circonio IV

Como primer paso para la obtención de los nitruros y carburos de circonio se sintetizó el óxido de circonio IV (Circonia) a partir del Nitrato de Circonilo Pentahidratado ($ZrO(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$) [*NCP*] y del Complejo Isopropanol Isopropóxido de Circonio (IV) ($Zr[OCH(CH_3)_2]_4 \cdot (CH_3)_2CHOH$) [*CIIP*] empleando el método de síntesis de precipitación y sol-gel, respectivamente; con la finalidad de facilitar la síntesis de los demás sólidos empleados para los tratamientos de nitración y carburación.

Método de precipitación: en la síntesis del óxido de circonio utilizando el Nitrato de Circonilo Pentahidratado (ZrO_2 [*NCP*])) se empleó este método, partiendo de una solución acuosa 0,01 molar de circonio, en donde el ión circonilo se precipitó en pH básico de 11 mediante el agregado de una solución de hidróxido de amonio al 75 % de pureza. El gel de hidróxido de circonio obtenido se dejó en equilibrio durante 24 horas, se calentó a 80 °C en agitación continua durante treinta (30) minutos, se enfrió a temperatura ambiente, se filtró al vacío lavando con porciones de agua destilada y el polvo húmedo obtenido se secó a 110 °C durante veinte (20) horas para finalmente calcinarse a 600 °C durante diez (10) horas.

Método sol-gel: se empleó este proceso para la síntesis de la circonia a partir del Complejo Isopropanol Isopropóxido de Circonio IV (ZrO_2 [*CIIP*]), en el cual el complejo colocado en un balón bajo atmósfera inerte controlada es disuelto al 30% en peso en Etanol formando así un gel. A la solución sol-gel se le adicionó bajo

agitación continua, hidróxido de amonio diluido hasta pH=10-10,5 dejando en equilibrio durante una (1) hora. El sólido precipitado se dejó reposar durante veinte (20) horas a temperatura ambiente, se secó a 110 °C durante doce (12) horas y finalmente se calcinó a 400°C durante cuatro (4) horas.

3.1.2 Síntesis del Nitruro de Circonio másico

Para la síntesis del nitruro de circonio másico se partió de diferentes sólidos empleado diversas metodologías de síntesis.

3.1.2.1 Nitrato de Circonilo Pentahidratado [NCP]

En esta sección se emplearon cuatro (4) sólidos-precusores obtenidos a partir del Nitrato de Circonilo Pentahidratado empleando el **método de precipitación**.

Mezcla Mecánica con carbón activado: la mezcla mecánica se llevó a cabo en el Instituto Universitario de Tecnología “Dr. Federico Rivero Palacio” Región Capital (IUT), empleando un molino giratorio partiendo de la mezcla NCP-CA en relación 1:3 molar (NCP-CA). A partir de dicha mezcla se sintetizó la circonia (ZrO_2 -CA[NCP]).

Estos sólidos se expusieron a un proceso de nitración en el cual se empleó un reactor de cuarzo que se dispuso en un horno tubular vertical (Figura 11) bajo atmósfera 2,7% de Metano en balance de Amoníaco Anhídrico con flujo total igual a 411 mL/min, calentando a razón de 2 °C/min desde la temperatura ambiente hasta 900 °C manteniéndose el sistema durante doce (12) horas. Luego, se dejó enfriar hasta aproximadamente 100 °C para suspender el flujo de Metano-Amoníaco Anhidro. Posteriormente, se realizó el proceso de pasivación, en el cual se suministró una mezcla de Ar con 1% O₂ con flujo igual a 50 mL/min durante dos (2) horas. Finalmente, se retiró el catalizador.

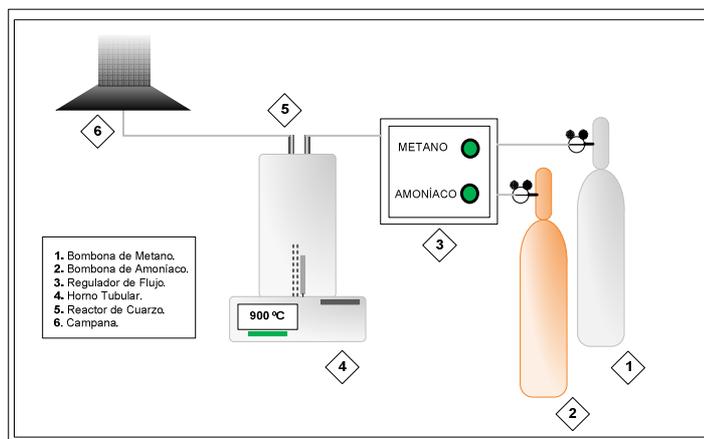


Figura 11. Esquema de nitración empleando una mezcla de $\text{CH}_4\text{-NH}_3$.

Sólido Amorfo(SA[NCP]): Se empleó el método de precipitación sin realizarse el proceso de calcinación a $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante diez (10) horas. Este sólido se sometió a diferentes condiciones de nitración:

Nitración con amoníaco como gas de síntesis: se expuso a una temperatura de $950\text{ }^\circ\text{C}$ bajo atmósfera de amoníaco anhidro con flujo total igual a 400 mL/min durante quince (15) horas, calentando a $10\text{ }^\circ\text{C/min}$. El esquema de nitración empleado se puede observar a continuación en la Figura 12.

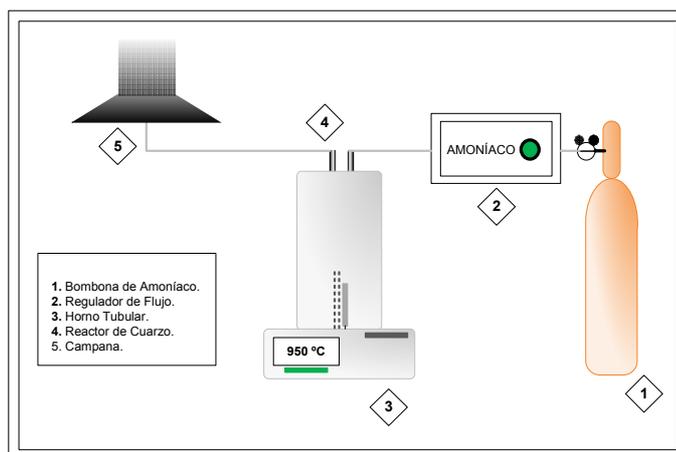


Figura 12. Esquema de nitración empleando NH_3 como gas de síntesis.

Nitración con una mezcla argón-amoníaco o argón-nitrógeno como gases de síntesis: el sólido se sometió durante quince (15) horas, a una atmósfera 20% de argón y 80% de amoníaco anhidro o nitrógeno puro con flujo total igual a 500 mL/min (Figura 13), calentando a razón de 10 °C/min hasta alcanzar la temperatura de tratamiento igual a 950 °C.

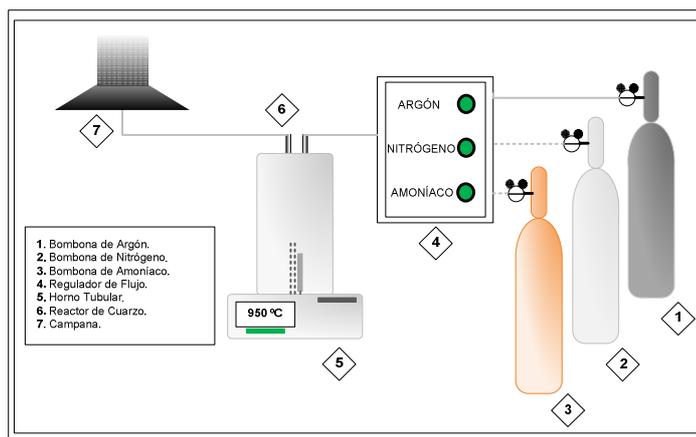


Figura 13. Esquema de nitración empleando una mezcla de Ar-N₂ o Ar-NH₃.

3.1.2.1 Complejo Isopropanol Isopropóxido de Circonio IV [CIIP]

Para la síntesis de los nitruros de circonio se empleó dos (2) sólidos partiendo de este complejo mediante el **proceso de sol-gel**.

Sólido Amorfo (SA[CIIP]): se empleó el método sol-gel sin calcinación a 400 °C durante cuatro (4) horas. Este precursor se nitró bajo cuatro condiciones diferentes:

Nitración con amoníaco como gas de síntesis: se utilizó las mismas condiciones de temperatura (950°C) y tiempo de tratamiento (15 horas) empleadas para la síntesis del nitruro de circonio partiendo del SA[NCP] bajo atmósfera de amoníaco (Figura 12).

Nitración empleando metano y amoníaco anhidro como gases de síntesis y calentamiento con Ar/O₂: el sólido se dispuso en un horno tubular vertical calentando

a razón de 10 °C/min bajo atmósfera de Ar/O₂ hasta alcanzar la temperatura de 950°C. Alcanzada esta temperatura se suspendió el flujo de Ar/O₂ y el sólido se puso en contacto brusco con una mezcla de gases 2,7% de Metano en balance de Amoníaco Anhídrico (flujo total igual a 411 mL/min), manteniéndose bajo dichas condiciones durante quince (15) horas. Dicho esquema se puede observar en la Figura 14.

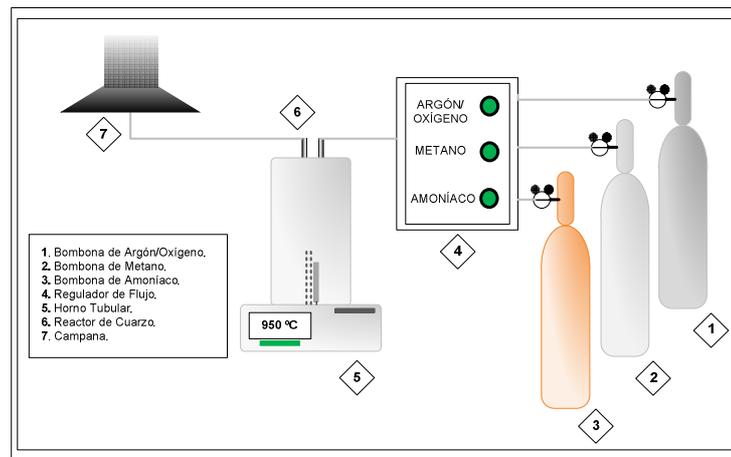


Figura 14. Esquema de nitración empleando una mezcla de CH₄-NH₃-Ar/O₂.

Reducción-nitración empleando metano-amoníaco como gases de síntesis y magnesio como agente reductor: el sólido amorfo se mezcló con cintas de Magnesio Ribbon (relación molar Mg/SA = 2,2) colocándose en una cesta de cuarzo que se introdujo en un reactor de cuarzo horizontal como se observa en la Figura 15, bajo flujo de 2,7% de metano en balance de amoníaco anhídrico (flujo total igual a 411mL/min) desde la temperatura ambiente hasta alcanzar aproximadamente 950 °C empleando una tasa de calentamiento de 20 °C/min y se dejó por seis (6) horas. Posteriormente, se cerró el paso de gases al reactor, y se dejó enfriar hasta aproximadamente 650 °C, inmediatamente se sacó la cesta de cuarzo y se enfrió bruscamente colocándola sobre agua. Se retiró el sólido, se filtró al vacío agregando poco a poco ácido clorhídrico (HCl, 1M) y luego porciones de agua destilada y Etanol. Finalmente, el polvo húmedo se secó a 80 °C durante treinta (30) minutos.

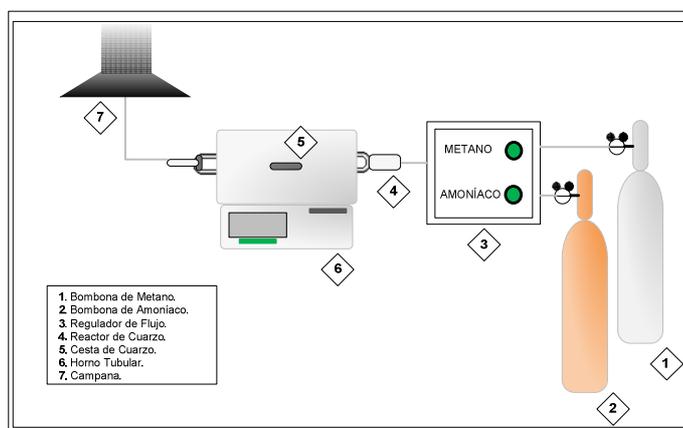


Figura 15. Esquema de reducción-nitración.

Nitración con nitrógeno como gas de síntesis: este proceso de nitración se realizó en el Instituto Universitario de Tecnología “Dr. Federico Rivero Palacio” Región Capital (IUT), empleando un horno tubular Linberg/Blue M (ver Apéndice A-1), en el cual se le hace pasar al sólido amorfo del complejo dispuesto en una cesta de alúmina, un flujo igual a 500 mL/min de nitrógeno puro a alta temperatura (1500 °C), calentando a 10 °C/min y manteniendo dichas condiciones de tratamiento durante dos (2) horas.

3.1.3 Síntesis del Carburo de Circonio

Para la síntesis de los carburos de circonio máxicos se emplearon dos vías de síntesis diferentes partiendo de diversos sólidos.

3.1.3.1 Nitrato de Circonilo Pentahidratado [NCP]

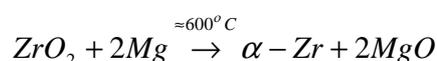
Se empleó la circonia impregnada en alúmina y el sólido amorfo.

Circonia-Alúmina ($ZrO_2-Al_2O_3$ [NCP]): para la síntesis de este precursor oxídico se empleó el método de **impregnación incipiente vía húmeda**; en el cual la Alúmina secada a 90 °C durante doce (12) horas, se puso en contacto con una solución acuosa

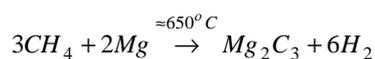
de la sal de Circonio bajo tratamiento térmico a 80 °C. Esta solución se agitó continuamente a temperatura ambiente hasta secarse, se secó a 110 °C durante diez (10) horas y finalmente se calcinó a 600 °C durante diez (10) horas.

Este sólido se carburó empleando el método de la reacción cíclica de magnesio, el cual consiste en una serie de cuatro reacciones químicas sucesivas [46]:

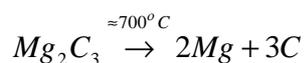
- (1) Reducción de la ZrO_2 con Mg.



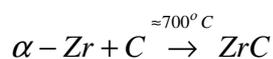
- (2) Descomposición del CH_4 con Mg.



- (3) Descomposición térmica del Mg_2C_3 .



- (4) Carburación del α -Zr.



La mezcla óxido soportado-Magnesio (relación molar Mg/Óxido Soportado = 4,4) se colocó en una cesta de cuarzo que se introdujo en un reactor de cuarzo horizontal (Figura 16) bajo flujo de Ar/O₂ igual a 100 mL/min desde la temperatura ambiente hasta alcanzar aproximadamente 450 °C, luego este flujo se sustituye por Metano igual a 100 mL/min, calentándose hasta 750 °C, empleando una tasa de calentamiento de 20 °C/min durante todo el proceso de carburación. Finalmente el sólido carburado se sacó y se enfrió bruscamente, se filtró al vacío lavándose con HCl 1M y luego con porciones de agua destilada y etanol, posteriormente se secó durante treinta (30) minutos a 80 °C.

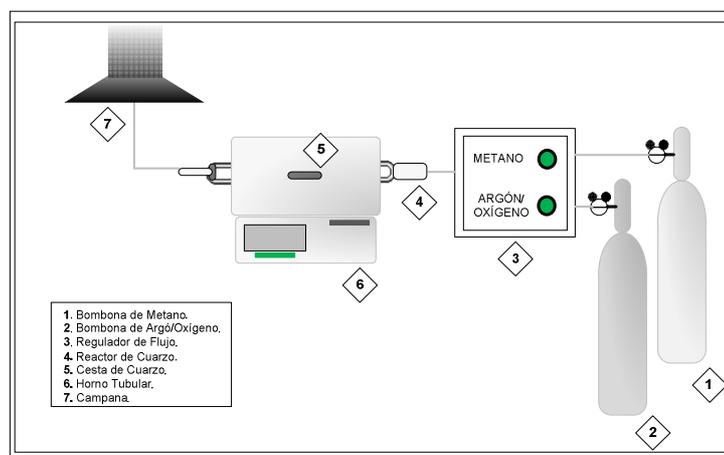


Figura 16. Esquema de carburación mediante la reacción cíclica con Magnesio.

Sólido Amorfo (SA[NCP]): a partir de este sólido se sintetizaron dos carburos de circonio empleando el método de reacción cíclica con magnesio antes descrito (relación molar Mg/SA = 2,2) a 800 °C, durante diferentes tiempos de exposición: (a) dos (2) horas y (b) cuatro (4) horas.

3.1.3.2 Complejo Isopropanol Isopropóxido de Circonio IV [CIIP]

Se utilizaron cinco (5) sólidos a partir del complejo para la síntesis de los carburos de circonio:

Circonia (ZrO₂[CIIP]): este sólido sintetizado por el método sol-gel se carburó bajo las mismas condiciones empleadas para la carburación de **ZrO₂-Al₂O₃[NCP]** empleando una relación molar Mg/ZrO₂ igual a 2,2.

Impregnación circonia-carbón activado (ZrO₂-CA[CIIP]): Se obtuvo empleando la **impregnación en sol-gel**, donde el complejo colocado en un balón en atmósfera inerte controlada se diluyó 30% en peso en Etanol. El gel obtenido se agrega bajo agitación sobre el carbón activado y esta mezcla se dejó reposar durante veinte (20)

horas a temperatura ambiente, se secó a 96°C por veinte (20) horas y finalmente se llevó a cabo la calcinación a 400 °C durante cinco (5) horas. Este precursor se expuso bajo un flujo igual a 100 mL/min (20% CH₄, 80% H₂) durante diez (10) horas, calentando a razón de 5 °C/min hasta la temperatura de tratamiento igual a 950 °C. Luego, se realizó el proceso de pasivación con una mezcla de gases Ar/O₂ (50 mL/min) durante dos (2) horas. El sistema empleado es mostrado en la Figura 17.

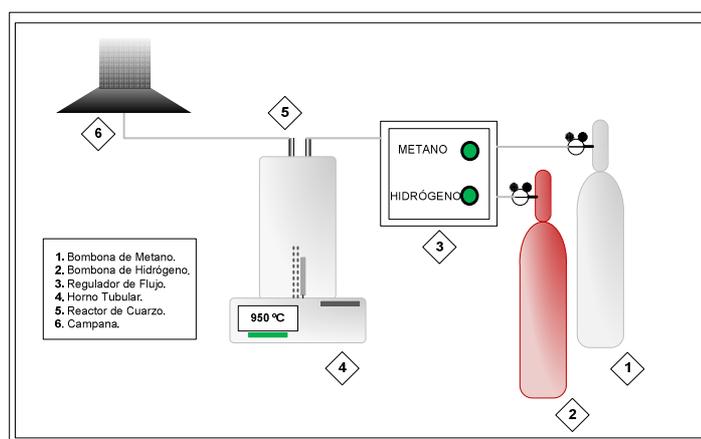


Figura 17. Esquema de carburación empleando una mezcla de CH₄-H₂.

Sólido Amorfo (SA[CIIP]): empleando este sólido se sintetizó diversos carburos de circonio aplicando la metodología de reacción cíclica de magnesio variando las siguientes condiciones de síntesis:

- (a) A 800 °C durante dos (2) horas.
- (b) A 900 °C durante dos (2) horas.
- (c) A 800 °C durante cuatro (4) horas.
- (d) A 900 °C durante cuatro (4) horas.

Circonia-Alúmina, Circonia sílica (ZrO₂-Al₂O₃[CIIP], ZrO₂-SiO₂[CIIP]): Se obtuvieron vía impregnación en sol-gel empleando el soporte respectivo tratándose bajo las condiciones explicadas en **ZrO₂-CA[CIIP]**. Estos sólidos se carburaron mediante el método de reacción cíclica con magnesio empleando una relación molar

Mg/Óxido Soportado = 4,4, exponiéndolos a una temperatura de 900 °C bajo flujo de metano (100mL/min) durante cuatro (4) horas de tratamiento.

3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRECURSORES Y CATALIZADORES

3.3.1 Difracción de Rayos X (DRX): esta técnica se aplica con la finalidad de identificar las fases cristalinas presentes en las muestras. El análisis se realizó por el método de polvo, en el cual el sólido es finamente triturado en un mortero y colocado en un portamuestra, para luego hacerlo interaccionar con la radiación $K\alpha$ del ánodo correspondiente. Los difractogramas de DRX se obtuvieron de dos equipos cuyas características se presentan en la Tabla 3 y fueron identificados por comparación con las distancias interplanares de las tarjetas reportadas en la base de datos *Powder Diffraction File of the Internacional Center for Diffraction Data*:

Tabla 3. Equipos empleados para el análisis de DRX.

	Equipo 1	Equipo 2
Modelo	Siemens D-5005	Phillips 3011/20
Rango de barrido (°)	20-90	20-90
Voltaje(Kv)	40	40
Amperaje (mA)	30	20
Radiación	Cu $K\alpha$	Co $K\alpha$
Velocidad de barrido (2θ/seg)	0,154	0,02
Ubicación	IVIC	INGEOMIN

3.3.2 Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X (XPS): esta técnica proporcionó la información del estado electrónico de la región superficial de las muestras. Los análisis se realizaron en un espectrómetro fotoelectrónico de rayos X Marca VG Scientific modelo ESCALAB 220i-XL (ver Apéndice I-3) ubicado en el Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), el cual opera bajo las siguientes condiciones ^[47]:

Resolución del equipo: 0,8-1,2eV

Ultra alto vacío: 1.10^{-8} - 1.10^{-11} mbar

Área de análisis: 2-3 mm²

Fuente: Aluminio/Magnesio

Energía de excitación por radiación: Al K α =1486,6eV y Mg K α =1253,6eV

Los espectros son procesados en el programa Eclipse V2.1 rev07 y se deconvolucionan empleando el programa XPSPEAK, el cual analiza las diferentes regiones ya separadas en archivos independientes.

3.3.3 Área superficial: permitió determinar el área superficial específica aproximada de los sólidos, mediante la adsorción del nitrógeno. Se empleó un equipo de Marca Micromeritics, modelo 2010 ubicado en el Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), en el cual la preparación y análisis ocurre *in situ*, lo que permite prevenir la introducción de cualquier contaminante durante el traslado de la muestra del puerto de preparación al puerto de análisis. Las condiciones de operación del equipo son las siguientes:

Tiempo de análisis promedio: 2,5 h

Peso promedio de la muestra: 0,05 g

Intervalo de equilibrio: 10 s

Temperatura: -196 °C

Cantidad de dosis de gas promedio: 88 cm³/g STP

El software utilizado para procesar los datos en el módulo de control del sistema ASAP 2010 se encuentra bajo ambiente Windows capacitando la ejecución automática del análisis de muestras, el cual esta basado en el método Brunauer-Emmet-Teller (BET).

3.3.4 Análisis Termogravimétrico (TGA): técnica que proporcionó una medición cuantitativa de cambio de peso asociado a transiciones térmicamente inducidas del polvo analizado (ver Apéndice I-5). Se empleó tres atmósferas diferentes:

- Atmósfera oxidante: Aire
- Atmósfera reductora: 15% H_2 -balance N_2
- Atmósfera inerte: N_2

Tratándose bajo las siguientes condiciones de análisis:

Peso promedio de la muestra: 10 mg

Flujo: 100mL/min

Rango de temperatura: 25-900 °C

Velocidad de calentamiento: 10 °C/min

3.4 EVALUACIÓN CATALÍTICA

Esta evaluación se llevó a cabo en dos etapas:

○ Pretratamiento con CS_2/H_2 : Este tratamiento se aplicó a los catalizadores o sólidos sintetizados con la finalidad de promover la fase activa de los precursores. Para esto:

- Se pesaron 100 mg del catalizador a utilizar.
- Se introdujo en el reactor de pirex de lecho fijo.
- El reactor se dispuso en el horno para HDS.
- Se agregó 20 mL de Disulfuro de Carbono (CS_2) en un burbujeador de espiral, el cual se sumergió en un termo criogénico con baño de hielo y agua, cubierto con material aislante azul para mantener la temperatura a 0 °C.
- Se conectó la línea de flujo de H_2 igual a 50 mL/min a la entrada de manera de transportar los moles apropiados de CS_2 para la sulfuración de los sólidos.
- Se estableció una temperatura de pretratamiento de 300 °C, durante dos (2) horas.

o Reacción y análisis de HDS del Tiofeno: La reacción de HDS del Tiofeno se realizó *in situ* después de finalizar el pretratamiento de sulfuración del catalizador.

- Se introdujo Tiofeno (C_4H_4S) en un burbujeador dispuesto en un baño de hielo conectado a la entrada de línea de H_2 cuyo flujo es de 50 mL/min.
- Se estableció la temperatura del sistema a 350 °C.
- Una vez alcanzada dicha temperatura se comenzó a inyectar los productos de reacción al cromatógrafo VARIAN Modelo 3700 (ver Apéndice I-6). Para cada inyección se determinó la conversión de Tiofeno mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Conversión} = \left[\frac{C_o - C_f}{C_o} \right] \times 100$$

Donde: C_o = Concentración inicial de Tiofeno.

C_f = Concentración final de Tiofeno.

El esquema del sistema de reacción empleado se muestra en la Fig. 18.

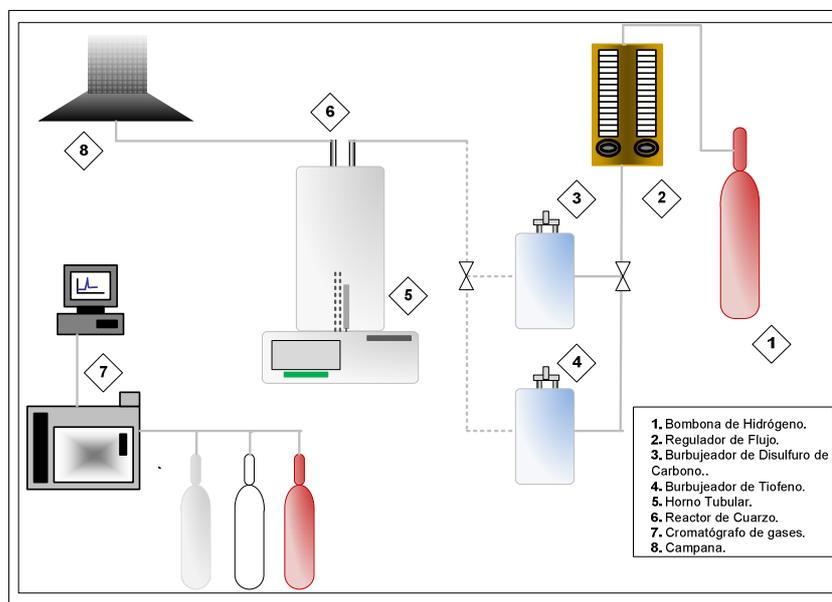


Figura 18. Sistema de reacción de HDS y análisis cromatográfico.

CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO IV

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS SÓLIDOS

A continuación se presenta la Tabla 4 con la finalidad de lograr un mayor entendimiento de la nomenclatura empleada en los resultados mostrados en esta sección; posteriormente, se explicará con detalle cada sólido con los resultados y análisis aportados por las etapas de caracterización y evaluación catalítica. En este sentido, en dicha tabla se resume las especificaciones de síntesis para cada nitruro y carburo de circonio obtenido, identificando el código de las muestras, material de partida y adicionando las variables de síntesis más importantes como: gases de síntesis, temperatura y tiempo de tratamiento. Así como las técnicas empleadas en la caracterización de los sólidos obtenidos y resultados preliminares obtenidos por DRX.

Tabla 4. Tabla resumen de los sólidos obtenidos asociados a carburos y nitruros de circonio con su respectivo compuesto de partida, variables de síntesis, caracterización aplicada y previos resultados obtenidos por DRX.

MUESTRA	PRECURSOR	MÉTODOLÓGÍA DE SÍNTESIS	VARIABLES		CARACTERIZACIÓN APLICADA	PREVIOS RESULTADOS
			Temperatura (C)	Tiempo (h)		
NITRUROS DE CIRCONIO						
ZrN-1	NCP	NH ₃ -CH ₄	900	12	DRX	(m)-ZrO ₂ , (t)-Zr _{0,94} O ₂ , (t)-ZrO _{1,99}
ZrN-2	NCP-CA	NH ₃ -CH ₄	900	12	DRX	(m)-ZrO ₂ , (t)-Zr _{0,94} O ₂ , (t)-ZrO _{1,99}
ZrN-3	ZrO ₂ -CA[NCP]	NH ₃ -CH ₄	900	12	DRX	(m)-ZrO ₂ , (t)-Zr _{0,94} O ₂ , (t)-ZrO _{1,99}
ZrN-4	SA[NCP]	NH ₃	950	15	DRX	(m)-ZrO ₂
ZrN-5	SA[NCP]	Ar-NH ₃	950	15	DRX	(m)-ZrO ₂
ZrN-6	SA[NCP]	Ar-N ₂	950	15	DRX	(m)-ZrO ₂ , (t)-ZrO _{1,95}
ZrN-7	SA[CIIP]	NH ₃	950	15	DRX	(m)-ZrO ₂
ZrN-8	SA[CIIP]	Ar/O ₂ , CH ₄ -NH ₃	950	15	DRX	(m)-ZrO ₂ , (t)-Zr _{0,94} O ₂
ZrN-9	SA[CIIP]	Mg-CH ₄ -NH ₃	950	15	DRX,XPS,BET	(c)-ZrNH _{0,6} , (c)-ZrN, (c)-MgO, ©ZrC _{0,77}
ZrN-10	SA[CIIP]	N ₂	1500	2	XPS	ZrO ₂ , ZrN
ZrN-11	ZrO ₂ -CA[CIIP]	Ar/O ₂ , CH ₄ -NH ₃	950	15	DRX	(m)-ZrO ₂ , (t)-Zr _{0,95} O ₂
CARBUROS DE CIRCONIO						
ZrC-1	ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ [NCP]	Mg-CH ₄ -ZrO ₂	750	2	DRX	(t)-ZrO ₂ , (c)-MgO, Al ₂ O ₃
ZrC-2	SA[NCP]	Mg-CH ₄ -ZrO ₂	800	2	DRX	(t)-ZrO ₂ (c)-MgO
ZrC-3	SA[NCP]	Mg-CH ₄ -ZrO ₂	800	4	DRX	(t)-ZrO ₂ , (c)-MgO
ZrC-4	ZrO ₂ -[CIIP]	Mg-CH ₄ -ZrO ₂	750	2	DRX	(t)-ZrO ₂ , (c)-MgO
ZrC-5	ZrO ₂ -CA[CIIP]	20% CH ₄ y 80% H ₂	950	10	DRX	(m)-ZrO ₂ , (t)-Zr _{0,94} O ₂
ZrC-6	SA[CIIP]	Mg-CH ₄ -ZrO ₂	800	2	DRX,XPS,BET	(t)-ZrO ₂ (c)-MgO, (c)-ZrC
ZrC-7	SA[CIIP]	Mg-CH ₄ -ZrO ₂	900	2	DRX,XPS	(t)-ZrO ₂ (c)-MgO, (c)-ZrC
ZrC-8	SA[CIIP]	Mg-CH ₄ -ZrO ₂	800	4	DRX,XPS	(t)-ZrO ₂ (c)-MgO
ZrC-9	SA[CIIP]	Mg-CH ₄ -ZrO ₂	900	4	DRX,XPS,BET	(c)-ZrO _{2,12} , (c)-ZrC, (c)-MgO
ZrC-10	ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ [CIIP]	Mg-CH ₄ -ZrO ₂	900	4	DRX	(c)-ZrO _{2,12} , (c)-MgO, Al ₂ O ₃
ZrC-11	ZrO ₂ -SiO ₂ [CIIP]	Mg-CH ₄ -ZrO ₂	900	4	DRX	(c)-ZrO _{2,12} , (c)-MgO, SiO ₂

4.1.1 Síntesis del óxido de circonio IV

Se obtuvieron óxidos de circonio IV partiendo de diferentes compuestos: (1) Nitrato de Circonilo Pentahidratado [NCP] empleando el método de precipitación y (2) Complejo Isopropanol Isopropóxido de Circonio IV [CIIP] empleando el proceso de sol-gel.

4.1.1.1 Método de precipitación

En la Figura 19 se presenta el patrón de difracción de rayos X realizado a la sal de circonilo, observándose picos atribuíbles a $ZrO(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ Nitrato de Circonilo Pentahidratado según la tarjeta # JCPDS 46-0182 (ver Apéndice B).

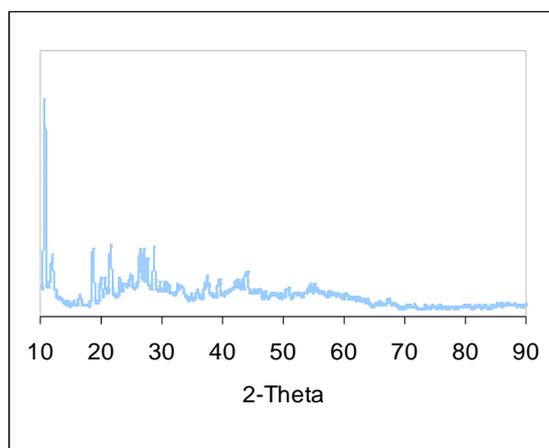


Figura 19. Difractograma del Nitrato de Circonilo Pentahidratado.

Seguidamente con la finalidad de conocer la estabilidad térmica del NCP se realizó un análisis termogravimétrico en tres atmósferas diferentes que se diferencian entre sí por el gas empleado en cada caso: atmósfera oxidante bajo corriente de aire, atmósfera reductora de mezcla 10% H_2 en balance de N_2 y atmósfera inerte bajo flujo de N_2 ; calentando a $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Observando los termogramas en atmósferas reductoras de 10% H_2 en balance de N_2 e inerte de N_2 Fig. 20(b) y Fig. 20(c) respectivamente, la sal de circonilo en estudio tiene comportamiento similar al

termograma obtenido en aire Fig. 20(a), es decir, los termogramas en general presentan señales similares a pesar de haberse llevado a cabo los análisis en atmósferas diferentes. Así, a temperaturas comprendidas entre 25 °C y 100 °C (Ver franja de color rosado en las figuras 20(a), 20(b) y 20(c)) se observa una pérdida de masa debido a la evaporación de las moléculas de agua no estructural provenientes de la hidratación de la muestra por su exposición al ambiente, así como parte del agua estructural presentes en la sal de circonilo^[48, 49].

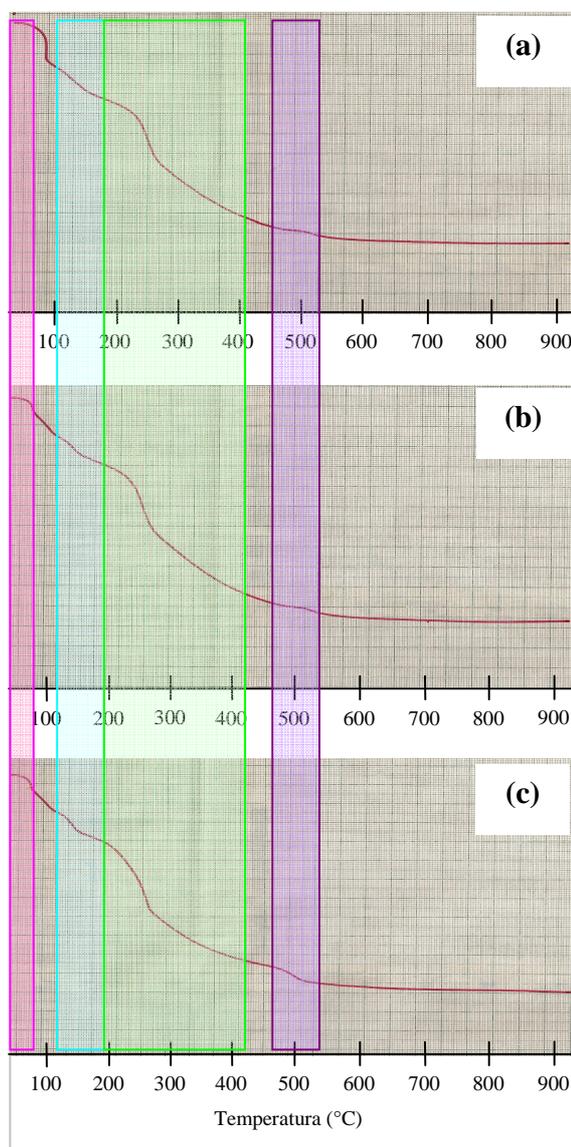


Figura 20. Termogramas del NCP en atmósferas de: (a) Aire (b) 10%H₂ en N₂ (c) N₂.

Aproximadamente entre 100 °C y 200 °C se lleva a cabo la primera fase de descomposición de los grupos nitratos en compuestos gaseosos de NO_x^[48] (franja de color azul en las figuras 20(a), 20(b) y 20(c)).

El mayor porcentaje de pérdida de peso es asociado a la descomposición de los grupos hidroxilos^[49] y la cantidad de grupos nitratos residual perdido^[48] y se observa entre 190 °C y 400 °C (franja color verde en la Figura 20).

En la literatura, se ha comprobado que a 410 °C se presentan nanopartículas de óxido de circonio amorfo^[49], y aproximadamente a temperaturas comprendidas entre 450 °C y 510 °C ocurre la cristalización de la circonia tetragonal^[48, 49], representándose este cambio en la Figura 20 con la franja de color violeta.

También se observa que a temperaturas mayores que 600 °C se logra la estabilización de la circonia tetragonal. En relación a los porcentajes de pérdida de peso asociados a cada cambio térmico del NCP obtenido en los termogramas se presentan en la Tabla 5, observándose que la diferencia entre ellos es mínima, confirmando así que el comportamiento de la sal de circonilo bajo las tres atmósferas es muy similar, alcanzado a 900 °C la fase estable de la circonia con estructura tetragonal y perdiendo aproximadamente el 50% de la masa total de NCP.

Tabla 5. Porcentajes de pérdida de peso correspondiente a cada cambio térmico en el NCP, bajo atmósferas de: aire, 10 % H₂ en balance de N₂ y en N₂.

	Atmósfera Reductora	Rangos de Temperaturas asociados a cambios en el NCP (°C)					Total
		25-100	100-200	200-400	450-510	>600	
Porcentaje de pérdida de Peso (%)	Aire	10	10	29	5	0	54
	10% H ₂ en N ₂	8	10	27	4	1	50
	N ₂	10	8	30	3	0	51

La Circonia ($ZrO_2[NCP]$) se sintetizó empleando el método de precipitación y calcinación a 600 °C partiendo de la sal de nitrato de circonilo. Este sólido fue caracterizado por la técnica de difracción de rayos X (DRX) cuyo difractograma es el mostrado en la Figura 21, presentando una fase 95% tetragonal de ZrO_2 (*t*)- ZrO_2 # JCPDS 80-0965) en la cual los tres picos de mayor intensidad se encuentran en los ángulos 2θ iguales a 30,2; 50,3 y 60,2. Así como también unas pequeñas reflexiones correspondiente a una estructura monoclinica (5%) correspondiente a la tarjeta (*m*)- ZrO_2 # JCPDS 83-0944; lo cual coincide con lo reportado en la literatura bajo condiciones similares de trabajo^[50].

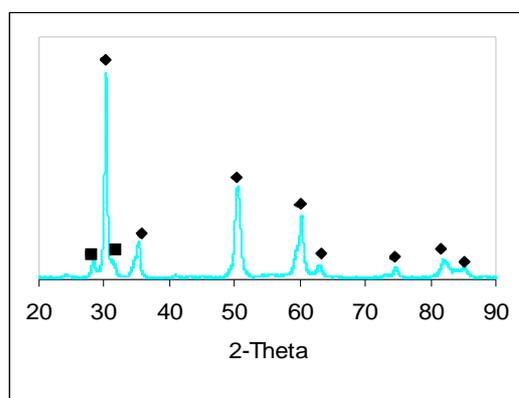


Figura 21. Difractograma de la circonia a partir de la sal de Nitrato de Circonilo Pentahidratado.

(◆) (*t*)-ZrO₂ (■) (*m*)-ZrO₂

4.1.1.2 Método de sol-gel

Es importante mencionar que no se aplicó ninguna técnica de caracterización al complejo $\text{Zr}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, ya que este compuesto al estar en contacto con la humedad del aire se hidroliza^[42], formando productos insolubles en el solvente empleado (Etanol); por ello, su manipulación en caja seca es indispensable para la obtención de los precursores.

En el presente difractograma se observa la fase 100% de la circonia tetragonal obtenida mediante el método sol-gel y calcinación a 400 °C del complejo de circonio. Las señales más intensas se encuentran en 30,4; 50,4 y 50,8 (2θ) identificados con la Tarjeta # JCPS 80-0784; comprobando así, que se obtiene dicha fase a 400 °C empleando el método de síntesis propuesto^[51].

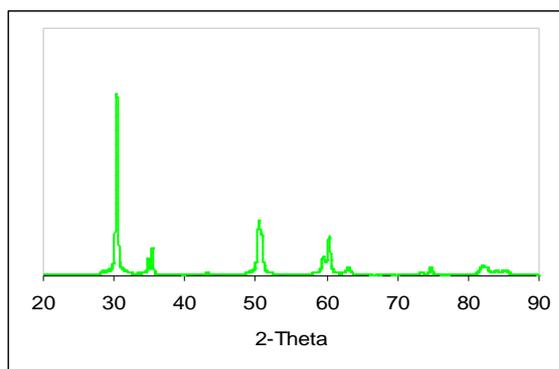


Figura 22. Precursor oxídico obtenido a partir del CIIP empleando el método sol-gel.

4.1.2 Síntesis de Nitruro de Zirconio

Para la síntesis de los nitruros de zirconio se emplearon cuatro (4) precursores obtenidos a partir del Nitrato de Zirconilo Pentahidratado y dos (2) sintetizados a partir del Complejo Isopropóxido de Zirconio (IV).

4.1.2.1 Nitrato de Zirconilo Pentahidratado [NCP]

Mezcla Mecánica con Carbón Activado (NCP-CA y ZrO_2 -CA[NCP])

Se realizó la mezcla mecánica con NCP y CA en relaciones molares 1:3, a partir de dicha mezcla se obtuvo la zirconia con carbón activado mediante el método de precipitación y calcinación a 600 °C; esta última se realizó con la finalidad de obtener posibles precursores oxídicos de mayor área superficial. Estos sólidos se caracterizaron por DRX, obteniéndose los difractogramas que se observan en la Figura 23. Para la mezcla NCP-CA se presentan los picos asignados al *Nitrato de Zirconilo Pentahidratado*; y para la fase oxídica obtenida a partir de dicha mezcla mecánica se observan reflexiones de alta cristalinidad identificadas por la tarjeta (*t*)- ZrO_2 # JCPDS 80-0965 correspondiente al 95% del sólido y el 5% restante (ver Apéndice C-1) está definido por un pico ubicado en el ángulo 2θ igual a 28,2

atribuible a la posible presencia de la fase monoclinica de ZrO_2 según la tarjeta # JCPS 83-0944.

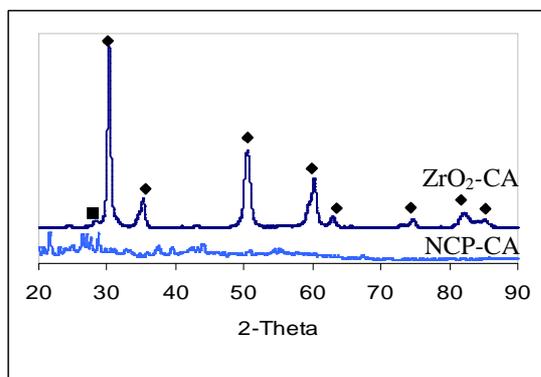


Figura 23. Difractogramas de los sólidos obtenidos mediante mezcla mecánica a partir de la sal de Nitrate de Circonilo Pentahidratado. (♦) (*t*)- ZrO_2 (■) (*m*)- ZrO_2

Antes de emplear estos sólidos en el proceso de nitración, se realizó la primera síntesis *in situ* de nitruro de circonio empleando CH_4-NH_3 como gases de síntesis a 900 °C durante doce (12) horas de tratamiento partiendo del NCP. Se obtuvo una mezcla de óxidos de circonio con predominio de un 96% de la fase monoclinica de ZrO_2 , y la presencia de un 4% de picos atribuibles a estructuras tetragonales de diferentes relaciones atómicas, posiblemente de $ZrO_{1,99}$ y $Zr_{0,94}O_2$ observados en los ángulos 2θ igual a 24,2 y 30,4 e identificados por las tarjetas # JCPS 80-2155 y # JCPS 81-1322, respectivamente.

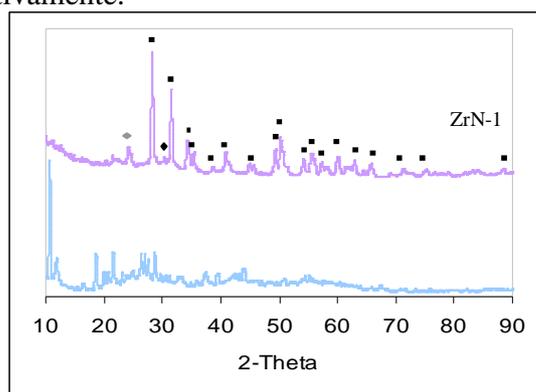
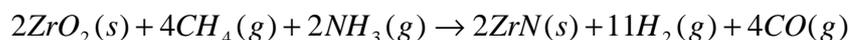


Figura 24. Patrón de difracción de la síntesis de Nitruro de Circonio empleando Metano-Amoníaco Anhidro como gases de síntesis partiendo de NCP. (♦) (*t*)- $ZrO_{1,99}$ (●) (*t*)- $Zr_{0,94}O_2$ (■) (*m*)- ZrO_2

Es importante destacar, que al observar mediante DRX la formación de óxidos de circonio durante esta síntesis, se debe tomar en cuenta que la Energía Total Libre de Gibbs (ΔG) empleando el sistema de reacción en estudio para la reacción química:



a temperatura de tratamiento igual a 900 °C es aproximadamente de 62 kJ, comprobando así, teórica y experimentalmente, la existencia de óxidos en la muestra final y no la producción de nitruro de circonio. Para ello, es importante emplear temperaturas mayores a 950 °C en donde los ΔG de la reacción son negativos, como se observa en la Figura 25 [52]:

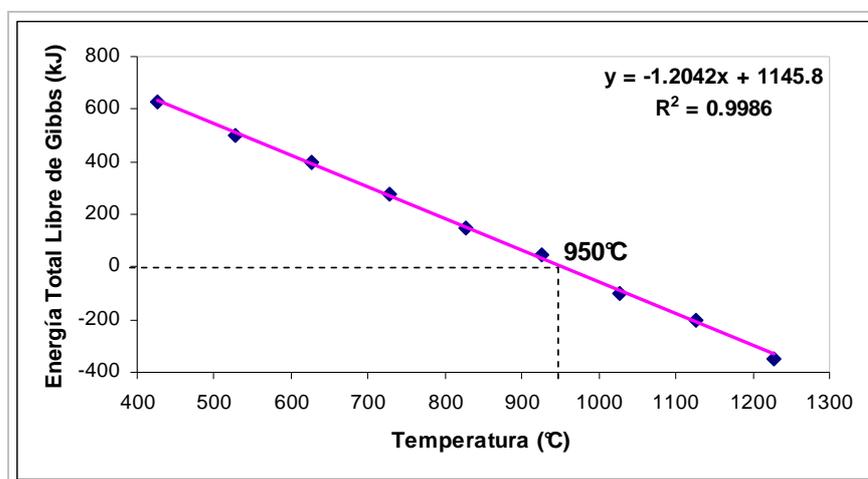


Figura 25. Energía Total Libre de Gibbs para la obtención de ZrN empleando ZrO_2 - CH_4 - NH_3 .

Posteriormente, se sintetizaron los sólidos ZrN-2 y ZrN-3 empleando la mezcla CH_4 - NH_3 como gases de síntesis hasta alcanzar los 900 °C a partir de los sólidos NCP-CA y ZrO_2 -CA, respectivamente; obteniéndose en los dos casos la fase monoclinica de ZrO_2 y la presencia de estructuras tetragonales de la circonia, que se muestran en los difractogramas de la Figura 26.

A pesar de que los precursores utilizados en esta síntesis contenían carbón activado, el cual se emplea con la finalidad de promover la obtención del nitruro de circonio a temperaturas relativamente altas (actúa como agente reductor); no se obtuvo la fase

nitrida. Esto se debe a las mismas razones expuestas anteriormente para el sólido ZrN-1 relacionadas con la baja temperatura de tratamiento empleada debido a que la máxima temperatura soportada por el horno empleado es de 950°C y es necesario someter el sólido a mayores temperatura de tratamiento para alcanzar $\Delta G < 0$, como se mostró en la figura 25.

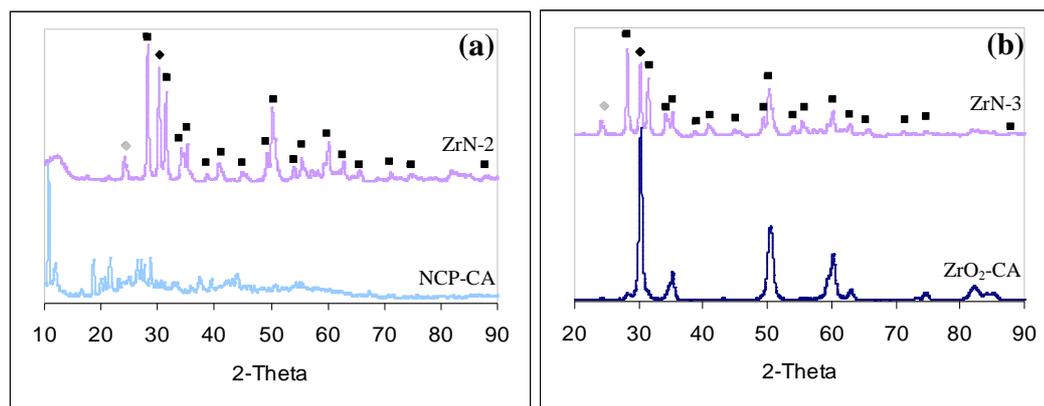


Figura 26. Síntesis de Nitruros de Circonio empleando Metano-Amoníaco Anhidro como gases de síntesis partiendo de: (a) NCP-CA (b) ZrO₂-CA/[NCP] (♦) (t)-ZrO_{1,99} (◊) (t)-Zr_{0,94}O₂ (■) (m)-ZrO₂

Sólido Amorfo (SA/[NCP])

La sal de circonilo se sometió al método de precipitación sin calcinación. Este sólido se caracterizó por las técnicas de: análisis termogravimétrico, difracción de rayos X, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X y área superficial. En la siguiente figura se muestra el difractograma obtenido, observándose reflexiones amplias características de un sólido no cristalino, estas señales se encuentran comprendidas entre los ángulos 20 y 65 (2θ).

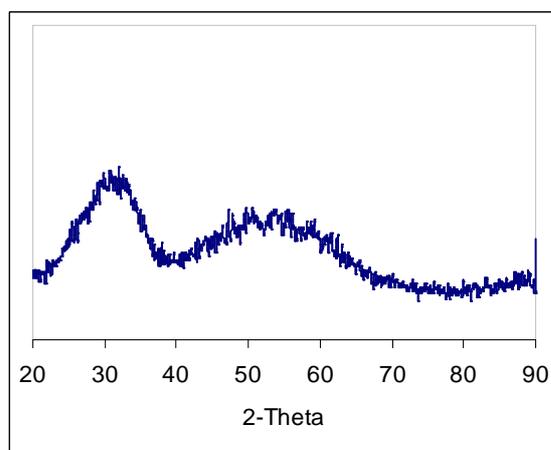
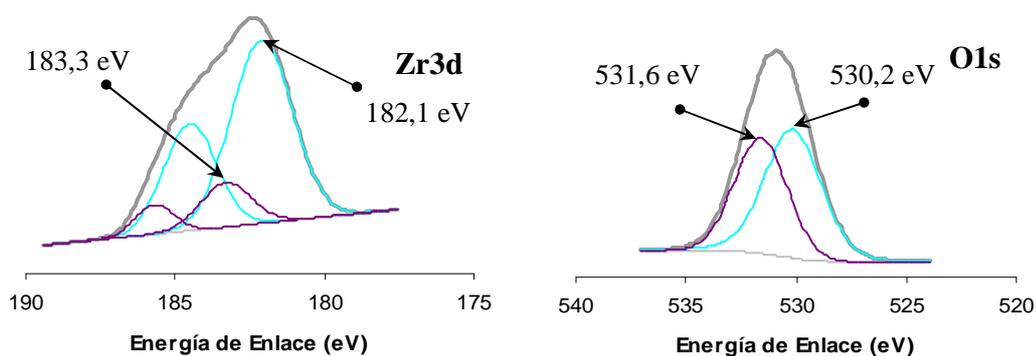


Figura 27. Difractograma del sólido amorfo a partir del NCP.

En la Figura 28 se observa el espectro de XPS de la señal Zr3d que corresponde los dobletes característicos de señales tipo d, con separación de 2,4 eV entre el Zr3d_{5/2} y Zr3d_{3/2}. Es importante resaltar que la circonia es atribuida en la literatura, a las señales de 182,1 eV en Zr3d_{5/2} y 184,5 eV en Zr3d_{3/2} ^[53]. Basado en lo anterior, se puede observar que a nivel superficial el estado de oxidación del circonio en el sólido amorfo es Zr⁴⁺ atribuido a: (1) presencia de la ZrO₂ asociada a la energía de enlace 182,1 ± 0,5 eV para Zr3d_{5/2}, confirmado al observar el espectro de O1s en la misma figura, el cual presenta una señal en 530,2 ± 0,5 eV.



*Referenciado a la señal de O1s igual a 530 ± 0,5 eV.

Figura 28. Espectros de XPS de la muestra SA[NCP] en las regiones de Zr3d y O1s.

(2) Presencia de una señal en $183,3 \pm 0,5$ eV de la región $Zr3d_{5/2}$. Se podría asumir la evidencia de hidróxido de circonio ($Zr(OH)_4$) según Huang y colaboradores (2001), quienes reportan la señal de dicho compuesto en $183,6 \pm 0,5$ eV obtenido por el método de precipitación ^[54]. Se presume la presencia de este compuesto ya que en este método de síntesis ocurre una hidrólisis formándose así el hidróxido del metal, y después este cambia su estructura a la temperatura de secado igual a 110 °C ^[4].

En la tabla 6 se presentan las energías de enlace de las señales en las regiones analizadas ($Zr3d$, $O1s$) y su asignación por comparación con compuestos reportados en la literatura:

Tabla 6. Energías de enlaces asociadas a las regiones $Zr3d$ y $O1s$ reportadas en la bibliografía.

Elemento	Energía de Enlace (eV)	Especie Química
Zr3d_{5/2}	182-182,6	ZrO_2 ^[55]
	183,6	$Zr(OH)_4$ ^[53, 54]
O1s	530,0	ZrO_2 ^[55]
	531,1	$Zr(OH)_4$ ^[55]
	531,2	$Zr(OH)_4$ ^[53]

El termograma mostrado en la Figura 29 presenta el porcentaje de peso perdido del sólido amorfo en función de la temperatura bajo atmósfera pura de nitrógeno. El mismo permitió determinar que a temperaturas menores de 100 °C , se disipó aproximadamente un 13% en peso de la muestra debido a la pérdida de moléculas de agua presentes en la superficie por humedad. Seguidamente, se evidencia la descomposición de los grupos hidróxilos presentes en el sólido amorfo entre 150 y 300 °C , con lo cual se perdió alrededor de 7% de su masa, y finalmente a temperaturas mayores de 300 °C , hasta alcanzar los 900 °C , se obtiene óxido de circonio.

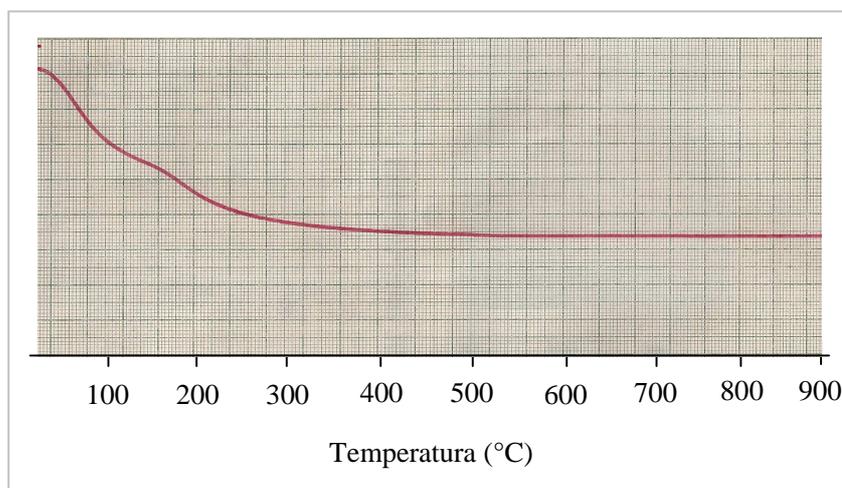


Figura 29. Termograma del SA[NCP] bajo atmósfera de nitrógeno.

Para la síntesis de ZrN-4 se partió del SA[NCP] empleando un flujo de amoníaco anhidro a 950 °C durante quince (15) horas. Los resultados obtenidos por DRX (Figura 30) muestran un sólido con características de fase monoclinica atribuible a (*m*)-ZrO₂. Sin embargo, bajo esas condiciones experimentales no se obtuvo la fase nitrada de circonio.

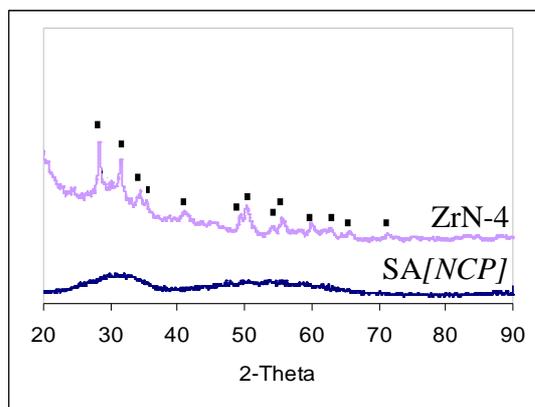


Figura 30. Difractograma del ZrN-4 empleando amoníaco anhidro como gas de síntesis a partir del sólido amorfo. (■) (*m*)-ZrO₂

En este caso, para que ocurra el proceso de nitración empleando esta metodología, la circonia tetragonal debe transformarse en fase cúbica y permitir la incorporación de

los átomos de nitrógeno a la red cristalina del sólido [56, 57]; la reacción de transformación de fase del óxido bajo flujo de amoníaco ($P_{NH_3} = 1 atm$) ocurre según la reacción química mostrada a continuación [57]:



y se recomienda en la literatura emplear temperaturas mayores de 1000-1100 °C ($P_{NH_3} = 1 atm$) para obtener oxinitruros de circonio [57, 58].

Asumiendo que la adición de un flujo inerte al flujo de amoníaco como gases de síntesis ayude a la reducción del precursor ya que es capaz de arrastrar los productos gaseosos (CO_2 , átomos de oxígeno) liberados en los cambios de fases estructurales de la circonia antes de la incorporación del nitrógeno, se probó empleando una metodología adicional utilizando una mezcla de Ar- NH_3 partiendo del sólido amorfo a 950 °C. Así en la Figura 31 se presenta el difractograma del sólido obtenido cuyas características son ~100% fase monoclinica ZrO_2 según la tarjeta # JCPDS 83-0941 y presencia de circonia tetragonal en 2θ igual a 30,2.

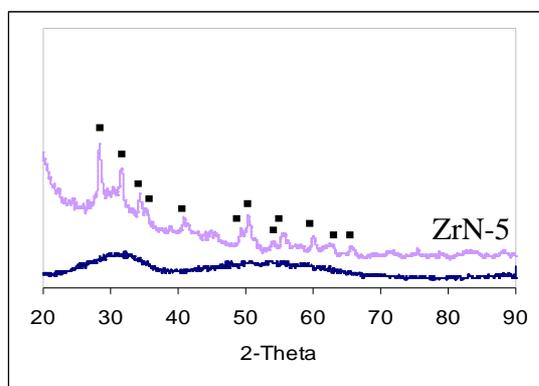


Figura 31. Síntesis del nitruro de circonio empleando una mezcla de Ar- NH_3 como gases de síntesis a partir del sólido amorfo.

De los resultados mostrados en la figura anterior se presume que no se haya obtenido el nitruro de circonio debido a la temperatura de tratamiento empleada y/o por la cantidad de flujo de argón utilizado en la síntesis. Más sin embargo, en la misma línea de intentar obtener el nitruro de circonio se empleó una mezcla Ar- N_2 como

gases de síntesis, bajo condiciones de 950 °C durante quince (15) horas de tratamiento a partir del sólido amorfo con el objetivo de promover la formación de la fase por largas exposiciones a tratamientos térmicos. Los resultados obtenidos después del tratamiento de nitración se muestran en la Figura 32.

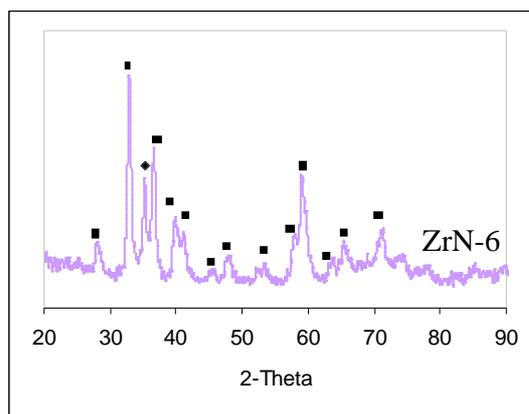


Figura 32. Diffractograma de ZrN-6 empleando Ar-N₂ en el proceso de nitración.

(◆) (*t*)-ZrO_{1,95} (■) (*m*)-ZrO₂

De acuerdo a lo presentado en la figura anterior, se tiene la presencia de dos fases oxídicas: (1) circonia con estructura monoclinica en un 89%; y (2) un pico atribuible a la circonia tetragonal (11%) posiblemente de la (*t*)-ZrO_{1,95}; el mayor porcentaje de la (*t*)-ZrO_{1,95} se puede atribuir a que a 900 °C ocurre la transformación de la fase tetragonal a monoclinica bajo $P_{N_2} = 1atm$ ^[57], y por ende, para poder obtener el nitruro de circonio empleando este método de síntesis se debe aumentar la temperatura de tratamiento con el fin de lograr la transformación a fase cúbica de la circonia y posteriormente la incorporación de los átomos de nitrógeno. De acuerdo a lo reportado en la literatura ^[59], las temperaturas empleadas para la nitración de la circonia están comprendidas entre aproximadamente 1400 y 2200 °C bajo atmósfera del nitrógeno, lo cual confirma las razones por las que no se pudo conseguir la fase nitrada.

4.1.2.2 Complejo Isopropanol Isopropóxido de Circonio IV [CIIP]

En este sentido, para la síntesis de nitruros de circonio se utilizaron dos (2) precursores a partir de este complejo.

Sólido Amorfo (SA[CIIP])

Se caracterizó por las técnicas de: difracción de rayos X, análisis termogravimétrico, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X y área superficial por el método B.E.T. En el difractograma que se presenta en la Figura 33, se observa dos señales anchas características de un sólido amorfo ubicadas entre los ángulos (2θ) 20 y 65. Este sólido presenta similares características en TGA y XPS que el sólido amorfo obtenido a partir del Nitrato de Circonilo Pentahidratado, mostrando un área superficial de $181 \text{ m}^2/\text{g}$.

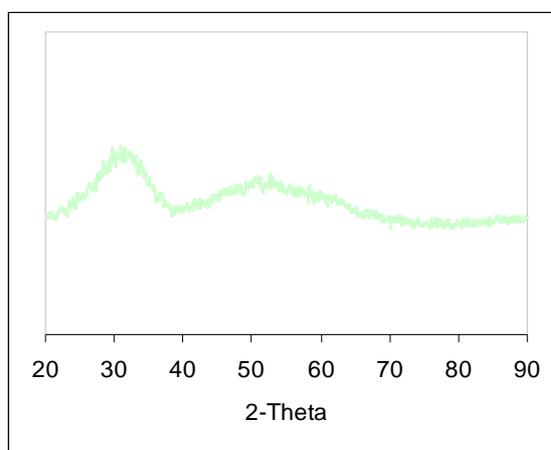


Figura 33. Difractograma del sólido amorfo a partir del CIIP.

Con el objetivo de generar la fase de nitruro de circonio, este precursor se puso en contacto con amoníaco anhidro a $950 \text{ }^\circ\text{C}$, obteniéndose así el sólido ZrN-7. El cual está conformado por una mezcla de óxidos de circonio con predominio de la fase monoclinica de ZrO_2 y la presencia de un pico atribuible a una estructura tetragonal de circonia ($2\theta = 30,2$), sin presentar indicios de la fase de nitruro de circonio, como

se muestra en el difractograma de la Figura 34. Esto se debe, de igual manera que en el caso de la muestra de ZrN-4 a la temperatura de tratamiento utilizada en la síntesis.

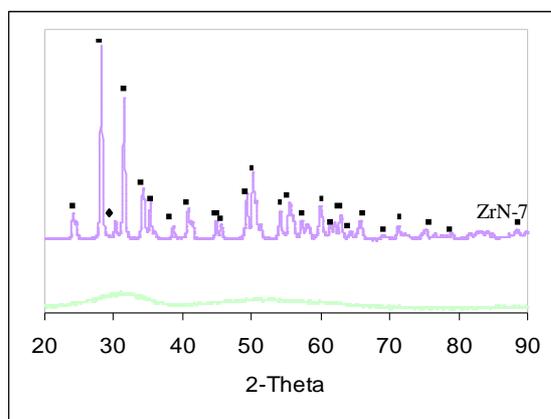


Figura 34. Sólido obtenido a partir del SA[CIIP] empleando amoníaco.

(■) (m)-ZrO₂

Si se compara el sólido obtenido por el SA[NCP] y el sintetizado a partir del SA[CIIP] empleando esta metodología de síntesis, tal como se observa en la Figura 35; este último, presenta una mayor intensidad de las señales de DRX, sugiriendo un reordenamiento de los cristalitas de circonia en la red del sólido. En cambio, para la muestra ZrN-4 se observa que el ancho de los picos es notable, dando a entender que posiblemente se estén formando otras fases de circonia o posiblemente de nitruro; sugiriendo que este sólido puede ser un poco más sensible a cambios térmicos bajo atmósfera de amoníaco.

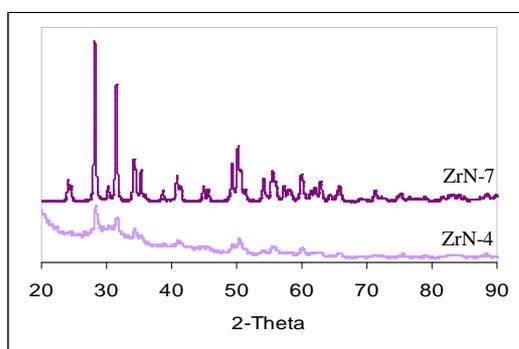


Figura 35. Comparación de los sólidos obtenidos a partir de los diferentes sólidos amorfos empleando amoníaco como gas de síntesis.

El SA[CIIP] fue sometido a un calentamiento con Ar/O₂ y posterior contacto con un flujo gaseoso de CH₄-NH₃ hasta 950 °C, con la finalidad de obtener el nitruro de circonio (ZrN-8). En la Figura 36 se presentan las reflexiones de este sólido que se encuentran relacionadas con señales de dióxido de circonio de estructura monoclinica. Por otra parte, se observa una señal correspondiente posiblemente a Zr_{0,94}O₂ tetragonal confirmado por la tarjeta # JCPDS 81-1320, poniendo en evidencia que bajo las condiciones de síntesis propuestas en este caso no se obtiene la fase nitrada de este elemento.

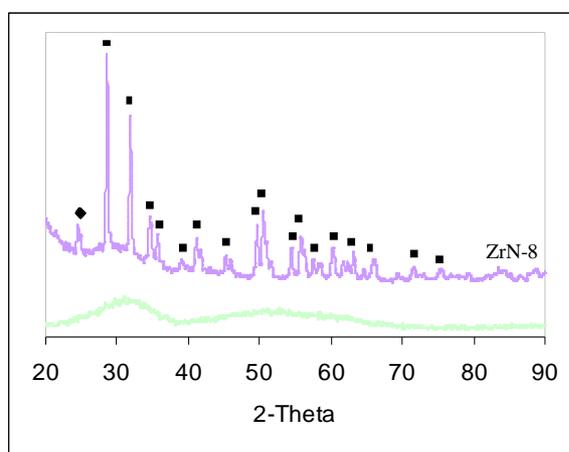


Figura 36. Síntesis del nitruro de circonio empleando Ar/O₂ y CH₄-NH₃.

(◆) (t)-Zr_{0,94}O₂ (■) (m)-ZrO₂

No obstante, se continuó modificando las condiciones de síntesis con el fin de cumplir el objetivo planteado. En este sentido, la Figura 37 muestra el difractograma con la fase nitrada de circonio empleando el sistema Mg-CH₄-NH₃ a 950 °C a partir del sólido amorfo. En la misma se pueden observar la presencia de picos intensos en los ángulos 2θ: 30,8; 51,1; 60,6; 35,6; 82,3; 63,6 y 74,8 característicos de la fase cúbica correspondiente al ZrNH_{0,6} asignado por la tarjeta # JCPDS 27-0996. También se muestra presencia de una fase cúbica de ZrN en 34,2 y 39,4 (2θ). Este último pico no está muy bien definido debido a que se tienen otras señales superpuestas generando un ancho de pico notable; dicha fase fue corroborada con la tarjeta # JCPDS 31-1493. Adicionalmente, se observan reflexiones atribuibles al óxido de magnesio

según la tarjeta # JCPS 77-2364 en los ángulos 2θ : 43,3; 62,7 y 79,0. Sin embargo, en el ángulo $2\theta = 38,1$ se observa un pico cuya distancia interplanar es igual a $d = 2,360$, dicho pico es atribuido a la posible existencia de una fase cúbica de $ZrC_{0,77}$ # JCPS 32-1489, esto se debe posiblemente al empleo de metano en la corriente de gases de síntesis.

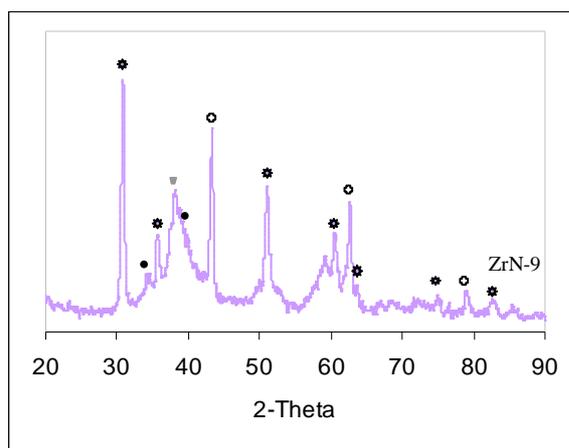
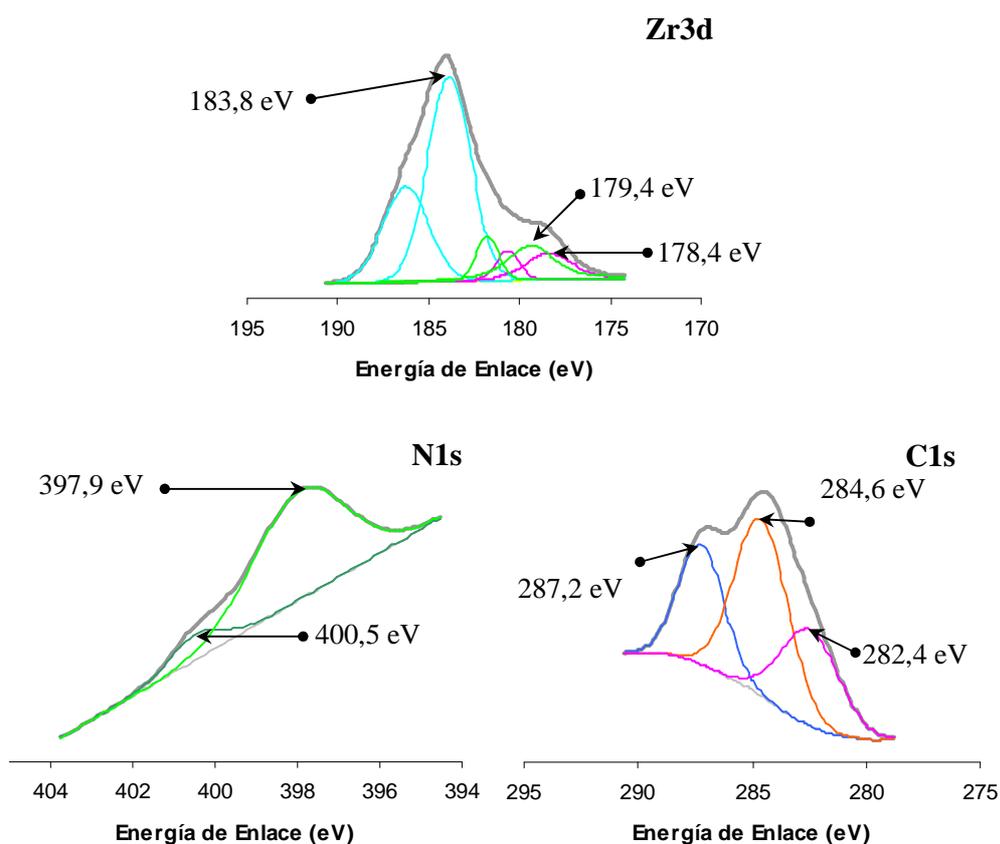


Figura 37. Nitruro de circonio a partir del sólido amorfo empleando el sistema Mg-CH₄-NH₃.

(*) (c)-ZrNH_{0,6} (●) (c)-ZrN (□) (c)-MgO (▼) (c)-ZrC_{0,77}

Según Matsuoka y colaboradores (2007), las señales correspondientes al ZrC y al ZrN se presentan en la energía de enlace igual a $178,7 \pm 0,4$ eV y $179,2 \pm 0,3$ eV en $Zr3d_{5/2}$, respectivamente; y la de circonia en $182,1 \pm 0,2$ eV en $Zr3d_{5/2}$ [59]. En función de esto, analizando el sólido ZrN-9 a nivel superficial, se obtuvo en los espectros de XPS mostrados en la Figura 38: (1) una señal correspondiente a Zr^{+3} atribuible al ZrN asociado a las energías de enlace $179,4 \pm 0,5$ eV en $Zr3d_{5/2}$ y $397,9 \pm 0,5$ eV en N1s correspondiendo un 15,8wt% del sólido, (2) se presenta la señal correspondiente a la fase de ZrC (Zr^{+4}) correspondiente a la energía de enlace $178,4 \pm 0,5$ eV en $Zr3d_{5/2}$ corroborado con la señal de $282,4 \pm 0,5$ eV en C1s, (3) y finalmente se evidencia en $183,8 \pm 0,5$ eV de $Zr3d_{5/2}$ atribuida al óxido de circonio, aunque comparando esta señal con la reportada en el trabajo de Matsuoka está desplazada; se presume que puede ser por efecto de los otros compuestos en la muestra.

Por último, es importante destacar, que en el espectro de C1s se observa la señal a $287,2 \pm 0,5$ eV correspondiente a enlaces -C-O- presentes en la superficie de la muestra, posiblemente a la oxidación rápida del carburo de circonio. Adicionalmente, en la región del N1s se observa la presencia de un enlace -N-H- con una energía de enlace igual a $400,2 \pm 0,5$ eV, confirmando así lo obtenido en DRX.



*Referenciado a la señal de C1s igual a $284,6 \pm 0,5$ eV.

Figura 38. Espectros de XPS para la muestra ZrN-9 en las regiones de Zr3d, N1s y C1s.

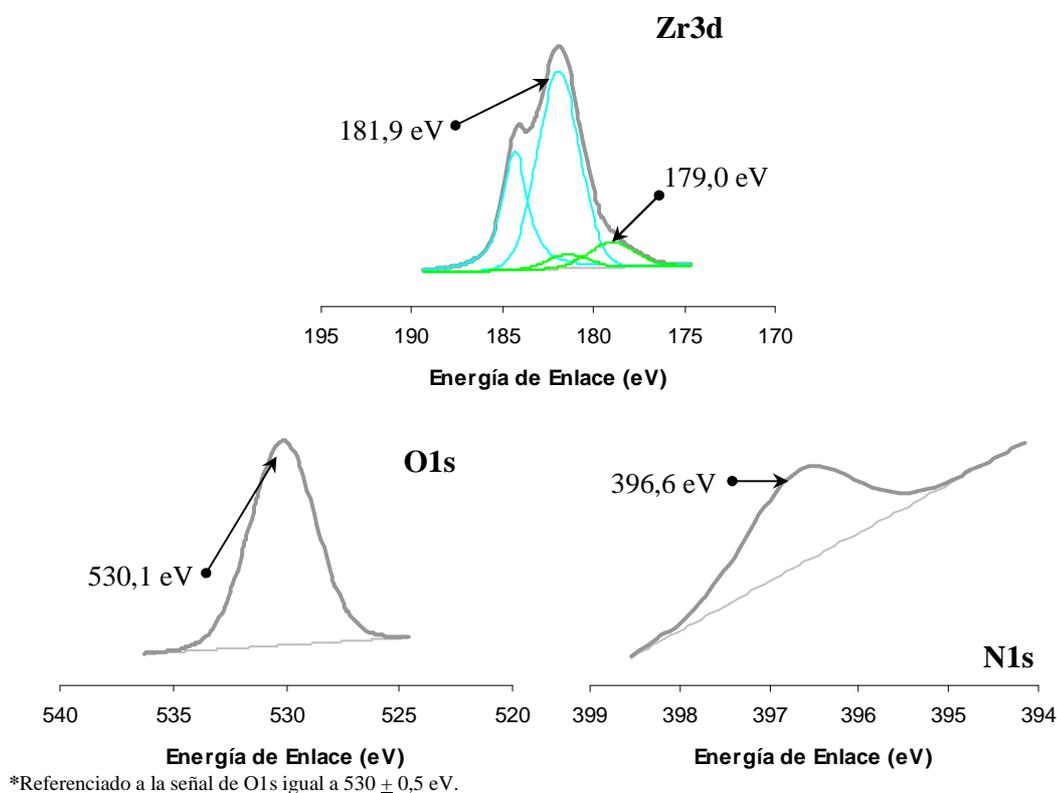
Luego de una manipulación algebraica de los resultados obtenidos por XPS fue posible determinar que la mayor parte de ZrN-9 corresponde a la fase oxidada de circonio IV con un 60,9wt% y el carburo de circonio con un 23,3wt%. Adicionalmente y luego de realizar sobre este sólido los análisis de área superficial por el método de B.E.T. se pudo determinar que presenta un área superficial de 265 m^2/g . En la Tabla 7 se presenta un resumen de las señales determinadas por XPS

reportadas en la bibliografía en las regiones de Zr3d, O1s, C1s y N1s para los compuestos en estudio.

Tabla 7. Energías de enlaces asociadas a las regiones Zr3d, O1s, C1s y N1s reportadas en la bibliografía.

Elemento	Energía de Enlace (eV)	Especie Química
Zr3d	179,2 ± 0,3	ZrN ^[60]
	178,7 ± 0,4	ZrC ^[60]
	183,3	ZrO ₂ ^[53]
O1s	531-533	Grupos Hidróxilos ^[55]
	533,6	CH ₃ CH ₂ OH ^[53]
	530,9	MgO ^[53]
C1s	281,4	ZrC ^[55]
	283,2	Enlace M-C ^[53]
	282,5	ZrC ^[60]
N1s	400,2	Enlace N-H ^[53]
	397,8	Nitruro ^[53]
	396,6	ZrN ^[60]

Con la finalidad de corroborar la presencia de ZrN en sólidos sintetizados en temperaturas comprendidas entre 1400-2200 °C bajo atmósfera de nitrógeno^[59], se realizó una síntesis a 1500 °C partiendo del SA[CIIP]. Este sólido (ZrN-10) se caracterizó solamente por XPS, encontrando a nivel superficial la presencia de un 86,8wt% de óxido de circonio IV y el resto de fase nitruro del mismo (Zr⁺³) en las señales correspondientes a 181,9 ± 0,5 eV y 179,0 ± 0,5 eV en la región del Zr3d_{5/2}, respectivamente. La primera es confirmada por la presencia del mismo óxido en la región de O1s a 530,1 ± 0,5 eV y el segundo con la región de N1s a 396,6 ± 0,5 eV, tal como se observa en la Figura 39.



*Referenciado a la señal de O1s igual a $530 \pm 0,5$ eV.

Figura 39. Espectros de XPS de la muestra ZrN-10 en las regiones de Zr3d, O1s y N1s.

Impregnación Circonia- CA (ZrO₂-CA[CHIP])

Este precursor oxídico se sintetizó empleando el método de impregnación en sol-gel y calcinación a 400 °C. Se caracterizó por difracción de rayos X (Figura 40), observándose la fase ~100% tetragonal de ZrO₂, picos de mayor intensidad en los ángulos 2θ iguales a 30,3; 50,4 y 60,2. Este sólido presentó un área superficial igual 684 m²/g por el método de B.E.T.

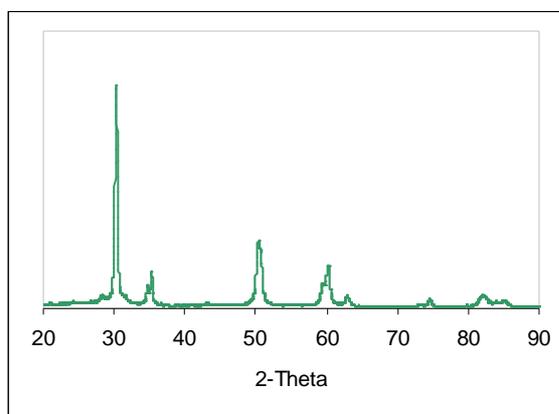


Figura 40. Difractograma del óxido impregnado en CA a partir del CIIP.

A partir de este sólido se sintetizó ZrN-11 empleando la metodología relacionada al calentamiento con Ar/O₂ y contacto brusco con una mezcla de CH₄-NH₃ a 950 °C durante quince (15) horas, asumiendo que el carbón activado presente en el precursor oxídico ayuda a la formación del nitruro a dicha temperatura de tratamiento. En el difractograma que se indica en la Figura 41, se tiene aproximadamente 92% de una estructura cristalina correspondiente a la circonia monoclinica. También se detecta un solo pico poco intenso ubicado en 30,2 (2θ) atribuido al precursor; y por último, se observa una reflexión en 24,1 y 24,4 (2θ) relacionada a una fase tetragonal de Zr_{0,95}O₂ compatible con la tarjeta # JCPDS 81-1328. De los resultados obtenidos por DRX se concluyó que empleando esta metodología a temperatura de 950 °C, no se obtiene la fase nitrada del circonio. De igual manera que en los casos anteriores parece ser necesario exponer el precursor oxídico a mayores temperaturas de tratamiento como ya se discutió en la síntesis de los sólidos ZrN-1 y ZrN-8; aunque puede obtenerse deposición de carbón por el contenido en exceso de este compuesto en el material de partida ^[58].

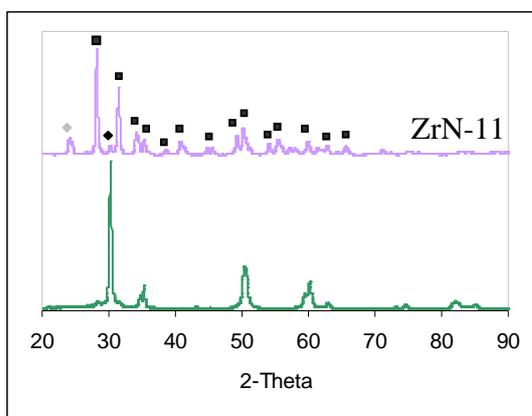


Figura 41. ZrN-11 a partir del ZrO_2 -CA[CIIP].

Nitruro Comercial ($ZrN_{Comercial}$)

Con el objetivo de tener un patrón de comparación se analizó un sólido comercial de nitruro de circonio por DRX, observándose en la Figura 42 la fase nitrada de circonio de estructura cúbica con un 100% de pureza, teniéndose los picos de alta cristalinidad más intensos en los ángulos 2θ iguales a 39,7; 46,1 y 67,2 empleando fuente de Co-1,78897. Estos valores coinciden con la tarjeta # JCPDS 02-0956. Este sólido posee un área superficial igual a $11 \text{ m}^2/\text{g}$ según lo determinado por el método de B.E.T.

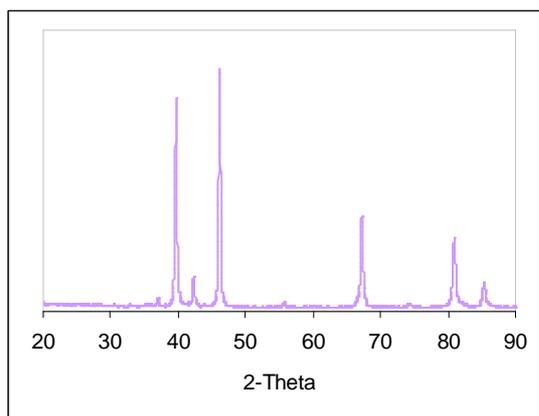


Figura 42. Difractograma del Nitruro de Circonio Comercial.

4.1.3 Síntesis de Carburo de Circonio

Se prepararon once sólidos asociados a carburos de circonio, partiendo de tres (3) precursores obtenidos del NCP y cuatro (4) precursores del CIIP.

4.1.3.1 Nitrato de Circonilo Pentahidratado [NCP]

Circonia-Alúmina ($ZrO_2-Al_2O_3$ [NCP])

Para la síntesis de este precursor se empleó el método por impregnación vía húmeda, soportando 15% del óxido sobre gamma-alúmina y posterior calcinación a 600 °C. En la Figura 43 se observa en el patrón de difracción la señal amplia de baja cristalinidad característica de la gamma-alúmina en la cual se pueden reconocer tres picos correspondientes a la tarjeta # JCPDS 49-0134; que a diferencia del precursor oxídico impregnado muestra picos de alta cristalinidad atribuibles a la ZrO_2 tetragonal (# JCPDS 02-0733) así como las reflexiones correspondientes a la $\gamma-Al_2O_3$.

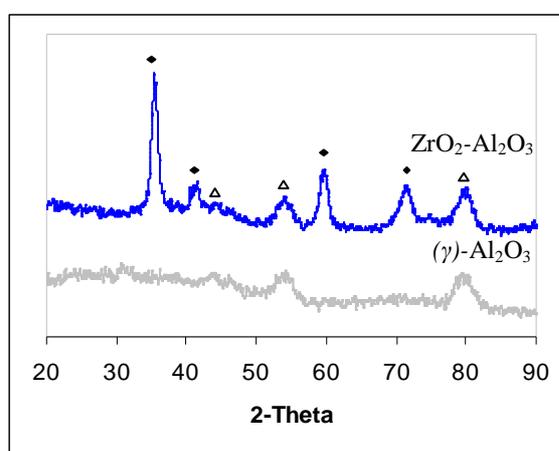


Figura 43. Difractograma del óxido soportado en Alúmina a partir del Nitrato de Circonilo pentahidratado. (♦) (*t*)- ZrO_2 (Δ) (γ)- Al_2O_3

Inicialmente la gamma-alúmina empleada posee un área superficial B.E.T. igual a 296 m²/g, y al someterse al proceso de impregnación y calcinación, se pudo determinar que el área de la ZrO₂/Al₂O₃[NCP] disminuye hasta 155 m²/g.

Con este precursor se realizó el primer intento para la obtención del carburo de circonio a 750 °C durante dos (2) horas aplicando la metodología de reacción cíclica con magnesio empleando calentamiento con Ar/O₂. En la Figura 44 se presenta el difractograma del sólido obtenido, observándose que no se obtuvo la fase carburada del circonio. Sin embargo, en este patrón se identifican los mismos picos del precursor correspondientes a la circonia tetragonal y a la gamma-alúmina que se habían observado en la Figura 43, lo que nos indica que no hubo ninguna modificación a pesar del tratamiento térmico aplicado. Adicionalmente, se observan tres reflexiones intensas ubicadas en los ángulos 35,3; 42,9 y 62,3 (2θ) atribuibles a la fase cúbica del óxido de magnesio.

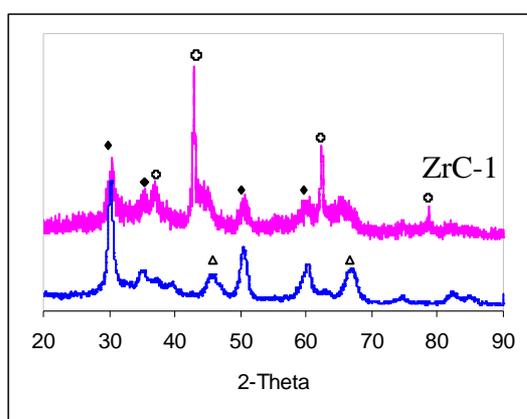
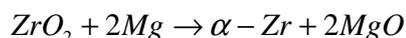


Figura 44. Sólido ZrC-1 a partir de la ZrO₂-Al₂O₃[NCP] empleando el sistema ZrO₂-Mg-CH₄.

(♦) (*t*)-ZrO₂ (⊕) (*c*)-MgO (Δ) (*γ*)-Al₂O₃

Se puede observar que las señales correspondientes al óxido de magnesio que se formó durante la síntesis son las más intensas, abarcando un 49% de la fase total del ZrC-1, mientras que la (*t*)-ZrO₂ contribuye en un 44% y la (*γ*)-Al₂O₃ en un 7%. La presencia de MgO se debe a la reducción de la ZrO₂ con el magnesio la cual ocurre aproximadamente a 600 °C ^[46], por medio de la siguiente reacción:



siendo su presencia en la muestra final atribuible a que no se lavó con suficiente ácido clorhídrico HCL (1M).

Sólido Amorfo (SA[NCP])

Se empleó este precursor para la síntesis del ZrC-2 empleando el sistema $\text{ZrO}_2\text{-Mg-CH}_4$ a 800 °C durante dos (2) horas de tratamiento. Se obtuvo el difractograma presentado en la Figura 45, en el cual no se observa la fase carburada del circonio sino señales muy cristalinas correspondientes a la fase de la circonia tetragonal pura. Se asume que dichas condiciones de síntesis no son apropiadas para que ocurra la transformación de la fase de ZrO_2 tetragonal a la cúbica y posteriormente se lleve a cabo la incorporación de los átomos de carbono a la estructura del sólido partiendo de este precursor. Para ello se propuso aumentar el tiempo de tratamiento.

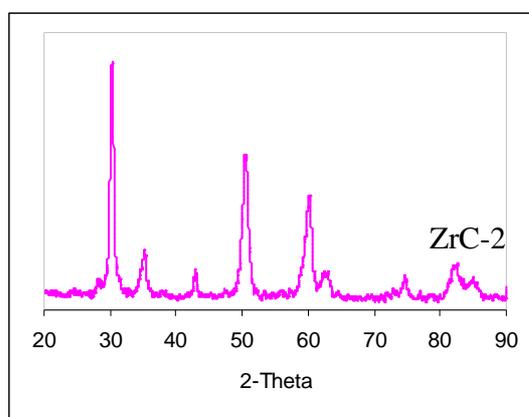


Figura 45. Difractograma del sólido ZrC-2.

Efecto de la Tiempo de Tratamiento

Se realizó otra síntesis bajo las mismas condiciones anteriormente explicadas pero aumentando el tiempo de tratamiento a cuatro (4) horas. El sólido obtenido presentó características iguales que ZrC-2 tal como se muestra en el difractograma de la Figura

46, correspondiendo nuevamente a la fase de la circonia tetragonal, por esa razón se recomienda aumentar la temperatura de tratamiento o aumentar el flujo de metano en la etapa de carburación. Por razones técnicas no se realizaron estas síntesis debido a la escasez del NCP y quedarán pendientes para futuros estudios en este sistema.

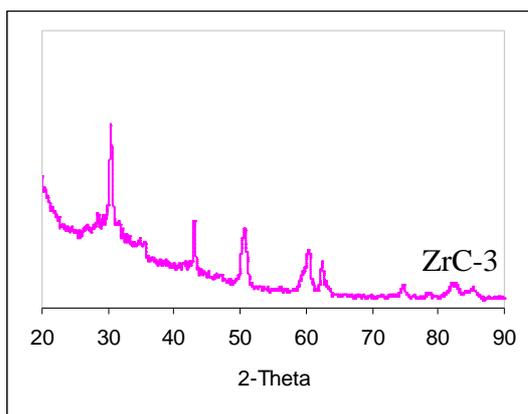


Figura 46. Difractograma del sólido ZrC-3.

4.1.3.2 Complejo Isopropanol Isopropóxido de Circonio IV [CIIP]

Circonia (ZrO_2 [CIIP])

Con la intención de obtener el carburo de circonio, se intentó sintetizarlo a partir del precursor oxídico no soportado mediante la reacción cíclica con Mg a 750°C durante dos (2) horas. Observándose en la Figura 47, la presencia de un 75% de circonia tetragonal proveniente del precursor y 25% de óxido de magnesio con estructura cúbica en los ángulos (2θ) iguales a: 37,1; 43,1; 62,5; 74,9 y 78,8; de igual manera, es de resaltar que bajo estas condiciones no se obtuvo la fase carburada del circonio. Por ende, se aumentó la temperatura de tratamiento en las posteriores síntesis de este catalizador.

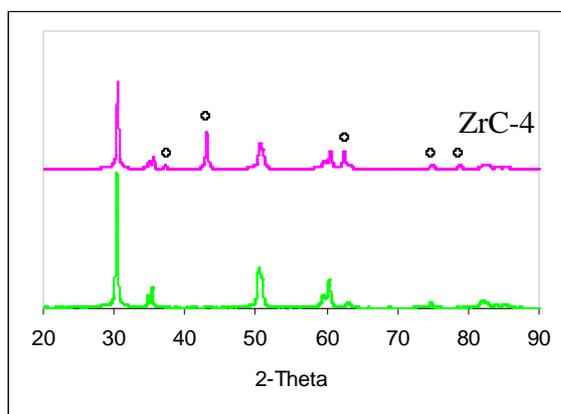


Figura 47. Síntesis de ZrC-4 a partir del precursor oxidico de CIIP.

(◻) (c)-MgO

Impregnación Circonia- CA (ZrO_2 -CA[CIIP])

A partir de este precursor se obtuvo el sólido ZrC-5 empleando una mezcla de metano e hidrógeno como gases de síntesis (20% CH_4 y 80% H_2). Al observar el difractograma de la Figura 48 no se observa evidencia de la presencia de la fase carburo de circonio sino una mezcla de óxidos, predominando reflexiones asociadas a la fase monoclinica de ZrO_2 , se presenta una señal en $2\theta = 24,0$ atribuible a (t)- $Zr_{0,95}O_2$ según la tarjeta # JCPDS 81-1329; y un pico correspondiente al precursor en 30,2 (2θ).

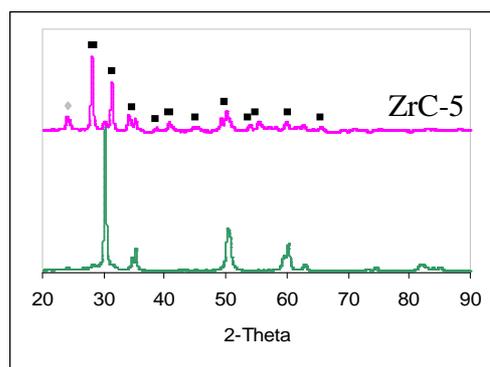


Figura 48. Sólido ZrC-5 empleando 20% CH_4 y 80% H_2

(◊) (t)- $Zr_{0,94}O_2$ (■) (m)- ZrO_2

Para producir el carburo de circonio mediante esta reacción de reducción carbotérmica se deben emplear temperaturas entre 1900-2100 °C según lo reportado por Ruff y Friederich ^[61, 62]. Por tales razones y a falta de un equipo que permitiese alcanzar estas temperaturas no fue posible realizar la síntesis del carburo de circonio a partir de este precursor bajo este método de síntesis.

Sólido Amorfo (SA[CHIP])

El sólido amorfo se carburó empleando la reacción cíclica de magnesio utilizando diferentes temperaturas y tiempos de exposición. El primer carburo sintetizado a partir de este precursor se realizó a 800 °C durante dos (2) horas. El difractograma se analizó empleando el paquete Difractus tomando como referencia los patrones de difracción del programa PDF-Maint, con la finalidad:

1. Determinar claramente en el difractograma la fase carburada de circonio.
2. Determinar la fase de la circonia presente en ZrC-6, ya que las temperaturas de transformación a fase cúbica de la ZrO₂ pueden bajar debido a la presencia de óxidos de metales divalentes o trivalentes como: MgO, CaO, Y₂O₃ ^[63]; además de existir fuerte solapamiento entre las fases tetragonales y cúbica en sus difractogramas ^[64].

En la Figura 49 se muestra el patrón de difracción del sólido asociado al carburo de circonio sintetizado a 800 °C durante dos (2) horas utilizando el sistema Mg-CH₄-ZrO₂, en la misma es posible apreciar la presencia de la fase cúbica del ZrC con picos de baja intensidad identificados por la tarjeta # JCPS 35-0784, fase que representa el 8,33% del sólido obtenido. Seguidamente, se tiene la fase cúbica de la circonia con un 43,75% asignada por la tarjeta # JCPS 07-0337 y por último se evidencia la presencia del MgO de estructura cúbica, con un aporte del 22,92%.

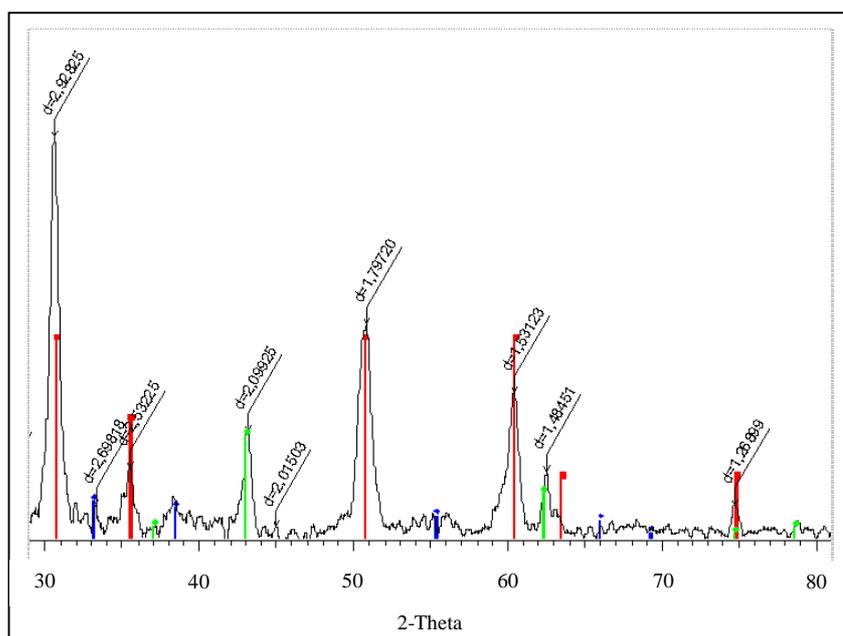
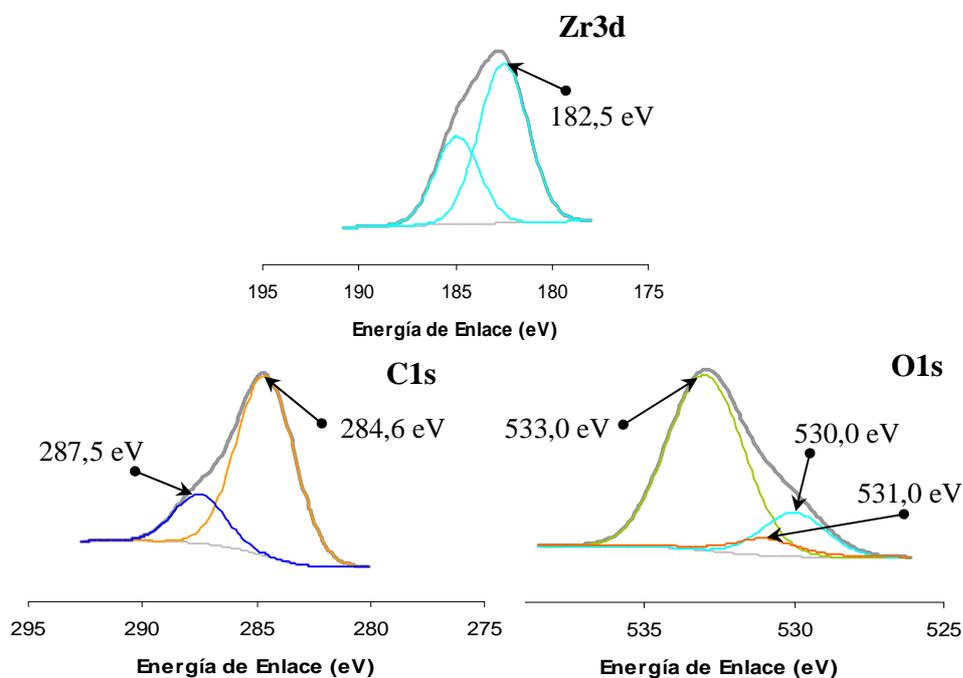


Figura 49. Carburo de Circonio sintetizado a 800 °C durante dos (2) horas utilizando el sistema Mg-CH₄-ZrO₂.

■ (c)-ZrC ■ (c)-MgO ■ (c)-ZrO₂



*Referenciado a la señal de C1s igual a 284,6 ± 0,5 eV.

Figura 50. Espectros de XPS en las regiones de Zr3d, C1s y O1s de ZrC-6.

No obstante, el estudio de la superficie no mostró trazos de la fase carburo de circonio. Lo anterior es atribuible a la oxidación de la muestra debido al largo tiempo transcurrido entre su síntesis y el análisis por XPS, evidenciando que estos son sólidos que pueden modificarse luego de ser expuestos por prolongados períodos a la atmósfera. Así, en el espectro del Zr3d de la figura anterior (Fig. 50) se presentan la energía de enlace atribuida al Zr^{+4} para Zr3d_{5/2} correspondiente al ZrO₂ en $182,5 \pm 0,5$ eV presenciada en la región de O1s por la energía de enlace igual a $530,0 \pm 0,5$ eV.

Adicionalmente, en la región de O1s, se notan las señales de $531,0 \pm 0,5$ eV atribuible a MgO corroborado por el espectro tomado en la región del Mg2p con energía de enlace igual a $51,5 \pm 0,5$ eV y en $533,0 \pm 0,5$ eV asociada a enlaces -O-H atribuible posiblemente a la hidratación del óxido.

Sabiendo que el sólido amorfo a partir del CIIP presenta un área superficial de 181 m²/g, después de sometido a la carburación antes descrita se pudo determinar que su área disminuyó un 37%, obteniéndose finalmente un sólido con un área superficial igual a 67 m²/g. Es importante destacar que, comparando el sólido sintetizado a partir de SA[NCP] (ZrC-2) y el obtenido de SA[CIIP] (ZrC-4) bajo las mismas condiciones de síntesis a 800 °C, este último presentó trazas de la fase carburada de circonio.

Efecto de la Temperatura de Tratamiento

Con la finalidad de aumentar la intensidad de las trazas de carburo de circonio obtenidas en la metodología anterior, se propuso aumentar la temperatura de tratamiento a 900 °C. Una vez preparado, el catalizador se analizó por DRX con ayuda del paquete DifracPlus, observándose en la Figura 51, la presencia de un 48% de la fase cúbica del carburo de circonio IV; un 50% de la fase cúbica de la circonia

correspondiente y aproximadamente un 2% del MgO cúbico identificado por medio de la señal $2\theta = 4,1$.

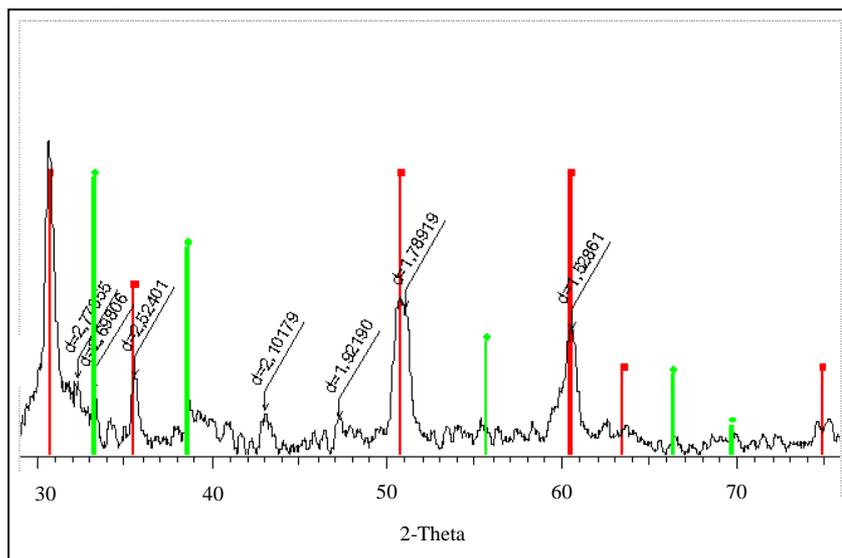
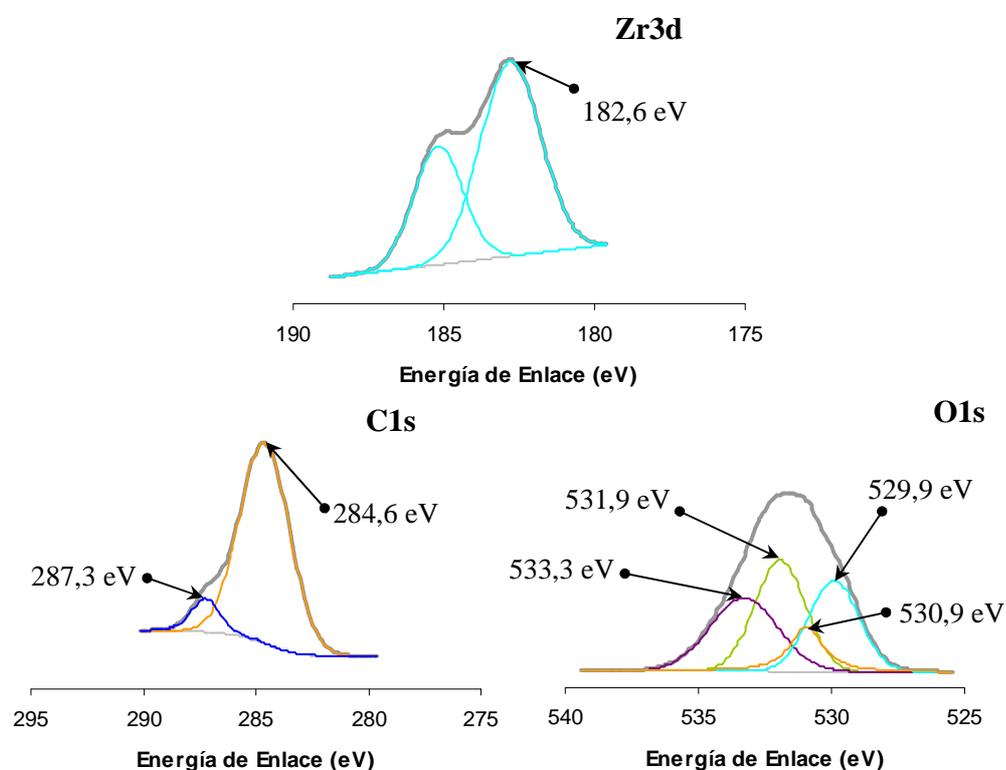


Figura 51. Carburo de Circonio sintetizado a 900 °C durante dos (2) horas utilizando el sistema Mg-CH₄-ZrO₂.

(■) (c)-ZrC (■) (c)-ZrO₂

Al analizar por XPS el espectro de la señal Zr3d correspondiente a la muestra ZrC-7, presentado en la Figura 52, fue posible identificar la señal en la energía de enlace a $182,6 \pm 0,5$ eV asociada en la literatura a ZrO₂. Sin embargo, bajo estas condiciones no se evidencia la presencia de la fase carburo a nivel superficial en las regiones del Zr3d y del C1s. En esta última sólo se determinó C gráfico puro y una señal atribuida a enlaces -C-O-. Lo anterior se puede atribuir a la oxidación a nivel superficial de la muestra debido al tiempo transcurrido entre la carburación y el análisis por XPS. De igual manera, la presencia del óxido con estado de oxidación del Zr⁴⁺ se confirmó a través del espectro del O1s con la señal $529,9 \pm 0,5$ eV. Adicionalmente se observó la señal de Mg²⁺ (MgO) a $530,9 \pm 0,5$ eV en la misma región como se muestra en dicha figura.



*Referenciado a la señal de C1s igual a $284,6 \pm 0,5$ eV.

Figura 52. Espectros de XPS en las regiones de Zr3d, C1s y O1s de ZrC-7.

Comparando los sólidos ZrC-6 y ZrC-7, se puede decir que a mayor temperatura (900 °C) de carburación se obtiene mayor proporción de la fase cúbica carburada de circonio. Sin embargo, esta fase no se observó para ambos casos en la superficie de la muestra posiblemente producto de un deterioro de su superficie por la prolongada exposición al ambiente previo al análisis.

Efecto del tiempo de Tratamiento

Con el propósito de encontrar una fase carburada pura se aumentó el tiempo de tratamiento a cuatro (4) horas. La fase obtenida de la carburación a 800 °C durante un período de cuatro (4) horas es mostrada en el difractograma de la Figura 53. En esta sólido se observó algo muy particular, en vez de presentarse reflexiones

correspondientes al ZrC cúbico puro como se esperaba, se observó ~100% de la fase tetragonal de la circonia. Se presume que bajo estas condiciones ocurrió un reordenamiento de los átomos de oxígeno con los átomos de circonio, teniendo mayor preferencia a lo largo del tiempo de tratamiento hacia la formación de la (*t*)-ZrO₂ y no a la fase carburada.

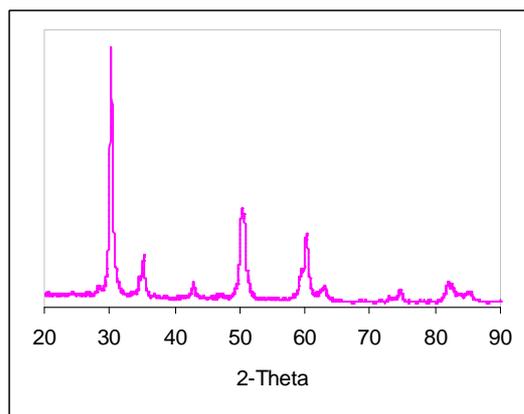
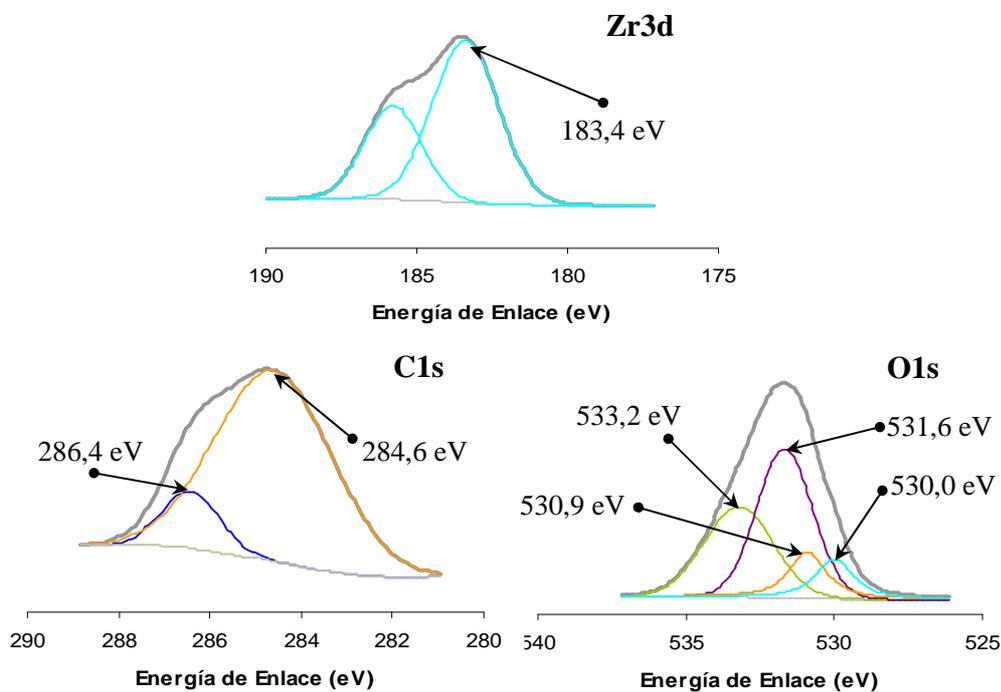


Figura 53. Difractograma de ZrC-8.



*Referenciado a la señal de C1s igual a $284,6 \pm 0,5$ eV.

Figura 54. Espectros de XPS en las regiones de Zr3d, C1s y O1s de ZrC-8.

Al realizar el análisis de su superficie por XPS (Figura 54) se confirma lo determinado por DRX, observándose en la región del Zr3d la presencia de dióxido de circonio ($183,4 \pm 0,5$ eV), la cual fue identificada de igual manera en la región de O1s con la señal presente en $530,0 \pm 0,5$ eV, respectivamente. La ausencia de la fase carburada fue corroborada en el espectro del C1s donde se presentan picos atribuibles al C puro en $284,6 \pm 0,5$ eV y enlaces -C-O- en $286,4 \pm 0,5$ eV.

En base a los resultados mostrados anteriormente se puede concluir que para la carburación empleando el método de síntesis de la reacción cíclica a 800 °C es posible obtener trazas de la fase carburada utilizando un tiempo de exposición relativamente corto (dos horas) porque a tiempos de síntesis más prolongados (cuatro horas de tratamiento) ya se obtiene una fase de circonia tetragonal producto de un posible reordenamiento de los átomos dentro de la red cristalina del sólido. Adicionalmente, comparando la carburación del sólido amorfo del NCP y la del sólido amorfo del CIIP a 800 °C a tiempo de exposición de cuatro horas, no se obtiene ZrC en ninguno de los casos.

Los resultados por DRX de la carburación a 900 °C durante cuatro (4) horas son mostrados en la Figura 55. El difractograma arrojado por el sólido sintetizado mediante esta metodología, presenta picos más definidos de carburo de circonio IV en los ángulos 2θ iguales a $38,6$; $45,1$; $65,7$ y $79,0$ empleando fuente de Co $K\alpha$ ($1,78897$ eV), corroborados por la tarjeta (*c*)-ZrC # JCPDS 73-0477 estimándose su contenido en un 12% del total.

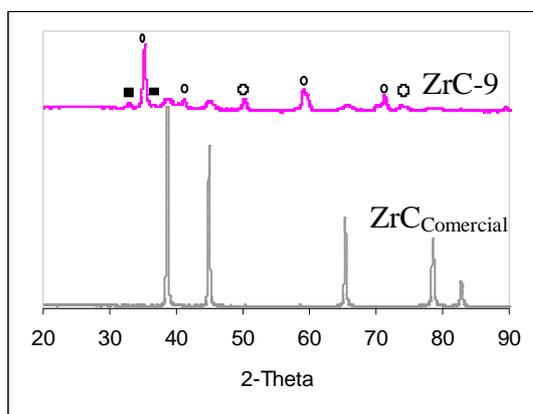


Figura 55. Carburo de circonio a partir del sólido amorfo a 900 °C durante 4 horas empleando el sistema de reacción cíclica con magnesio.

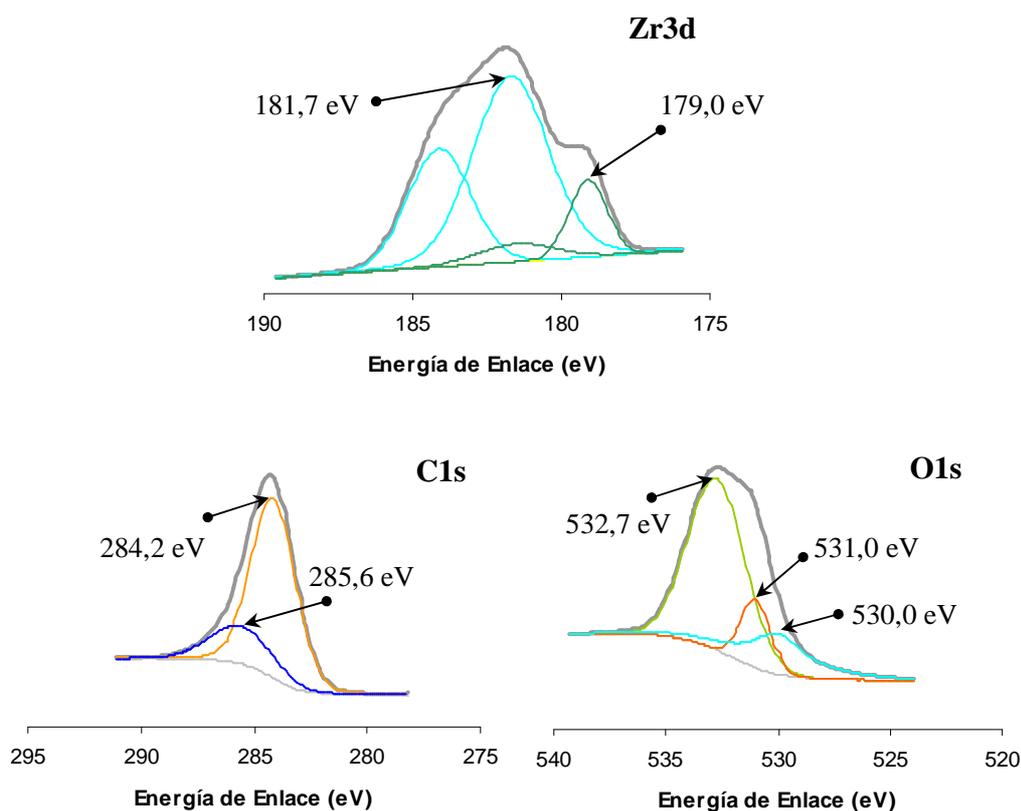
(○) (c)-ZrO_{2.12} (■) (m)-ZrO₂ (◻) (c)-MgO

Adicionalmente, en el difractograma presentado anteriormente se observan reflexiones de ZrO_{2.12} con estructura cúbica, que corresponde a un 75% del total, compatible con la tarjeta # JCPS 81-1550. Adicionalmente se evidencia la existencia de la circonia monoclinica en 32,9 y 36,6 (Co k α) con distancias interplanares iguales a 3,160Å y 2,849Å respectivamente. Por último, se tiene presencia de señales atribuibles al MgO que quedó remanente de la metodología empleada en su síntesis.

En la Figura 55 también se puede observar los picos correspondientes a la fase pura carburada del circonio (ZrC_{Comercial}), compatibles con la tarjeta # JCPS 01-1050. Este sólido comercial empleado como referencia presenta un área superficial B.E.T. igual a 16 m²/g.

En cuanto a los espectros de XPS para ZrC-9 se tienen dos posibles especies asociadas al: óxido de circonio IV en la energía de enlace 181,7 \pm 0,5 eV en Zr3d_{5/2} confirmada con 530,0 \pm 0,5 eV en O1s y, la otra señal que se puede atribuir al circonio metálico (Zr⁰) o al Zr⁺⁴ atribuible al ZrC ya que se encuentra en 179,0 \pm 0,5 eV, valor reportado en la literatura (179,0 eV) ^[53]. Se puede atribuir al carburo ya que se presenta en la región de C1s la existencia de enlaces -C-O- correspondiente a la

señal $285,6 \pm 0,5$ eV, lo cual posiblemente sea producto de la oxidación de dicha fase carburada. Este sólido presentó un área superficial igual a $89 \text{ m}^2/\text{g}$.



*Referenciado a la señal de C1s igual a $284,6 \pm 0,5$ eV.

Figura 56. Espectros de XPS en las regiones de Zr3d, C1s y O1s de ZrC-9.

Efecto del cambio de precursor

Para sintetizar los sólidos asociados a carburos impregnados en gamma-alúmina y sílica, se empleó la metodología antes descrita empleando $900 \text{ }^\circ\text{C}$ durante cuatro horas de tratamiento.

Circonia-Alúmina ($\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3[\text{CIIP}]$): En la Figura 57 se observan picos característicos de la Zirconia (ZrO_2) con una red cristalina de tipo tetragonal y las

señales anchas de la gamma-alúmina comparables con los patrones de difracción # JCPS 80-0784 y # JCPS 49-0134, respectivamente. Cabe destacar que este precursor oxídico posee alta cristalinidad debido a la intensidad representativa de los picos, contribuyendo el óxido aproximadamente el 80% y el resto el soporte.

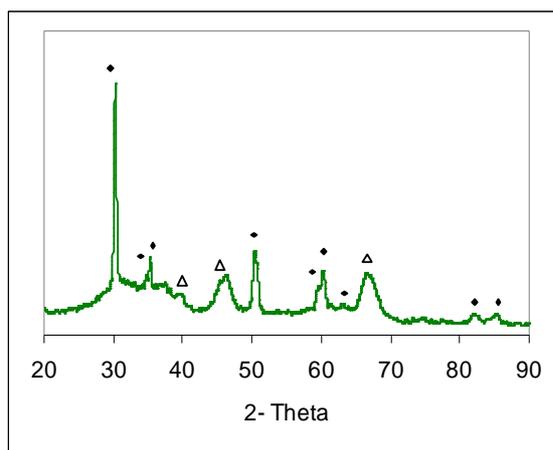
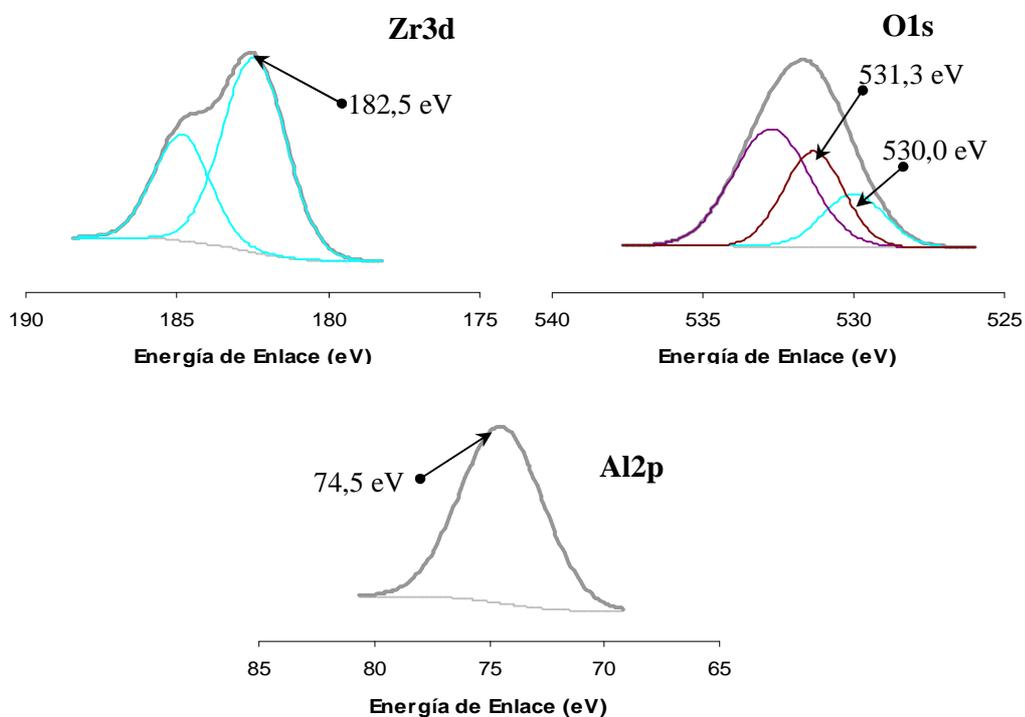


Figura 57. Difractograma del óxido soportado en Alúmina a partir del Complejo Isopropóxido Isopropanol de Circonio IV. (◄) (t)-ZrO₂ (Δ) (γ)-Al₂O₃

En trabajos realizados por XPS cuyo objetivo es la impregnación de la circonia sobre gamma-alúmina se tiene que esta última presenta su señal en la energía de enlace igual a 531,2 en O1s y ocurre un desplazamiento de la señal para la circonia entre 182,9 y 183,1 eV en Zr3d_{5/2} [65]. Considerando esto, en la Figura 58 se presentan los espectros de Zr3d y O1s correspondientes a la ZrO₂-Al₂O₃[CIIP]. Confirmando la existencia de ZrO₂ atribuibles a las señales de $182,5 \pm 0,5$ eV en Zr3d_{5/2} y $530,0 \pm 0,5$ eV en O1s. En cuanto a la gamma-alúmina se presenta la señal característica en $531,3 \pm 0,5$ eV en la región del O1s y en $74,5 \pm 0,5$ eV en Al2p.



*Referenciado a la señal de O1s igual a $530,0 \pm 0,5$ eV.

Figura 58. Espectros de XPS en las regiones de Zr3d, O1s y Al2p de $ZrO_2-Al_2O_3$ [CIIP].

Al carburar este precursor oxídico soportado bajo las condiciones antes expuestas, se obtuvo un sólido con área superficial B.E.T. de aproximadamente $127 \text{ m}^2/\text{g}$, disminuyendo un 46,3 % del área superficial del precursor ($274 \text{ m}^2/\text{g}$). Este sólido no presentó picos asociados a ninguna fase carburada de circonio.

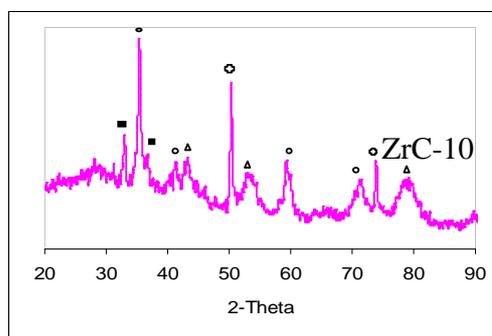
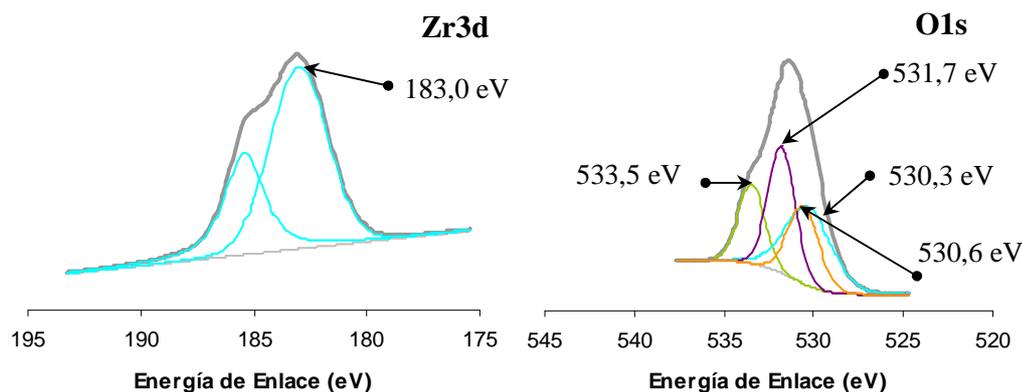


Figura 59. Difractograma del sólido ZrC-10.

(◻) (c)- $ZrO_{2,12}$ (○) (c)-MgO (Δ) (γ)- Al_2O_3

En la figura No 59 se observan reflexiones cristalinas de la fase cúbica de $ZrO_{2,12}$. También se presentan señales atribuibles a (*m*)- ZrO_2 en los ángulos 2θ iguales a 33,0 y 36,8 (Co $K\alpha$). Por último, se tienen señales correspondientes al MgO en los ángulos 43,1; 50,3; 73,9 y 89,9 (2θ con Co $K\alpha$).

Lo determinado por DRX se confirma con los espectros de XPS obtenidos para esta muestra. Se observan señales características del estado de oxidación Zr^{4+} correspondientes a ZrO_2 en $183,0 \pm 0,5$ eV en $Zr3d_{5/2}$ y $530,3 \pm 0,5$ eV en O1s. La señal más intensa en O1s se atribuye a la gamma-alúmina. Finalmente, las energías de enlace iguales a $530,6 \pm 0,5$ eV y $533,5 \pm 0,5$ eV corresponden al Mg^{2+} y enlaces C-O- respectivamente.



*Referenciado a la señal de C1s igual a $284,6 \pm 0,5$ eV.

Figura 60. Espectros de XPS en las regiones de Zr3d y O1s de ZrC-10.

Se presume que se necesita prolongar el tiempo de tratamiento para así obtener el carburo de circonio, ya que la circonia y la alúmina interaccionan fuertemente (por ello, su empleo en materiales cerámicos muy refractarios ^[66]) impidiendo la formación de Zr-C.

Circonia-sílica (ZrO_2-SiO_2 [CIIP]): A diferencia del óxido impregnado en alúmina sintetizado, la circonia-sílica presenta en el difractograma de la Figura 61, una

estructura amorfa característica del soporte, visualizándola entre los ángulos 2θ 20 y 30. Además se observan pequeñas reflexiones correspondientes a la (t) - ZrO_2 atribuyendo aproximadamente un 49,7% de la fase total del precursor impregnado. Sin embargo este presentó un área superficial B.E.T. de $447 \text{ m}^2/\text{g}$.

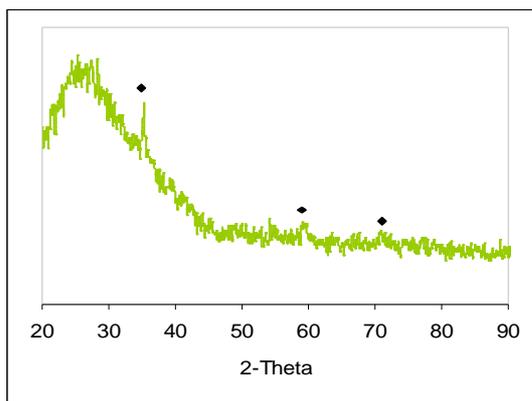


Figura 61. Diffractograma del precursor oxídico impregnado en sílica a partir del CIIP.

♦ (t)- ZrO_2

Al carburar el precursor oxídico impregnado no se obtuvo la fase carburada de circonio. No obstante, se presentó una mezcla de 46% (c) - MgO atribuido a las señales ubicadas en 42,8; 50,2 y 73,8 (2θ en $Co -K\alpha$). Seguidamente, un 28 % de $ZrO_{2,12}$ con estructura cúbica y por último la evidencia de un 26% del soporte sílica. El diffractograma correspondiente se presenta en la Figura 62.

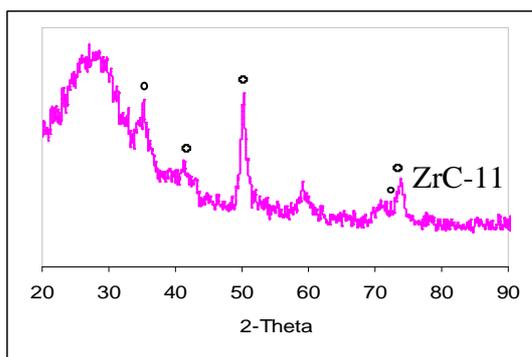


Figura 62. Diffractograma del sólido ZrC-11.

○ (c)- $ZrO_{2,12}$ ⊕ (c)- MgO

Esto se puede atribuir a la falta de tiempo de exposición en el tratamiento de carburación, ya que existe una fuerte interacción entre la circonia y la sílica empleándose así como catalizadores o soportes en procesos petroquímicos.

4.2 EVALUACIÓN CATALÍTICA EN HDS

Por problemas presentes en el Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies, relacionados con el sistema de reacción de HDS, sólo se pudo comprobar la actividad catalítica de cuatro (4) sólidos. Se midió la actividad catalítica del Nitruro y Carburo de Circonio comercial, del ZrC-6 y ZrC-10, no pudiéndose observar en ninguno de los casos actividad catalítica.

Esto se puede atribuir a que la fase activa de dichos sólidos no es activada en el proceso de presulfuración, es decir, posiblemente no se producen los compuestos sulfo-carburados o sulfo-nitrados de circonio que han mostrado ser activos cuando se forman con otros metales de transición como el Mo y W. Lo anterior se puede deber a razones muy particulares de dichos compuestos; ya que presentan extrema dureza, resistencia a la corrosión, altos puntos de fusión y son materiales refractarios cerámicos; además para su síntesis deben emplearse altas temperaturas favoreciendo su uso posiblemente exclusivo en capas de herramientas de corte, entre otros ^[67]. Sin embargo, otros carburos de similares propiedades si han mostrado ser activos, ejemplo, los de W, Mo, V, etc.

CAPÍTULO V: CONCLUSIONES

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

- Se permitió obtener el óxido de circonio con estructuras monoclinicas y tetragonales de diferentes relaciones atómicas.
- No se sintetizó la fase nitrada de circonio debido a los tratamientos térmicos empleados.
- Una metodología efectiva para obtener el nitruro de circonio fue la reducción-nitración en presencia de magnesio.
- El método de nitración utilizando nitrógeno puro a 1500 °C permitió obtener la fase de nitruro de circonio en presencia de óxido de circonio.
- Mediante el DRX se evidenció la presencia de trazas de carburo de circonio empleando el método de reacción cíclica partiendo del *SA[CIIP]* a 900 °C a diferentes tiempos de exposición.
- No fue factible sintetizar los carburos de circonio utilizando el óxido de circonio soportado mediante la metodología de la reacción cíclica de magnesio.
- Se evidencia contaminación de la muestra empleando magnesio como agente reductor en los procesos de nitración y carburación.
- La evaluación catalítica de los sólidos en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno no presentaron actividad.

CAPÍTULO VI: RECOMENDACIONES

CAPÍTULO VI

RECOMENDACIONES

- Se recomienda realizar más investigaciones sobre la síntesis de estos compuestos y encontrar posibles aplicaciones en otro tipo de reacciones.
- En futuros intentos, se recomienda emplear exclusivamente como precursor el sólido amorfo.
- Se recomienda sintetizar la circonia cúbica estabilizada (se emplea compuestos oxídicos divalentes o trivalentes) y a partir de la misma obtener los carburos y nitruros de circonio.

Para la obtención del nitruro de circonio se recomienda:

- Emplear la reducción-nitración con magnesio utilizando como gas de síntesis el amoníaco, para que no se formen posibles trazos de carburo de circonio.
- Aumentar la relación Mg/SA/[CIIP] en la metodología anterior.
- Lavar con más porciones de ácido clorhídrico (HCl 1M) los sólidos obtenidos a partir de este método de síntesis con el fin de eliminar el MgO formado.
- Que en los métodos de síntesis que involucran el uso de argón en las mezclas de gases de síntesis, aumentar el flujo de gas inerte y la temperatura de tratamiento.

Para la obtención del carburo de circonio se recomienda:

- Emplear mayores tiempos de tratamiento térmico utilizando el método de reacción cíclica a 900 °C o variar el flujo de metano.
- Aumentar la temperatura de tratamiento o el tiempo de exposición para la síntesis del ZrC soportados empleando el método de reacción cíclica de magnesio.

CAPÍTULO VII: REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CAPÍTULO VII

REFERENCIAS

- [1] BRANDAU E., KADNER M., BRANUNEIS E. (1995). *Method for producing stabilized zirconium oxide powder*. Patente 5,420,086.
- [2] WULFF-DORING J., STICHERT W., SCHUETH F. (2000). *Monoclinic zirconium a large surface area*. Patente 6,034,029.
- [3] CARPIO E., ZÚÑIGA P., PONCE S., SOLIS J., RODRÍGUEZ J., ESTRADA W. (2005). *Photocatalytic degradation of phenol using TiO₂ nanocrystals supported on activated carbon*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 228, 293-298.
- [4] TYAGI B., SIDHPURIA K., SHEIK B., JASRA R. (2006). *Síntesis of nanocrystalline zirconio using sol-gel precipitation techniques*. Ind. Eng. Chem. Res, 45, 8643-8650.
- [5] REZAEI M., ALAVI S., SAHEBDELFAR S. (2007). *Synthesis of pure tetragonal zirconium oxide with high surface area*. Journal of Materials Science, 42, 1228-1237.
- [6] TAN B., XIAO Y., GALAZO F., SUIB S. (1994). *Thermodynamic analysis and synthesis of zirconium nitride by thermal nitridation of sol-gel zirconium dioxide*. Chemical Materials, 6, 918-926.
- [7] KOBAYASHI H., SHIMOSAKA K., SAITOH M., MITAMURA T. (1993). *Low temperature synthesis of ZrC powder by cyclic reaction of Mg in ZrO₂-Mg-CH₄*. Journal of American Ceramic Society, 76 [9], 2389-2392.

- [8] MAITRE A., LEFORT P. (1997). *Solid-State reaction of zirconia with carbon*. Solid State Ionics, 104, 109.
- [9] LEVENSPIEL O. (1986). *Ingeniería de las Reacciones Químicas*. México: Reverté.
- [10] FUENTES S., DÍAZ G. (1997). *Catalizadores. La piedra filosofal del siglo XX?*. (2da ed). México.
Disponible en: <http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/html/quimica.htm>- Revisado última vez en Julio 2008.
- [11] RUIZ X. (2005). *Curso de catálisis de las reacciones químicas y fenómenos superficiales*. Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Altos de Pipe, Venezuela.
- [12] GERARD S. (1996). *Catálisis heterogénea de reacciones orgánicas*. Hungary.
- [13] FOGLER S. (1999). *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. México: Prentice May.
- [14] IZQUIERDO J. (2004). *Cinética de las reacciones químicas*. Barcelona: Ediciones Universitat.
- [15] HUIDOBRO A. (2003). *Telas de carbón como soporte de catalizador bimetálicos Pt-Sn. Efecto promotor de TiO₂*. Tesis de Doctorado, Alicante, España.
- [16] CASTILLO M. (2002). *Hidrosulfuración de Tiofeno empleando complejos tiomolibdatos soportados en sílice carburados o nitrados como catalizadores*. Trabajo de Grado, Valencia, Venezuela.

- [17] MARTINEZ A. (2000). *Síntesis y caracterización de carburo de tungsteno, vanadio y molibdeno como interés catalítico*. Trabajo de Grado, Cumaná, Venezuela.
- [18] GONZÁLEZ C., POSADA D. (1999). *Efecto del hierro como promotor en los catalizadores derivados de complejos tipo tiomolibdatos para proceso de Hidrodesulfuración*. Trabajo de Grado no publicada, Barquisimeto, Venezuela.
- [19] LUIS P. (2002). *Estudio de Catalizadores*. Lima.
- [20] MATTER P. (2006). *Preparation of nanostructure nitrogen-containing carbon catalysis for the oxigen reduction reaction from SiO₂ and MgO supported metal particles*. Journal Catalysis, 243, 395-403.
- [21] QUINTERO D., PADILLA D. (2000). *Transformación catalítica del metano*. Trabajo Especial de Grado. UCV, 72p.
Disponible en: <http://www.prof.unidades.edu.w/%7Einfquimi/revista01/id66.htm>- Revisado la última vez en Junio 2008.
- [22] WARD D., KO E. (1995). *Preparing Catalytic Materials by the Sol-Gel method*. Ind. Eng. Chem. Res, 34, 421-433.
- [23] GRANADILLO J. (2006). *Evaluación catalítica de fosfuro de cobalto soportado en carbón activado y sílica para la Hidrodesulfuración del Tiofeno*. Trabajo de Grado, Punto Fijo, Venezuela.
- [24] Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA) & Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). *Difracción de Rayos X*.
- [25] DELGADO J. *Caracterización de materiales cristalinos mediante técnicas de Difracción de Rayos X*. Mérida.

- [26] ACOSTA J. (2005). *Diccionario de Química Física*. Ediciones Díaz de Santos.
- [27] Servicios Científico- Técnicos. Publicaciones de la Universitat de Barcelona.
Disponible en: <http://www.sct.ub.es>- Revisado por última vez en Junio 2008.
- [28] SKOOG D., HOLLER J., NIEMAN T. (1992). *Principios de análisis instrumental*. (5ta ed). España: Mc GrawHill.
- [29] VELA M., ZARAGOZA J., ALVAREZ S. (2006). *Ciencia y tecnología de polímeros*. Valencia. Editorial Univ. Politécnica.
- [30] BOURROUET G. *Química descriptiva de los elementos de transición: una revisión de los compuestos binarios*. Editorial de la Universidad de Costa Rica.
- [31] IWAMA Y. (2007). *Effect of Co addition for carburizing process of Ti-oxide/ SiO₂ into TiC/ SiO₂*. Applied Catalysis A: General 323, 104-109.
- [32] OTHMER K. (1967). *Encyclopedia of chemical technology*. (2da ed). Estados Unidos: Editorial Board.
- [33] PERDOMO J. (2005). *Evaluación de catalizadores a base de nitruro de vanadio y de vanadio- níquel para la Hidrodesulfuración del tiofeno*. Trabajo de Grado, Punto Fijo, Venezuela.
- [34] IWAI T., KAWAHITO T., YAMADA T. (1980). *Process for producing metallic nitride powder*. Patent 4,196,178.
- [35] GU Y., GUO F., QIAN Y., ZHENG H., YANG Z. (2003). *A benzene-thermal synthesis of powdered cubic zirconium nitride*. Materials Letters, 57, 1679-1682.

- [36] BALBI O. (2002). *Introducción a la química orgánica*. Universidad Nacional del Litoral.
- [37] BELLUCI A., GOZZI D., KIMURA T., NODA T., OTANI S. (2005). *Zirconia growth on zirconium carbide single crystals by oxidation*. *Surface & Coatings Technology*, 197, 294-302.
- [38] DASH R., YUSHIN G., GOGOTSI Y. (2005). *Synthesis, structure and porosity analysis of microporous and mesoporous carbon derived from zirconium carbide*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 86, 50-57.
- [39] JAIN A. (2004). *Synthesis and processing of nanocrystalline zirconium carbide formed by carbothermal reduction*. Trabajo de Maestría, Instituto Tecnológico de Georgia.
- [40] BAILER J. (1973). *Comprehensive inorganic chemistry*. (Volumen 3). New York: Editorial Board.
- [41] BURCH R. (1978). *Zirconium in catalysis- its uses and potential*. Liverpool: University of Liverpool.
- [42] MATERIAL SAFETY DATA SHEET. (2006). *Zirconium isopropoxide*.
- [43] TOPSQE H., CLAUSEN B., MASSOTH F. (1996). *Hydrotreating catalysis science and technology*. Germany: Springer.
- [44] DE LA PAZ C., MUÑOZ A., BURGOS E., RODRÍGUEZ E. (1999). *HDS. Simulador del reactor de Hidrodesulfuración de Naftas*. *Journal of Mexican Chemical Society*, 43, 005.

- [45] WU, Z. y otros. (2002). *Journal Phys Chemical B*, 106, 979-987.
- [46] KOBAYASHI H., SHIMOSAKA K., SAITOH M., MITAMURA T. (1993). *Low temperature synthesis of ZrC powder by cyclic reaction of Mg in ZrO₂-Mg-CH₄*. *Journal of American Ceramic Society*, 76 [9], 2389-2392.
- [47] DÍAZ Y. (2002). *Transformación de acetona sobre catalizadores del tipo Pt/H-[Ga]ZSM5 y Pd/H-[Ga]ZSM5*. Trabajo Especial de Grado. UCV, 217p.
- [48] SOUTHON P. (2000). *Structural evolution during the preparation and heating of nanophase zirconia gels*. Tesis de Doctorado. University of Technology, Sydney.
- [49] MEI-HWA L., HUNG-YIN L., JAMES T. (2006). *Anovel supercritical CO₂ synthesis of amorphous hydrous zirconia nanoparticles, and their calcination to zirconia*. *J. Am. Ceram. Soc*, 89[12], 3624-3630.
- [50] LI W., HUANG H., LI H., ZHANG W., LIU H. (2008). *Facile synthesis of pure monoclinic and tetragonal zirconia nanoparticles and their phase effects on the behavior of supported molybdena catalysts for methanol-selective oxidation*. *Lagmuir*, 24, 8358-8366.
- [51] SANTOS V., ZENIS M., BERGMANN C., HOHEMBERGER J. (2008). *Correlation between thermal treatment and tetragonal/monoclinic nanostructures zirconia powder obtained by sol-gel process*. *Rev. Adv. Mater. Sci*, 17, 62-70.
- [52] TAN B., XIAO Y., GALAZO F., SUIB S. (1994). *Thermodynamic analysis and synthesis of zirconium nitride by thermal nitridation of sol-gel zirconium dioxide*. *Chemical Materials*, 6, 918-926.
- [53] La surface com database.

Disponible en: www.lasurface.com- Revisado por última vez en Noviembre 2008.

[54] HUNG C., TANG Z., ZHANG Z. (2001). *Differences between zirconium hydroxide ($Zr(OH)_4 \cdot nH_2O$) and hydrous zirconia ($ZrO_2 \cdot nH_2O$)*. J. Am. Ceram. Soc, 84, 1637-1638.

[55] MATOLÍN V., MASEK K., MATOLINOVA I., SKALA T., VELTRUSKA K. (2004). *Xps AND sims STUDY OF THE AGEING MECHANISM OF Zr-V non-evaporable getter films*. Applied Surface Science, 235, 202-206.

[56] DELACHAUX T., HOLLENSTEIN CH., LÉVY F., VERDON C. *Nitriding of tetragonal zirconia in a high current d.c. plasma source*.

[57] SHARMA R., NAEDELE D., EBERHARD S. (2001). *In situ studies of nitridation of zirconia (ZrO_2)*. Chemicals Materials, 13, 4014-4018.

[58] OTHMER K. (1970). *Encyclopedia of chemical technology*. 2da Edición. Editorial Board. Vol 22. Estados Unidos.

[59] GUTZOV S., LERCH M. (2007). *Nitrogen incorporation into pure and doped zirconia*. Ceramics International, 33[2], 147-150.

[60] MATSUOKA M., ISOTANI S., SUCASAIRE W., KURATANI., OGATA K. (2008). *X-ray photoelectron spectroscopy analysis of zirconium nitride-like films prepared on Si(100) substrates by ion beam assisted deposition*. Surface & Coatings Technology, 202, 3129-3135.

[61] RUFF O., WALLSTEIN Z. Anorg. Allg. Chem. 128, (1923) 96; German Patent 286,054 (1914).

- [62] FRIEDERICH E., SITTIG Z. *Anorg. Allg. Chem.* 144, (1925) 169.
- [63] SOUTHON P. (2000). *Structural evolution during the preparation and heating of nanophase zirconia gels*. Tesis de Doctorado. University of Technology, Sydney.
- [64] HERNÁNDEZ A., SÁNCHEZ F., ORTIZ A., CUMBRERA F. *Determinación de la composición de fases en circona mediante un procedimiento polimórfico simple*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.
- [65] FARO A., SOUZA K., CAMORIN V., CARDOSO M. (2003). *Zirconia-alúmina mixing in alumina-supported zirconia prepared by impregnation with solutions of zirconium acetylacetonate*. *Physical Chemistry Chemical Physics*.
- [66] SOUZA M., ARANDA D., PÉREZ C., SHMAL M. (2001). *Surface characterization of zirconia-coated alumina as support for particles*. *Phys. State Solids*, 187[1], 297-303.
- [67] LERCH M., FUGLEIN E., WRBA J. (1996). *Synthesis, crystal structure, and high temperature behavior of Zr_3N_4* . *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 662 367-372.
- [68] AGUILAR D., GONZÁLEZ L., MARTÍNEZ L., LÓPEZ T. QUINTANA P. (2003). *Estudio de la cristalización de ZrO_2 en el sistema sol-gel: ZrO_2-SiO_2* . Universidad Autónoma de Nuevo León. Vol VI, 001, 53-63.

CAPÍTULO VIII: APÉNDICES

CAPÍTULO VIII

APÉNDICES

APÉNDICE A: Equipos

1. Horno tubular Linberg/Blue M.



Figura 63. Sistema a Temperatura programada.

2. Difracción de Rayos X (DRX).

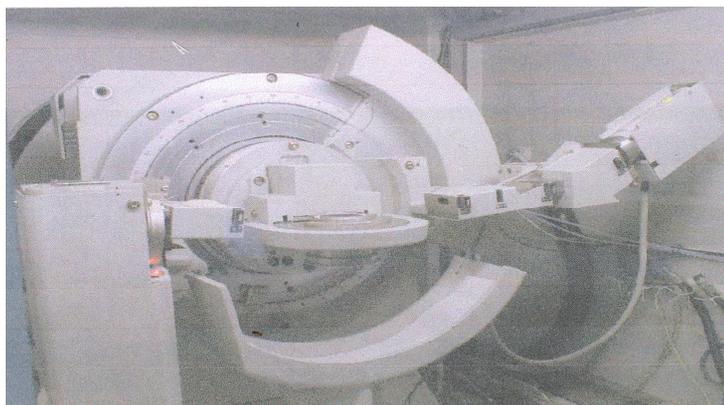


Figura 64. Equipo de Difracción de Rayos X modelo SIEMENS D5005.

3. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).



Figura 65. Equipo de XPS.

4. Area Superficial. (BET).



Figura 66. Equipo para medir área superficial.

5. Análisis Termogravimétrico (TGA).



Figura 67. Equipo para TGA.

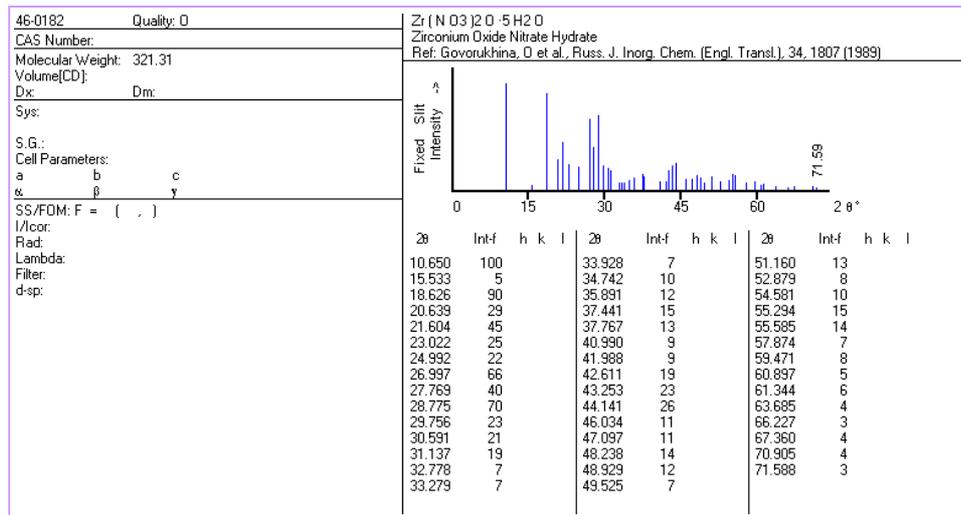
6. Medida de Actividad Catalítica.



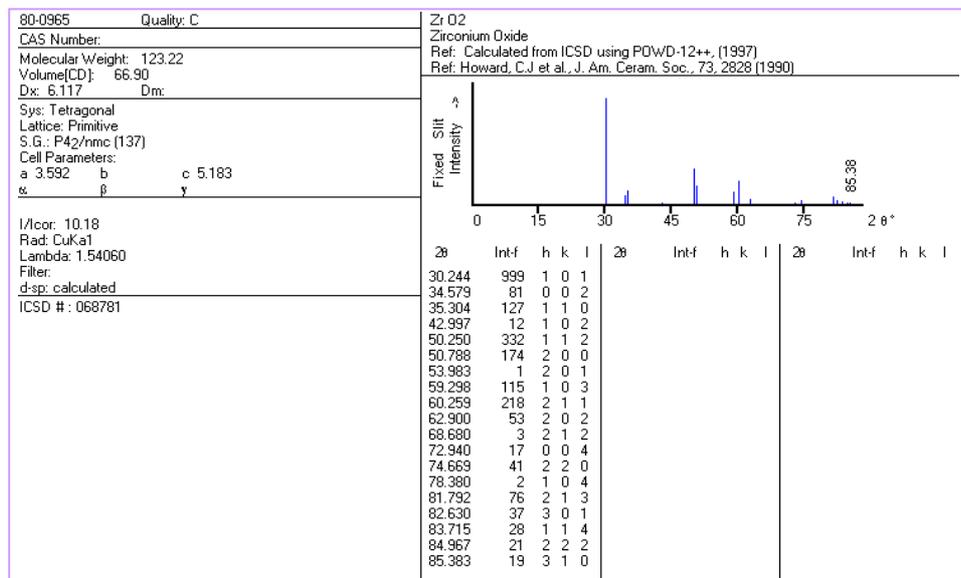
Figura 68. Equipo utilizado en el análisis de reacción de HDS. Cromatógrafo de gases VARÍAN modelo 3700.

APÉNDICE B: Tarjetas de identificación de los compuestos

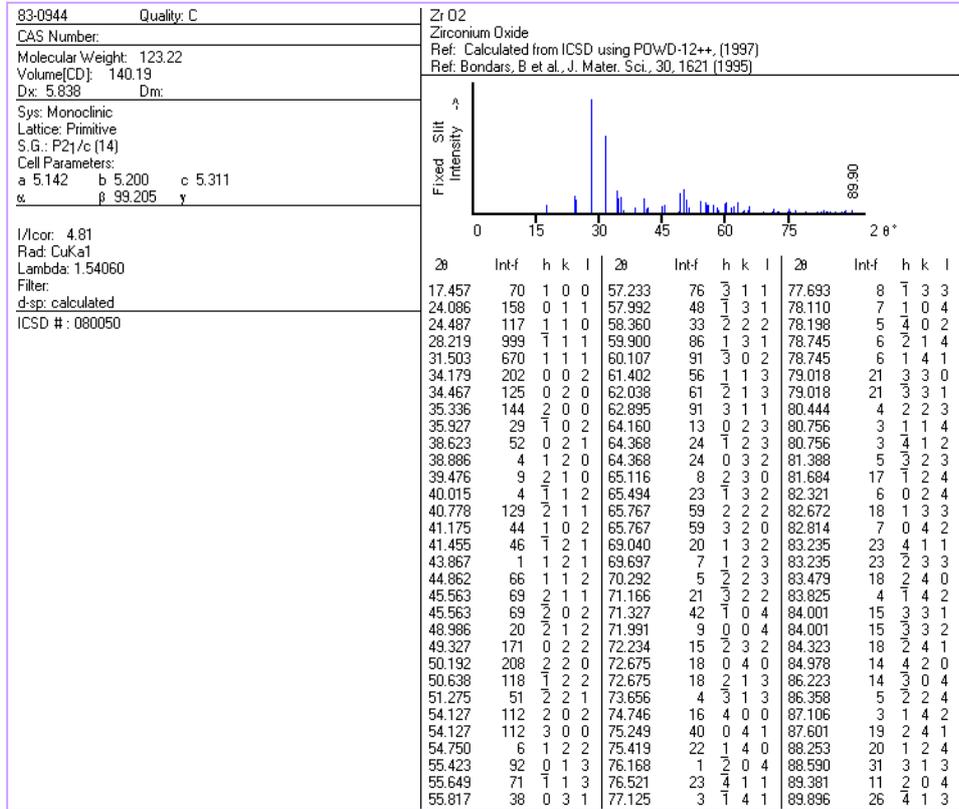
JCPS 46-0182: $ZrO(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$



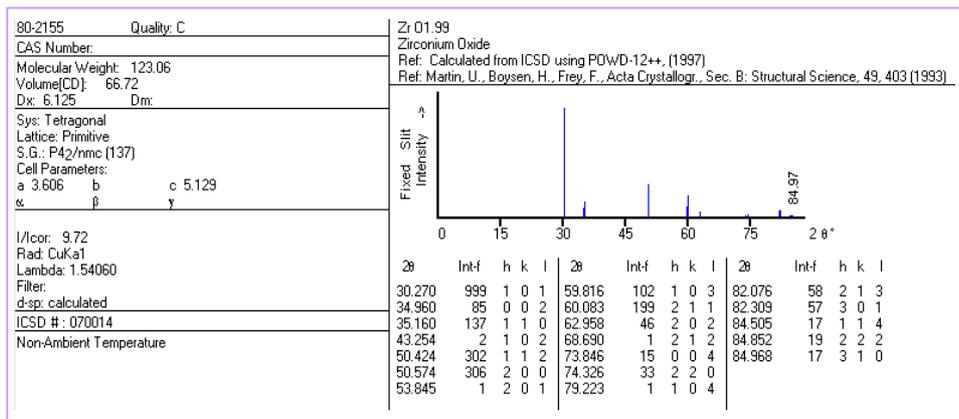
JCPS 80-0965: (t)-ZrO₂



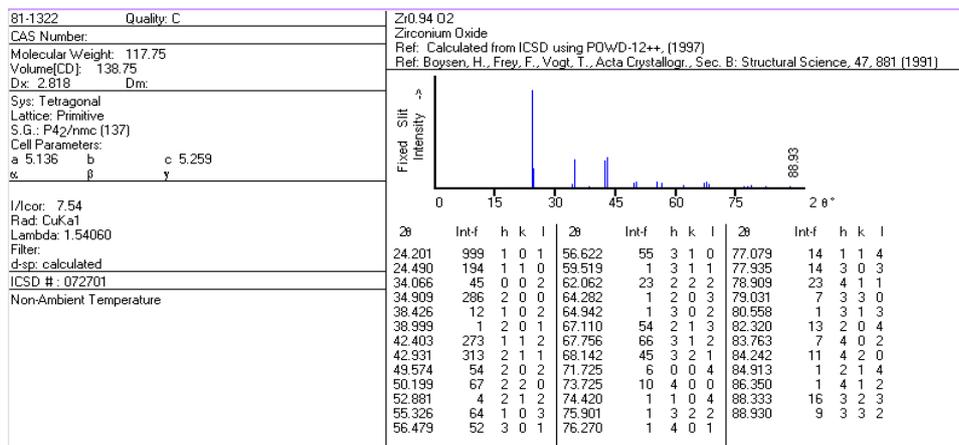
JCPS 83-0944: (m)-ZrO₂



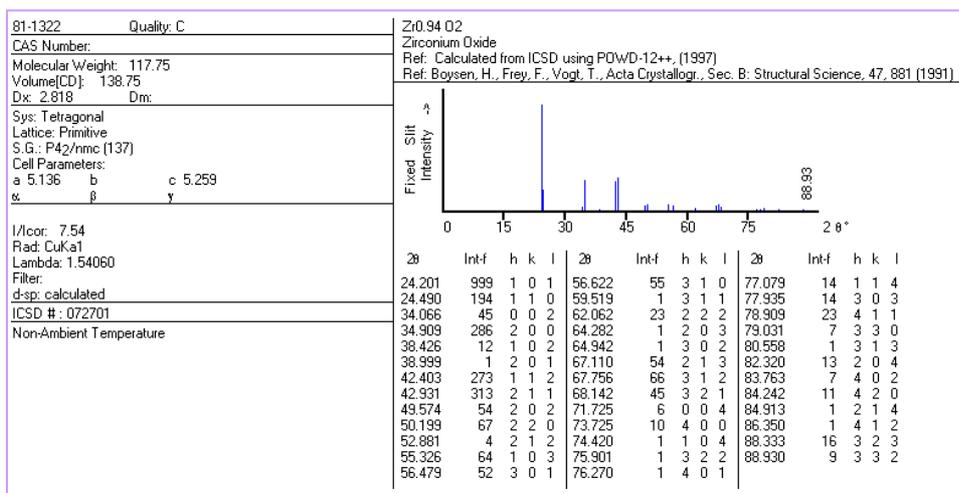
JCPS 80-2155: (t)-ZrO_{1,99}



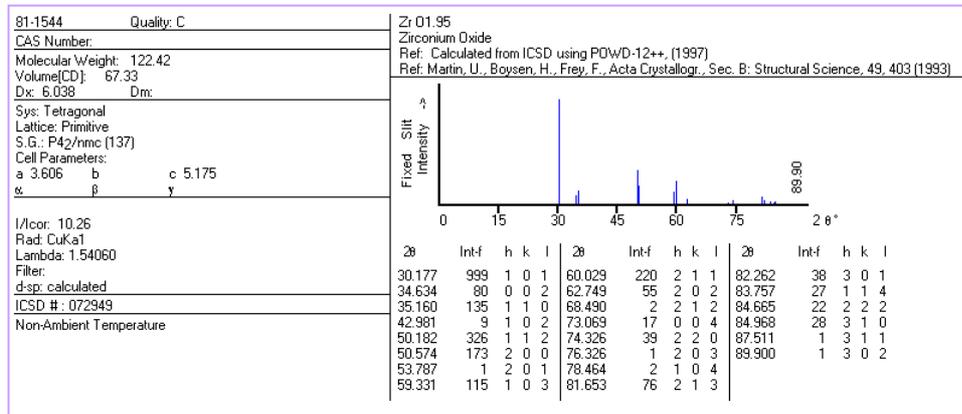
JCPDS 81-1322: (t)-Zr_{0,94}O₂



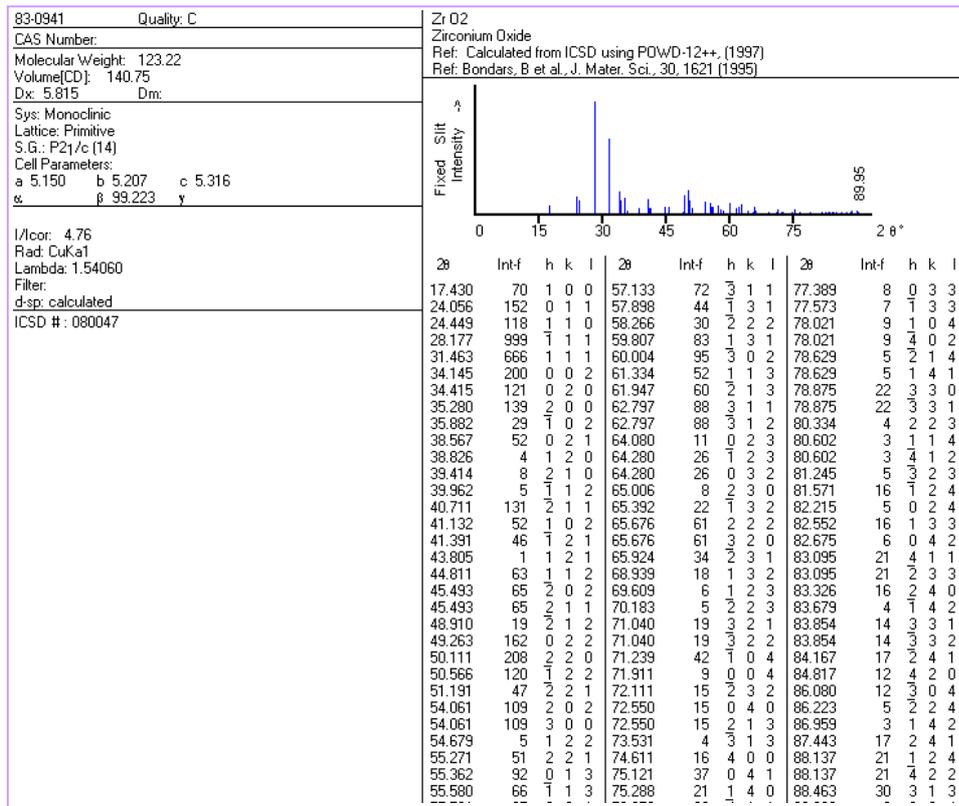
JCPDS 81-1322: (t)-Zr_{0,94}O₂



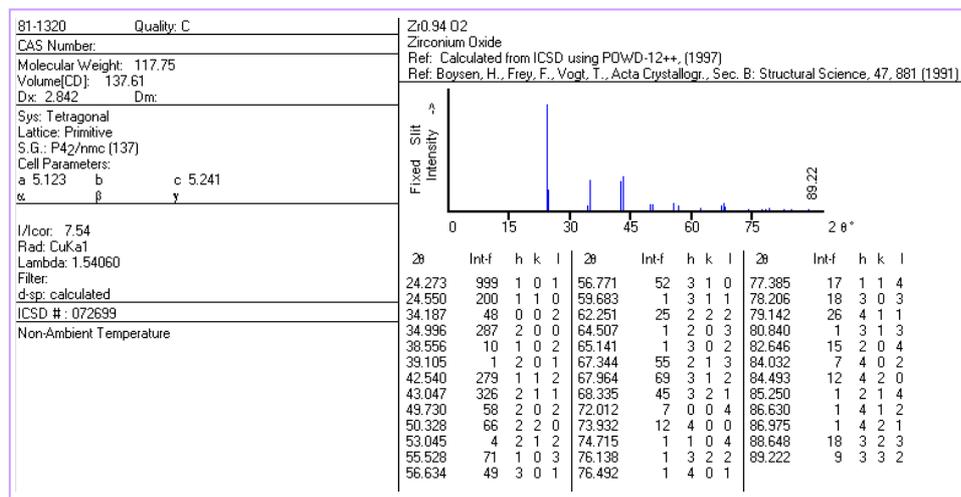
JCPS 81-1544: (t)-ZrO_{1,95}



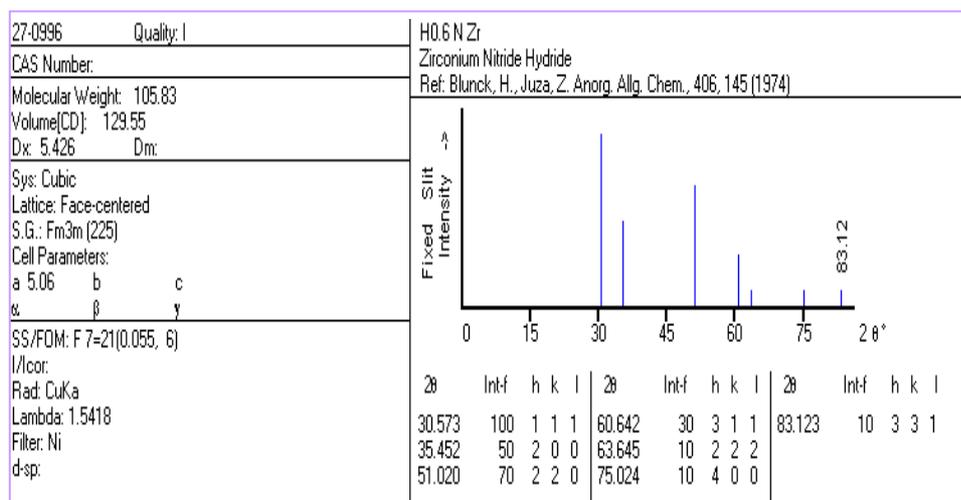
JCPS 83-0941: (m)-ZrO₂



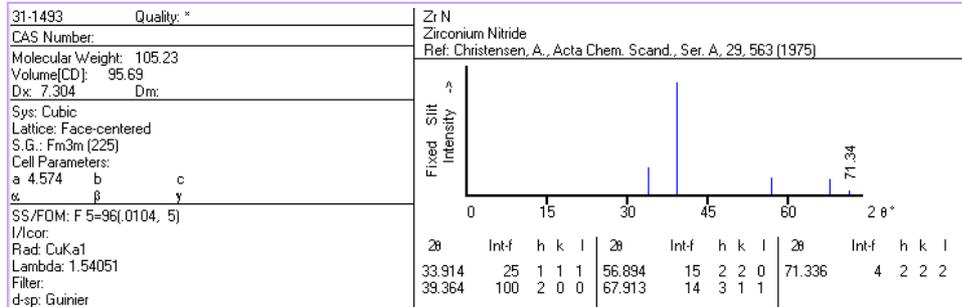
JCPDS 81-1320: (t)-Zr_{0,94}O₂



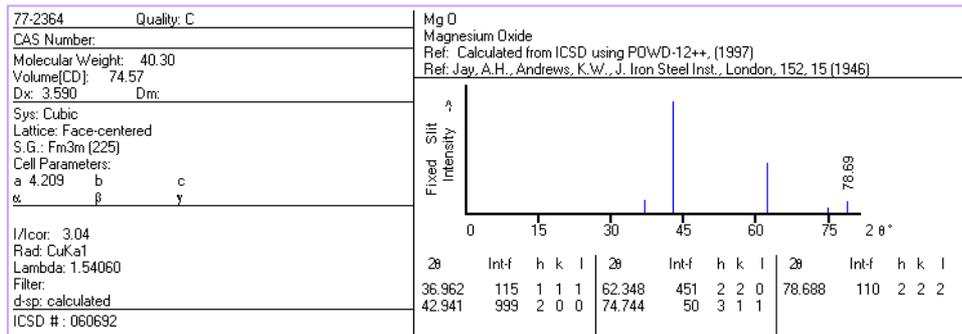
JCPDS 27-0996: (c)-ZrNH_{0,6}



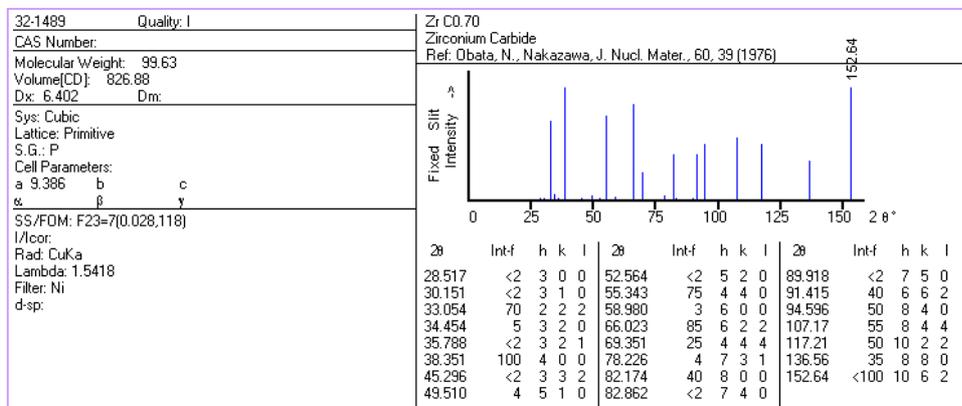
JCPS 31-1493: (c)-ZrN



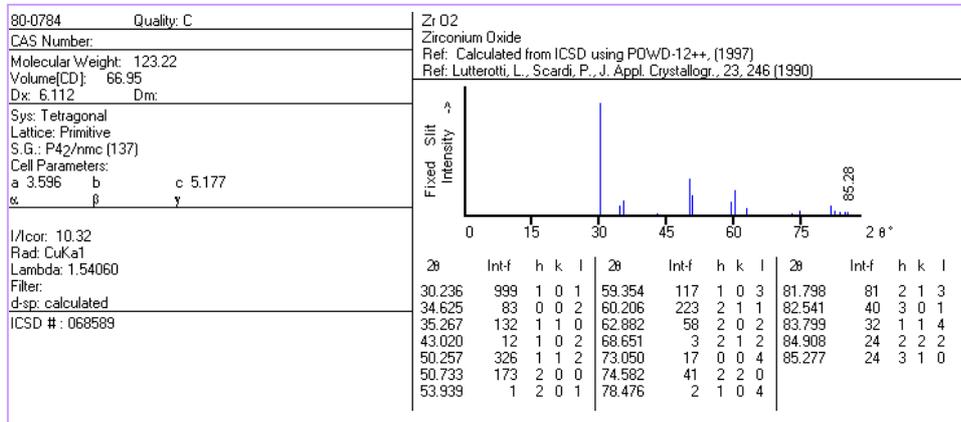
JCPS 31-1493: (c)-MgO



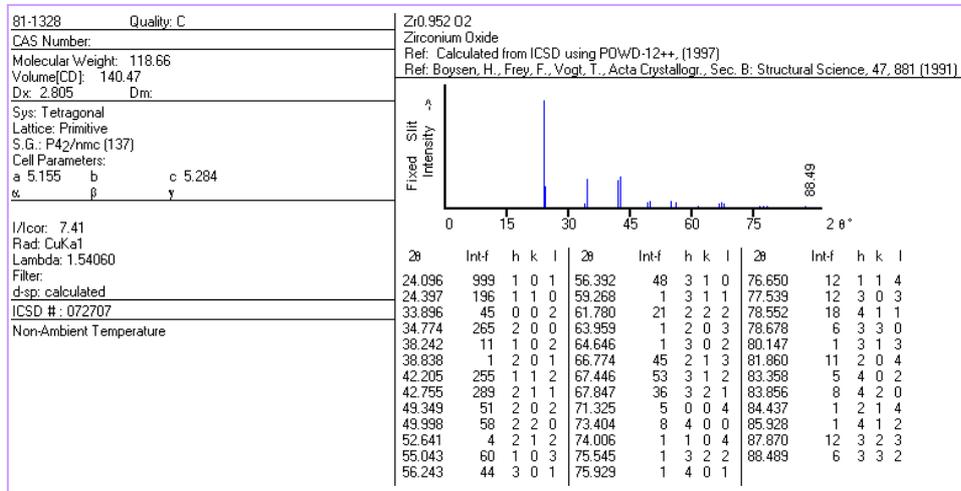
JCPS 32-1489: (c)-ZrC_{0.77}



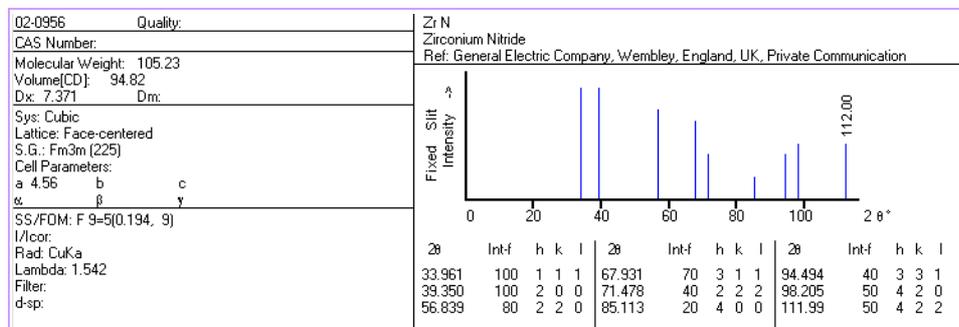
JCPDS 31-1493: (t)-ZrO₂



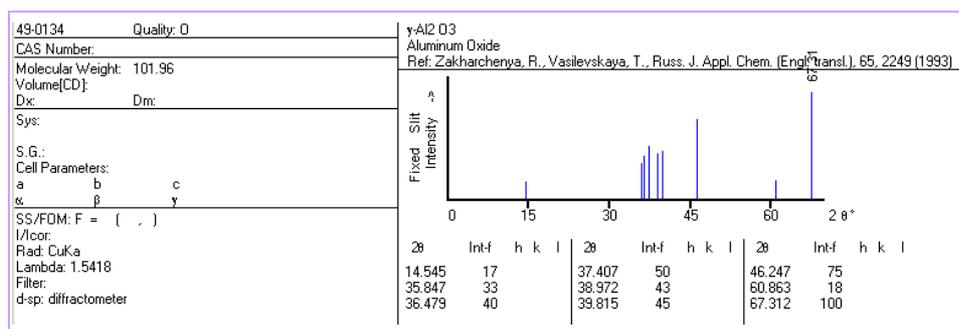
JCPDS 81-1328: (c)-Zr_{0.95}O₂



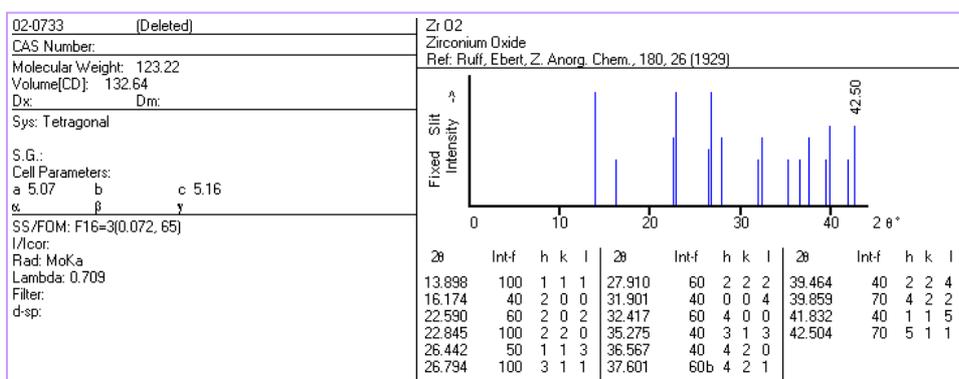
JCPS 02-0956: (c)-ZrN



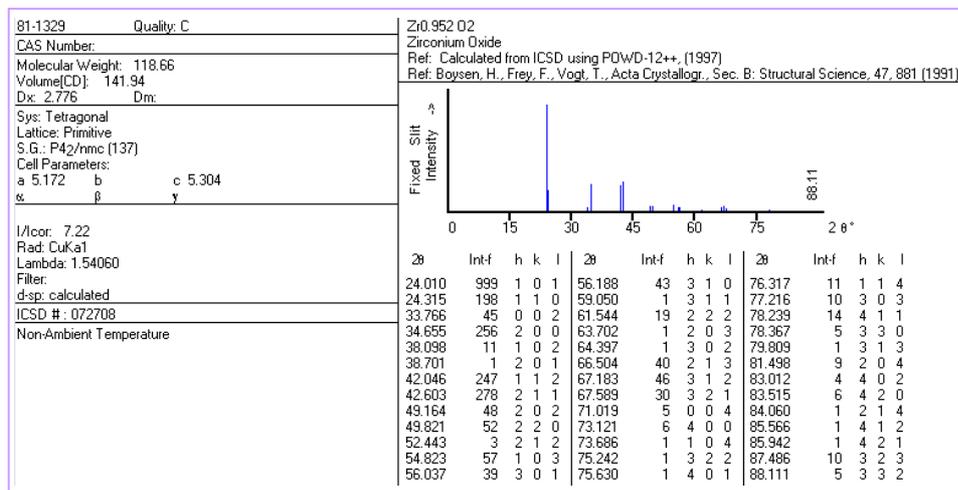
JCPS 02-0956: (γ)-Al₂O₃



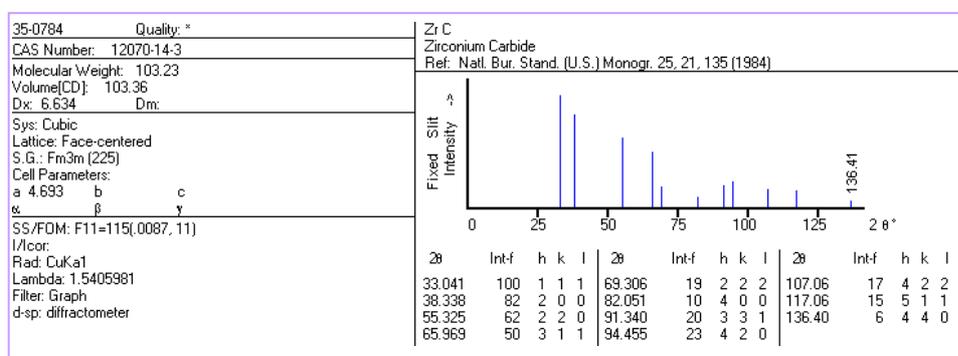
JCPS 02-0733: (t)-ZrO₂



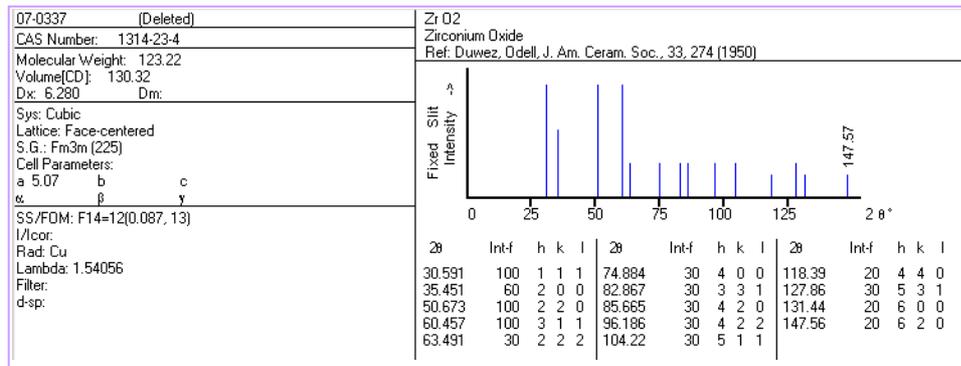
JCPDS 81-1329: (t)-Zr_{0,95}O₂



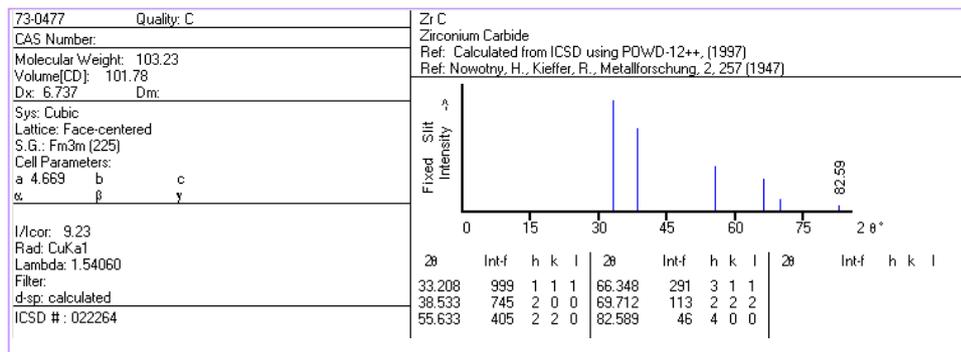
JCPDS 35-0784: (c)-ZrC



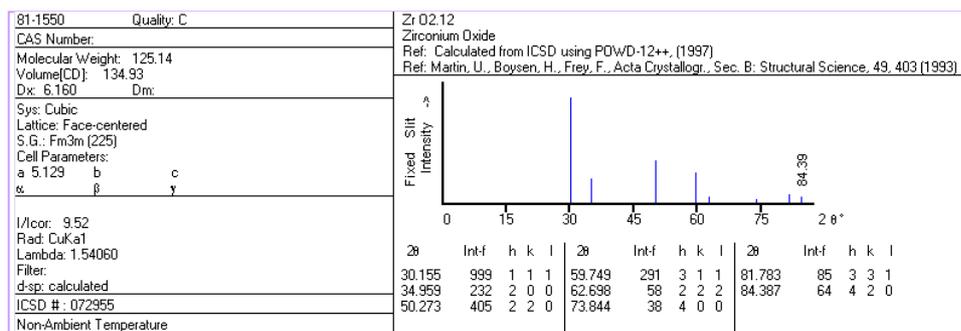
JCPS 07-0337: (c)-ZrO₂



JCPS 73-0477: (c)-ZrC



JCPS 81-1550: (c)-ZrO_{2,12}



APÉNDICE C: Cálculos Tipo.**1. Porcentaje de fases en DRX de ZrO_2 [NCP].**

Angstrom	Intensidad (%)
3,153	6
2,950	100
2,858	5
2,545	17
1,809	44
1,535	28
1,476	4
1,271	4
1,175	7
1,139	2
Total	217

(■): monoclinica, (□): tetragonal

Sumatoria de todas las intensidades:

$$\sum I = 217\%$$

Sumatoria de las intensidades correspondiente a la fase monoclinica:

$$\sum I_m = 6 + 5 = 11$$

Sumatoria de las intensidades correspondiente a la fase tetragonal:

$$\sum I_t = 100 + 17 + 44 + 28 + 4 + 4 + 7 + 2 = 206$$

Porcentaje de la fase monoclinica:

$$\%(m) = \frac{\sum I_m}{\sum I} = \frac{11\%}{217\%} \cdot 100\% = 5\%$$

Porcentaje de la fase tetragonal:

$$\%(t) = \frac{\sum I_t}{\sum I} = \frac{206\%}{217\%} \cdot 100\% = 95\%$$

Nota: Todos los cálculos referidos al porcentaje de fases en DRX para cada compuesto se realizaron de la misma manera empleando los porcentajes de intensidades correspondientes.

Cálculos experimentales

Peso Molecular Complejo Isopropanol-Isopropóxido de Circonio (IV): 387,67 g/mol

Peso Molecular Óxido de Circonio (IV): 123,22 g/mol

Peso Molecular Circonio: 91,22 g/mol

Densidad Etanol: 0,810 g/mL

2. Síntesis de Óxido de Circonio (IV) soportado en Alúmina y Sílica, partiendo del complejo Isopropanol-Isopropóxido de Circonio (IV), soportado al 15%.

Partiendo de 1,74 g del complejo Isopropanol-Isopropóxido de Circonio (IV).

Determinando los gramos de óxido de circonio (IV) presente en la impregnación.

Asumiendo que el rendimiento de la reacción es de 100%, se tiene:

$$g_{ZrO_2} = 1,74 g_{sal} \cdot \frac{123,22 g_{ZrO_2}}{1 mol_{ZrO_2}} \cdot \frac{1 mol_{ZrO_2}}{1 mol_{Zr}} \cdot \frac{1 mol_{Zr}}{1 mol_{sal}} \cdot \frac{1 mol_{sal}}{387,97 g_{sal}} = 0,55 g_{ZrO_2}$$

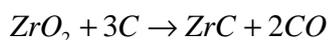
Determinando los gramos de soporte a emplear para la impregnación.

$$g_{soporte} = 0,55 g_{ZrO_2} \cdot \frac{85 g_{soporte}}{15 g_{ZrO_2}} = 3,116 g_{soporte}$$

3. Preparación de las mezclas mecánicas con Carbón Activado.

Se desea preparar tres (3) gramos de Carburo de Zirconio (ZrC). La relación empleada C/ZrO₂ =3, con el fin de asegurar mayor cantidad de carbón activado, proporcionando suficiente área superficial.

Reacción química:



Determinando los moles teóricos de Carburo de Circonio.

$$mol_{ZrC} = \frac{3g_{ZrC}}{103,235(g/mol)_{ZrC}} = 0,029mol_{ZrC}$$

Determinando los gramos de Óxido de Circonio necesarios para la mezcla mecánica..

$$mol_{ZrC} = mol_{ZrO_2} = 0.029mol_{ZrO_2}$$

$$g_{ZrO_2} = 0.029mol_{ZrO_2} \cdot 123.22 \left(\frac{g}{mol} \right)_{ZrO_2} = 3.573g_{ZrO_2}$$

Determinando los gramos de Carbón Activado a emplear para la mezcla mecánica.

$$\frac{mol_{CA}}{mol_{ZrO_2}} = 3 \Rightarrow mol_{CA} = 3 \cdot 0,029mol_{ZrO_2} = 0,087mol_{CA}$$

$$g_{CA} = 0,087mol_{CA} \cdot 12,011 \left(\frac{g}{mol} \right)_{CA} = 1,045g_{CA}$$

4. Cantidad de Complejo Isopropanol Isopropóxido de Circonio (IV) empleado para 3,573g de Zirconia.

$$g_{Sal} = 3,573g_{ZrO_2} \cdot \frac{1mol_{ZrO_2}}{123,22g_{ZrO_2}} \cdot \frac{1mol_{Zr}}{1mol_{ZrO_2}} \cdot \frac{1mol_{Sal}}{1mol_{Zr}} \cdot \frac{387,97g_{sal}}{1mol_{sal}} = 11,24g_{Sal}$$

5. Cantidad de Nitrato de Circonilo Pentahidratado empleado para 3.573g de Zirconia.

$$g_{Sal} = 3,573g_{ZrO_2} \cdot \frac{1mol_{ZrO_2}}{123,22g_{ZrO_2}} \cdot \frac{1mol_{Zr}}{1mol_{ZrO_2}} \cdot \frac{1mol_{Sal}}{1mol_{Zr}} \cdot \frac{387,97g_{sal}}{1mol_{sal}} = 11,24g_{Sal}$$

6. Dilución 30% w del complejo Isopropanol-Isopropóxido de Circonio (IV) en etanol.

Partiendo de 1,74 g del complejo Isopropanol-Isopropóxido de Circonio (IV).

Determinando volumen de etanol para un gramo de complejo.

Asumiendo un (1) gramo del complejo se tiene que:

$$1g_{sal} \rightarrow 30\% \left(\frac{g_{sal}}{g_{totales}} \right) \Rightarrow g_{e\text{tan}ol} = 2,333g_{e\text{tan}ol}$$

$$g_{e\text{tan}ol} \leftarrow 70\% \left(\frac{g_{e\text{tan}ol}}{g_{totales}} \right)$$

$$V_{e\text{tan}ol} = 2,333g_{e\text{tan}ol} \cdot \frac{1mL_{e\text{tan}ol}}{0,810g_{e\text{tan}ol}} = 2,880mL_{e\text{tan}ol}$$

Determinando gramos de etanol para cinco mililitros de etanol.

$$2,333g_{e\text{tan}ol} \rightarrow 2,880mL_{e\text{tan}ol} \Rightarrow g_{e\text{tan}ol} = 4,050g_{e\text{tan}ol}$$

$$g_{e\text{tan}ol} \leftarrow 5mL_{e\text{tan}ol}$$

Determinando gramos de complejo necesarios para diluirlos en cinco mililitros de etanol.

$$4,050g_{e\text{tan}ol} \rightarrow 70\% \left(\frac{g_{e\text{tan}ol}}{g_{totales}} \right) \Rightarrow g_{sal} = 1,736g_{sal}$$

$$g_{sal} \leftarrow 30\% \left(\frac{g_{sal}}{g_{totales}} \right)$$